



**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**

---

**Campus Guanajuato**

**División De Ciencias Naturales y Exactas**

**“COLORANTES ORGÁNICOS COMO  
ORGANOCATALIZADORES DE  
HOMOPOLIMERIZACIÓN Y  
COPOLIMERIZACIÓN”**

**TESIS**

Que para obtener el título de:

**QUÍMICO**

Presenta:

**JOSE GERARDO MASSAT RUIZ**

Director: Dr. JOSÉ EDUARDO BÁEZ GARCÍA

Codirector: Dr. GERARDO GONZÁLEZ GARCÍA

GUANAJUATO, GTO., FEBRERO DE 2023

**Jurado asignado:**

---

Dr. José Oscar Carlos Jiménez Halla  
Presidente  
Departamento de Química, Universidad de  
Guanajuato (UG)

---

Dr. Crispín Silvano Cristóbal Gasga  
Secretario  
Departamento de Química, Universidad de  
Guanajuato (UG)

---

Dr. Aurelio Ramírez Hernández  
Vocal  
Universidad del Papaloapan (UNPA)

---

Dr. Cesar Rogelio Solorio Alvarado  
Suplente  
Departamento de Química, Universidad de  
Guanajuato (UG)

El presente trabajo de Tesis de Licenciatura se realizó en el Laboratorio de Macromoléculas y Recursos Renovables de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato bajo la dirección del Doctor José Eduardo Báez García y con el apoyo imprescindible de una beca-tesis de Licenciatura otorgada por el Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología, (CONACYT), proyecto CB-2016-284893.

*“Se parecen mucho, sí, las obras  
de la fuerza a las de la paciencia.”*

*Benito Pérez Galdós – Marianela*



## **Dedicatorias**

Este trabajo se lo dedico ante todo a mis padres, Sara Ruiz Mares y Luis Gerardo Massat Vidal, con todo mi amor. Han confiado en mí y me han ayudado en todo; sin su amor, esfuerzo y apoyo no podría encontrarme aquí.

A Laura Cecilia y Sara Elisa, mis hermanas, quienes siempre han estado a mi lado y me inspiran día con día.

A Ana María Mares Mendoza, mi abuelita, quien me ha motivado a seguir adelante a lo largo de mi carrera universitaria.

A Dana Carolina Yanes Quintana, una gran amiga y un soporte imprescindible en mi vida, le agradezco al destino habernos presentado.

*“Adelante, siempre adelante”*

Benito Pérez Galdós – Marianela

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer:

Al Dr. José Eduardo Báez García, por creer en mí y darme su confianza y amistad.

A la Universidad de Guanajuato, mi casa de estudios.

A mi familia.

A mis amigos y compañeros de carrera, Adrián, Atziri, Fátima, Jairo.

A mis amigos, Brígida, Eilen, Ibee, Lisset, Lizzeth.

A mis profesores, de quienes he aprendido y quienes me han ayudado durante mis estudios.

Al CIMAV sede Monterrey por su invaluable contribución en la obtención de los análisis de GPC.

**G R A C I A S**

## **Justificación**

No se ha reportado el uso de colorantes como el Ácido Carmínico, el Índigo o la Curcumina en la organocatálisis para la síntesis de poliésteres.

## Resumen

En esta tesis se aborda la idea de usar tres compuestos orgánicos, Ácido Carmínico, Índigo y Curcumina (usados históricamente como colorantes) como organocatalizadores en reacciones de polimerización y copolimerización.

El trabajo se divide en cinco partes, a) la homopolimerización de  $\epsilon$ -Caprolactona (CL) y L-Lactida (LLA) usando tres colorantes orgánicos como organocatalizadores en presencia o ausencia de iniciadores tipo alcohol y diol, b) la copolimerización de la  $\epsilon$ -Caprolactona con L-Lactida en distintas proporciones molares, c) el análisis y caracterización de los polímeros y copolímeros obtenidos mediante técnicas de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Cromatografía por Permeación en Gel (GPC); d) un estudio de posibles cocatalizadores que potencien la actividad de los organocatalizadores usados y e) un estudio cinético de las reacciones de polimerización.

## Abstract

In this thesis the topic was about the use of three organic compounds, Carminic Acid, Indigo, and Curcumin (historically used as dyes) as organocatalysts in polymerization and copolymerization reactions.

The content of this thesis illustrates five parts, a) the polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone (CL) and L-Lactide (LLA) using three organic dyes as organocatalysts in the presence or absence of alcohol and diol initiators, b) the copolymerization of CL with LLA in different molar proportions; c) analysis, and characterization of the polymers and copolymers obtained through techniques such as Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Differential Scanning Calorimetry (DSC); complementary d) a study about possible cocatalysts that may potentiate the organocatalysts used; e) and a study about the kinetics of the polymerization reaction.

## **Hipótesis**

Los grupos funcionales presentes en los colorantes Ácido Carmínico, Índigo y Curcumina pueden interaccionar con un monómero y organocatalizar la polimerización por apertura de anillo (ROP) de lactonas.

## **Objetivo General**

Corroborar o refutar la hipótesis planteada, utilizando el Ácido Carmínico, Índigo y Curcumina.

## **Objetivos Particulares:**

- 1) Utilizar cada uno de los tres colorantes (Ácido Carmínico, Índigo y Curcumina) como organocatalizadores en la polimerización por apertura de anillo de la CL y LLA en masa y en presencia o ausencia de un iniciador.
- 2) Encontrar los mejores parámetros de reacción para obtener una mayor conversión.
- 3) Realizar la copolimerización entre la  $\epsilon$ -Caprolactona (CL) y la L-Lactida (LLA) utilizando el mejor de los organocatalizadores.
- 4) Caracterizar los diferentes productos obtenidos mediante el uso de técnicas analíticas que permitan evidenciar la naturaleza química de los productos, microestructura y propiedades físicas.

## Índice

Contenido	Página
Justificación	<i>iii</i>
Resumen	<i>iv</i>
Abstract	<i>v</i>
Hipótesis	<i>vi</i>
Objetivo General	<i>vii</i>
Objetivos Particulares	<i>vii</i>
Índice	<i>viii</i>
Índice de Esquemas	<i>xii</i>
Índice de Figuras	<i>xiv</i>
Índice de Tablas	<i>xviii</i>
Capítulo 1	
Introducción	1
1.1	
Polímeros	2
1.1.1	
Clasificación de los Polímeros	3
1.2	
Poliésteres	4
1.2.1	
Historia de los Poliésteres	5
1.2.2	
Tipos de Poliésteres	5
1.2.2.1	
Poliésteres Termoplásticos	6
1.2.2.2	
Poliésteres Aromáticos Lineales	6
1.2.2.3	
Elastómeros	6
1.2.2.4	
Poliéster de Cristal Líquido	6



Contenido	Página
1.2.2.5 Plásticos de Ingeniería	7
1.2.2.6 Poliésteres Alifáticos	7
1.2.2.7 Poliésteres Insaturados	7
1.3 Productos Naturales	8
1.3.1 Tipos de Productos Naturales	8
1.4 Colorantes	9
1.4.1 Pigmentos	10
1.4.1.1 Historia de los Pigmentos	12
Capítulo 2 Antecedentes	22
2.1 Ácido Carmínico	23
2.1.1 Usos del Ácido Carmínico	25
2.1.2 Síntesis del Ácido Carmínico	26
2.2 Índigo	27
2.2.1 Usos del Índigo	28
2.2.2 Síntesis del Índigo	30
2.3 Curcumina	31
2.3.1 Usos de la Curcumina	33
2.3.2 Síntesis de la Curcumina	34
2.4 $\epsilon$ -Caprolactona	35
2.4.1 Usos de la $\epsilon$ -Caprolactona	35
2.4.2 Síntesis de la $\epsilon$ -Caprolactona	35

Contenido	Página	
2.5	L-Lactida	36
2.5.1	Usos de la L-Lactida	36
2.5.2	Síntesis de la L-Lactida	37
2.6	Organocatálisis	38
2.6.1	Organocatálisis Ácida	40
2.6.2	Organocatálisis Básica	40
2.7	Cocatalizadores	41
Capítulo 3	Sección Experimental	49
3.1	Diseño Experimental	50
3.2	Reactivos Utilizados	51
3.3	Síntesis de Policaprolactona (PCL)	51
3.4	Síntesis de Polilactida (PLLA)	52
3.5	Síntesis de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida)	54
3.6	Análisis y Caracterización	54
3.6.1	Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	54
3.6.2	Caracterización por Espectrofotometría Infrarroja (FTIR)	55
3.6.3	Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	55
3.6.4	Micrografías en Luz Polarizada	55
3.7	Estudio Cinético	55
3.8	Estudio de Posibles Cocatalizadores	55
3.9	Caracterización de los Organocatalizadores	56

Contenido	Página
3.10	Análisis por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) 56
Capítulo 4	Resultados y Discusión 58
4.1	Síntesis de Policaprolactona (PCL) 59
4.1.1	Síntesis y Caracterización de PCL Organocatalizada por Ácido Carmínico 60
4.1.2	Síntesis y Caracterización de PCL Organocatalizada por Índigo 65
4.1.3	Síntesis y Caracterización de PCL Organocatalizada por Curcumina 70
4.2	Síntesis de Poli-L-Lactida (PLLA) 74
4.2.1	Síntesis y Caracterización de PLLA Organocatalizada por Ácido Carmínico 75
4.2.2	Síntesis y Caracterización de PLLA Organocatalizada por Índigo 79
4.2.3	Síntesis y Caracterización de PLLA Organocatalizada por Curcumina 82
4.3	Síntesis de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-co-L-Lactida) 89
4.4	Estudio Cinético 94
4.5	Estudio de Posibles Cocatalizadores 97
4.6	Caracterización de los Organocatalizadores 100
4.7	Micrografías en Luz Polarizada 101
4.8	Cromatografía por permeación de gel (GPC) 111
Capítulo 5	Conclusiones 114
Capítulo 6	Perspectivas 118
Anexos	<i>I</i>

## Índice de Esquemas

Esquema	Descripción	Página
1.1	Estructuras de diversos polímeros.	2
1.2	Homopolímeros y copolímeros de $\epsilon$ -Caprolactona y L-Lactida.	2
1.3	Estructura simplificada de un poliéster.	4
1.4	Estructura del Nylon 66.	5
1.5	Reacción de la polimerización de CL a PCL.	7
1.6	Estructura del Ácido Carmínico, compuesto obtenido de la Grana Cochinilla.	13
1.7	Estructura del pigmento Carmín.	14
1.8	Estructura del Índigo y Púrpura de Tiro.	15
1.9	Estructura de la Curcumina.	15
2.1	Estructura del Ácido Carmínico.	23
2.2	Biosíntesis del Ácido Carmínico en <i>Dactylopius coccus</i> .	26
2.3	Estructura del Índigo.	27
2.4	Reacción de oxidación y reducción de Índigo y Leucoíndigo.	28
2.5	Estructura del Carmín de Índigo.	29
2.6	Obtención de Índigo usando <i>Indigofera tinctoria</i> .	30
2.7	Obtención de Índigo usando <i>Isatis tinctoria</i> .	30
2.8	Obtención del Índigo por síntesis de Baeyer-Drewson.	31
2.9	Molécula de Curcumina en equilibrio tautomérico.	32
2.10	Síntesis de la Curcumina en la <i>Curcuma longa</i> .	34
2.11	Síntesis de la $\epsilon$ -Caprolactona mediante la oxidación Baeyer-Villiger.	36
2.12	Síntesis de la $\epsilon$ -Caprolactona utilizando Ciclohexanona y Benzofenona.	36
2.13	Estructura del Ácido Poliláctico o Polilactida.	37

Esquema	Descripción	Página
2.14	Obtención de los 3 estereoisómeros de Lactida.	37
3.1	Reacción general de la ROP de $\epsilon$ -Caprolactona.	52
3.2	Reacción general de la ROP de L-Lactida.	53
3.3	Reacción general de la síntesis de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida).	54
4.1	Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Ácido Carmínico.	64
4.2	Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Índigo.	69
4.3	Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Curcumina.	73
4.4	Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la L-Lactida organocatalizada por Ácido Carmínico.	78
4.5	Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la L-Lactida organocatalizada por Índigo.	82
4.6	Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la L-Lactida organocatalizada por Curcumina.	85
4.7	Grupos alcohol presentes en el Ácido Carmínico.	97
4.8	Presunta estructura de un bisquelato de Índigo y Cobre.	100

## Índice de Figuras

Figura	Descripción	Página
1.1	Línea del tiempo de algunos pigmentos utilizados a lo largo de la historia.	12
2.1	Grana Cochinilla en ilustración, penca de nopal, detalle y molida.	24
2.2	Planta del género <i>Indigofera</i> .	28
2.3	Rizoma de la Cúrcuma y Cúrcuma pulverizada.	32
2.4	Ciclo catalítico de ácidos de Brønsted y Lewis.	40
2.5	Ciclo catalítico de bases de Brønsted y Lewis.	41
3.1	Representación gráfica del diseño experimental.	50
3.2	Aspecto físico de los organocatalizadores utilizados: Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, Ácido Carmínico Nocheztlicalli, Grana Cochinilla pulverizada, Índigo Sigma-Aldrich, Índigo Nocheztlicalli y Curcumina	56
3.3	Aspecto físico de los cocatalizadores utilizados: Acetato de Cobre (II) y Acetato de Plata	57
4.1	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de PCLOH organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.	61
4.2	Espectro Infrarrojo de PCLCOOH organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.	62
4.3	Termograma de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.	63
4.4	Espectro RMN $^1\text{H}$ de PCLOH organocatalizada por Índigo Sigma-Aldrich.	66
4.5	Espectro Infrarrojo de PCLCOOH organocatalizada por Índigo Sigma-Aldrich.	67
4.6	Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PCL organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.	68
4.7	Espectro RMN $^1\text{H}$ de PCLOH organocatalizada por Curcumina.	71
4.8	Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PCL organocatalizadas por Curcumina.	72

Figura	Descripción	Página
4.9	Espectro RMN $^1\text{H}$ de PLLAOH organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.	76
4.10	Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.	77
4.11	Espectro RMN $^1\text{H}$ de PLLAOH organocatalizada por Índigo Sigma-Aldrich.	80
4.12	Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PLLA organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.	80
4.13	Espectro RMN $^1\text{H}$ de PLLAOH organocatalizada por Curcumina.	83
4.14	Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PCL organocatalizadas por Curcumina.	84
4.15	Comparación de espectros de RMN $^{13}\text{C}$ de PLLA en $\text{CDCl}_3$ en la bibliografía y PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico, Índigo y Curcumina.	87
4.16	Comparación de espectros de RMN $^1\text{H}$ en $\text{CDCl}_3$ de L-Lactida y PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico, Índigo y Curcumina.	88
4.17	Espectro RMN $^1\text{H}$ de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida) organocatalizada por Ácido Carmínico Nocheztlicalli.	90
4.18	Espectro RMN $^1\text{H}$ de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida) organocatalizada por Índigo Sigma-Aldrich.	90
4.19	Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida) organocatalizadas por Ácido Carmínico Nocheztlicalli.	92
4.20	Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida) organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.	93
4.21	Gráfica del estudio cinético de la ROP de PCL organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldich con 1-heptanol como iniciador, medida mediante RMN $^1\text{H}$ durante 4 horas de reacción a $150^\circ\text{C}$ y 100 rpm.	95
4.22	Gráfica del estudio cinético de la ROP de PCL organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldich con 1-heptanol como iniciador, medida mediante RMN $^1\text{H}$ durante 1 hora de reacción a $150^\circ\text{C}$ y 100 rpm.	96

Figura	Descripción	Página
4.23	Disoluciones en $\text{CDCl}_3$ de las primeras ocho alícuotas en la cinética de la reacción de ROP de PCL durante 1 hora de reacción.	96
4.24	Micrografías en luz polarizada de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.	101
4.25	Micrografías en luz polarizada de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico Nocheztlicalli y Grana Cochinilla seca triturada.	102
4.26	Micrografías en luz polarizada de PCL organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.	103
4.27	Micrografía en luz polarizada de PCL organocatalizada por Índigo Nocheztlicalli.	104
4.28	Micrografías en luz polarizada de PCL organocatalizadas por Curcumina.	105
4.29	Micrografías en luz polarizada de PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.	106
4.30	Micrografías en luz polarizada de PLLA organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.	107
4.31	Micrografías en luz polarizada de PLLA organocatalizadas por Curcumina.	108
4.32	Micrografías en luz polarizada de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida) organocatalizadas por Ácido Carmínico Nocheztlicalli.	109
4.33	Micrografías en luz polarizada de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida) organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.	110



## Índice de Tablas

Tabla	Contenido	Página
1.1	Clasificación de los polímeros.	3
1.2	Clasificación de los poliésteres.	5
1.3	Clasificación de algunas biomoléculas.	9
1.4	Clasificación de algunos colorantes naturales.	10
1.5	Clasificación de algunos pigmentos.	11
2.1	Colores observados en el Ácido Carmínico asociado con diferentes metales.	25
2.2	Organocatálisis de monómeros tipo ésteres cíclicos descrita en la literatura, sus condiciones de reacción y resultados.	39
2.3	Riesgos de algunos organocatalizadores encontrados en la literatura.	39
3.1	Propiedades físicas de los reactivos utilizados.	51
3.2	Porcentaje de catalizadores y cocatalizadores en las reacciones realizadas.	57
4.1	Comparación de la síntesis de PCL organocatalizadas por colorantes bajo las mismas condiciones.	59
4.2	Síntesis de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico.	60
4.3	Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.	63
4.4	Síntesis de PCL organocatalizadas por Índigo.	65
4.5	Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PCL organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.	68
4.6	Síntesis de PCL organocatalizadas por Curcumina.	70
4.7	Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PCL organocatalizadas por Curcumina.	72
4.8	Síntesis de PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico.	75
4.9	Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.	77

Tabla	Contenido	Página
4.10	Síntesis de PLLA organocatalizadas por Índigo.	79
4.11	Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PLLA organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.	81
4.12	Síntesis de PLLA organocatalizadas por Curcumina.	82
4.13	Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PLLA organocatalizadas por Curcumina.	84
4.14	Síntesis de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida) organocatalizadas por colorantes.	89
4.15	Resultados de los termogramas de DSC de 5 muestras de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida) organocatalizadas por Ácido Carmínico Nocheztlicalli.	92
4.16	Resultados de los termogramas de DSC de 5 muestras de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona- <i>co</i> -L-Lactida) organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.	93
4.17	Síntesis de PCL organocatalizadas por Índigo con Cocatalizadores.	98
4.18	Síntesis de PCL organocatalizadas por Curcumina con Cocatalizadores.	99
4.19	Comparación de la síntesis de PCL organocatalizadas por colorantes bajo las mismas condiciones en ausencia y presencia de cocatalizadores.	99
4.20	Resultado del análisis de GPC de muestras de PCL y PLLA.	111

*“La realidad es aquello que, aun cuando uno deja de creer en ello,  
no desaparece.”*

Philip K. Dick

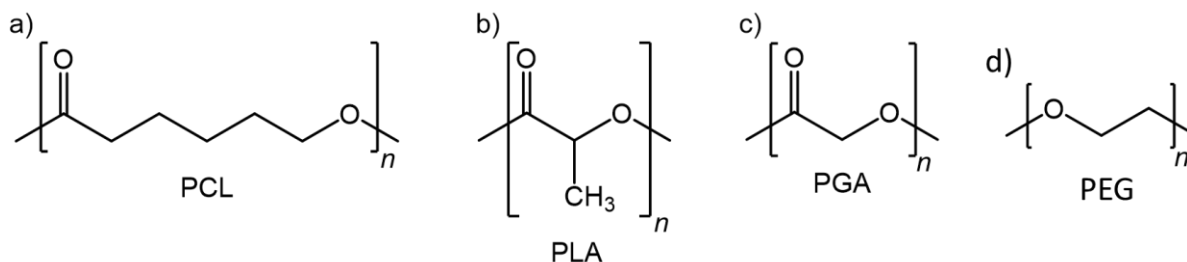
---

# Capítulo 1

# Introducción

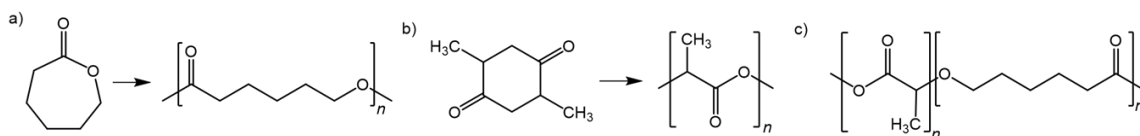
## 1.1 Polímeros

Los polímeros son moléculas de gran extensión compuestas por unidades repetitivas de moléculas más pequeñas (llamadas monómeros) [1], se nombran del griego *polys* y *meros*, “muchas” y “partes” o “segmentos”.



**Esquema 1.1.** Estructuras de diversos polímeros, a) Policaprolactona (PCL), b) Polilactida (PLA), c) Poliglicolato (PGA), d) Polietilenglicol (PEG).

Un polímero está estructuralmente relacionado al monómero que lo compone, sin embargo, un polímero puede estar compuesto de uno o más monómeros.



**Esquema 1.2.** Homopolímeros y copolímeros de  $\epsilon$ -Caprolactona y L-Lactida a)  $\epsilon$ -Caprolactona y Policaprolactona, b) L-Lactida y Polilactida, c) Copolímero de  $\epsilon$ -Caprolactona y L-Lactida.

No todos los polímeros son sintéticos, también se pueden encontrar en la naturaleza, como por ejemplo los polisacáridos, compuestos por múltiples unidades de azúcares, las proteínas, compuestas por aminoácidos, así como los péptidos. Los primeros polímeros sintetizados utilizaban

polímeros naturales como materia prima o reactivo (como el caucho), a este tipo de polímeros se les conoce como semisintéticos. El primer polímero 100% sintético fue sintetizado por Leo Baekeland a partir del Fenol y el Formaldehído, llamado Bakelita.

### 1.1.1 Clasificación de los Polímeros

**Tabla 1.1.** Clasificación de los polímeros [2, 3].

Clasificación	Grupos
Por su extensión	Oligómeros Polímeros
Por la cantidad de monómeros	Homopolímeros Copolímeros
Por su comportamiento al calentarse	Elastómeros Termoestables Termoplásticos
Por su estructura	Lineales Ramificados
Por su origen	Naturales Semisintéticos Sintéticos

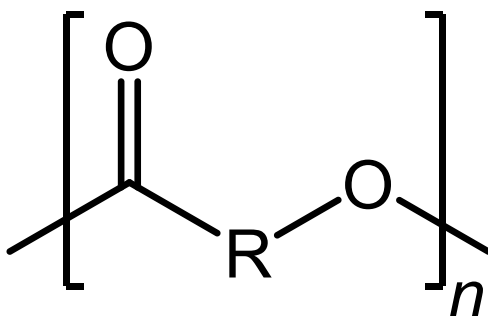
Asimismo, las maneras de sintetizar un polímero se clasifican de acuerdo con su mecanismo de reacción [4, 5]

- Polimerización por radicales libres
- Polimerización aniónica
- **Polimerización por apertura de anillo (ROP)**
- Polimerización por coordinación

- Polimerización por etapas
- Polimerización por condensación
- Polimerización por adición

## 1.2 Poliésteres

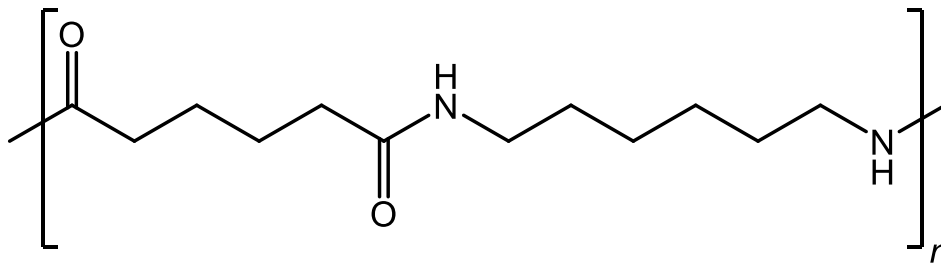
Los poliésteres son polímeros que contienen un grupo éster (COO) en su unidad repetitiva, son obtenidos principalmente por la vía de polimerización por condensación. Son derivados principalmente de dioles y ácidos dicarboxílicos [6].



**Esquema 1.3.** Estructura simplificada de un poliéster.

### 1.2.1 Historia de los Poliésteres

En la década de 1920 Wallace Hume Carothers estudiaba la química entre alcoholes y Ácidos Carboxílicos, los cuales, al reaccionar, creaban fibras. Sin embargo en DuPont descubrió las poliamidas, sintetizando el Nylon, la primera fibra sintética, llamada también Nylon 66, en 1935, por lo que su estudio en poliésteres quedó incompleto.



**Esquema 1.4.** Estructura del Nylon 66.

En 1939 químicos ingleses en Calico Printers Association comenzaron a experimentar, basados en los estudios de DuPont, utilizando Ácido Tereftálico y Etilenglicol, logrando sintetizar el Tereftalato de Polietileno, conocido comúnmente como PET [7, 8].

### 1.2.2 Tipos de Poliésteres

**Tabla 1.2.** Clasificación de poliésteres [8].

Clasificación	Grupos
Poliésteres Termoplásticos	Poliésteres aromáticos lineales Elastómeros Poliéster de cristal líquido Plásticos de ingeniería <b>Poliésteres alifáticos</b>
Poliésteres Insaturados	

### **1.2.2.1 Poliésteres Termoplásticos**

Los poliésteres termoplásticos son solubles y se pueden deformar al ser calentados o al ejercerles presión [2].

### **1.2.2.2 Poliésteres Aromáticos Lineales**

Descritos como poliésteres aromáticos altamente cristalinos, en los que muchos de los enlaces de éster (-CO-O-R-) están unidos directamente a anillos aromáticos (Yang, 2016) [9]. Este tipo de poliésteres son uno de los polímeros más usados, encontrados como películas y fibras. Dentro de este grupo se encuentra el Tereftalato de Polietileno, anteriormente mencionado [10].

### **1.2.2.3 Elastómeros**

Estos poliésteres son copolímeros conformados por una parte dura y una parte blanda, por ejemplo una cadena aromática y una cadena alifática, respectivamente [11]. Las cadenas cristalinas aportan al material resistencia al calor, mientras que las cadenas blandas aportan elasticidad [2].

### **1.2.2.4 Poliéster de Cristal Líquido**

Definidos como macromoléculas que muestran un estado líquido anisotrópico con un orden intermedio entre el de los sólidos tridimensionales y el de los líquidos isotrópicos. Su capacidad para formar mesofases surge de las consideraciones de empaquetamiento de sus grupos rígidos al rellenar el espacio (del Campo, 2002) [12].

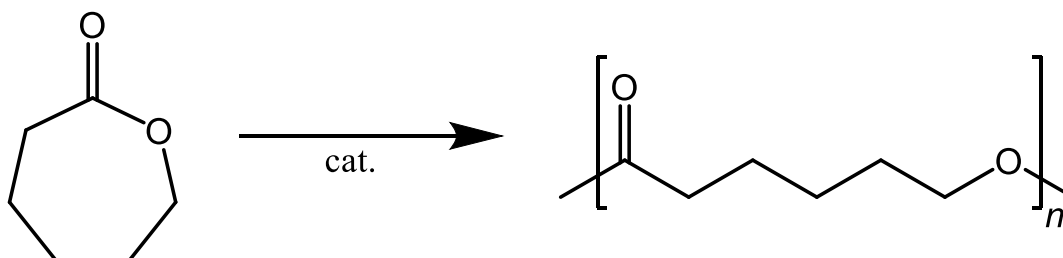


### 1.2.2.5 Plásticos de Ingeniería

Los plásticos de ingeniería son una clase de polímeros usados por su alta resistencia a condiciones extremas, poco solubles en temperaturas menores a los 200°C, algunos ejemplares son termoestables, ralentizadores de flama y no inflamables [13, 14].

### 1.2.2.6 Poliésteres Alifáticos

Los poliésteres alifáticos pueden ser derivados de productos naturales o sintéticos, pueden obtenerse por medio de la polimerización por apertura de anillo (ROP) o policondensación, son ejemplos estrella de polímeros biodegradables, como su nombre lo indica, están compuestos por grandes cadenas de carbono. Ejemplo de estos son la Policaprolactona (PCL), Polivalerolactona (PVL), Poliglicolato (PGA) y Polilactida (PLA) [15, 16].



**Esquema 1.5.** Reacción de la polimerización de CL a PCL.

### 1.2.2.7 Poliésteres Insaturados

Este tipo de poliésteres pueden ser usados para fabricar resinas termoestables y de alta densidad, sintetizados a partir de ácidos grasos insaturados [17, 18].

### **1.3 Productos Naturales**

La definición de producto natural es toda molécula, sustancia o compuesto químico sintetizado dentro de un organismo vivo [19].

#### **1.3.1 Tipos de Productos Naturales**

Los dos principales grupos de biomoléculas son biomoléculas orgánicas e inorgánicas. Las biomoléculas inorgánicas son todas aquellas moléculas que se encuentran dentro de un organismo vivo, pero que son características de la materia inerte; mientras que las biomoléculas orgánicas son moléculas basadas en el carbono.

**Tabla 1.3.** Clasificación de algunas biomoléculas [20, 21].

Clasificación	Grupos	Subgrupos		
Inorgánicas	Agua			
	Sales minerales			
	Glúcidos	Monosacáridos		
		Disacáridos		
		Oligosacáridos		
		Polisacáridos		
	Lípidos	Saponificables	Ácidos grasos	
Insaponificables		Terpenos	Terpenoides	
		Esteroides		
Orgánicas	Aminoácidos			
	Péptidos	Oligopéptidos		
		Polipéptidos		
	Proteínas	Fibrosas		
		Globulares		
		Mixtas		
	Nucleótidos	Polinucleótidos		
	Vitaminas			
	Pirimidinas			
	Purinas			
Alcaloides	No heterocíclicos			
	Heterocíclicos			
Enzimas				
Colorantes				

## 1.4 Colorantes

Para que una sustancia pueda llamarse colorante debe de cumplir con dos condiciones: Debe poseer color y debe poder transferir color al medio donde es aplicado [22]. Un colorante natural es aquel que es sintetizado por un organismo vivo y se almacena en las células de este. Los colorantes pueden clasificarse como pigmentos o tinturas dependiendo de su estado de agregación y su solubilidad [23].

**Tabla 1.4.** Clasificación de algunos colorantes naturales [24].

<b>Grupo</b>	<b>Subgrupo</b>	<b>Color</b>
Flavonoides	Flavonol	Amarillo
	Flavonona	Crema Amarillo
	Calcona	Rojo y Amarillo
	Antociana	Rojo y Violeta
Carotenoides	Caroteno	Anaranjado
	Xantofila	Amarillo
Quinona	Antraquinona	Rojo
	Naftaquinona	Violeta
Derivados del Indol		Azul
Derivados de Delfinidina		Azul
Derivados de Dihidropilano		Rojo y Violeta
Betaleína		Rojo
Xantonas		Amarillo
Tanino-Pirogallo y Catecol		Café
Clorofila		Verde
Terpenos		

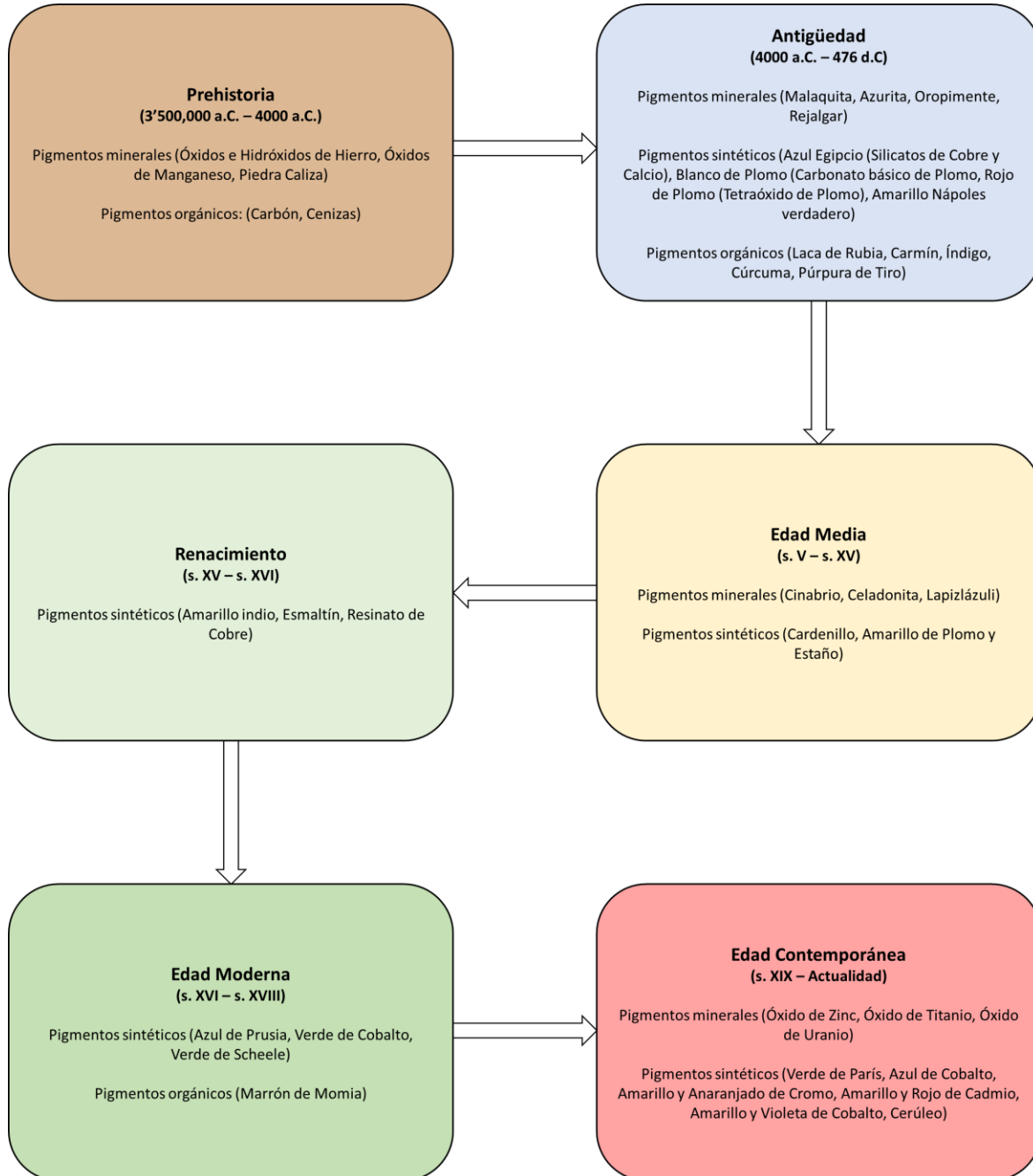
### 1.4.1 Pigmentos

Un pigmento es una sustancia que confiere color, pero que a diferencia de un tinte o tintura, es poco soluble en el vehículo en el que se encuentra (por lo que siempre está en suspensión), así mismo, no se adhieren al sustrato donde se aplican, por lo que necesitan de un aditivo que los mantenga en su lugar, como un polímero [25, 26].

**Tabla 1.5.** Clasificación de algunos pigmentos [27].

Clasificación	Grupos
Pigmentos Inorgánicos	Pigmentos de Carbono
	Pigmentos de laca
Pigmentos Orgánicos	No iónicos
	Pigmentos azoicos
	Pigmentos policíclicos
	Pigmentos de Antraquinona

### 1.4.1.1 Historia de los pigmentos



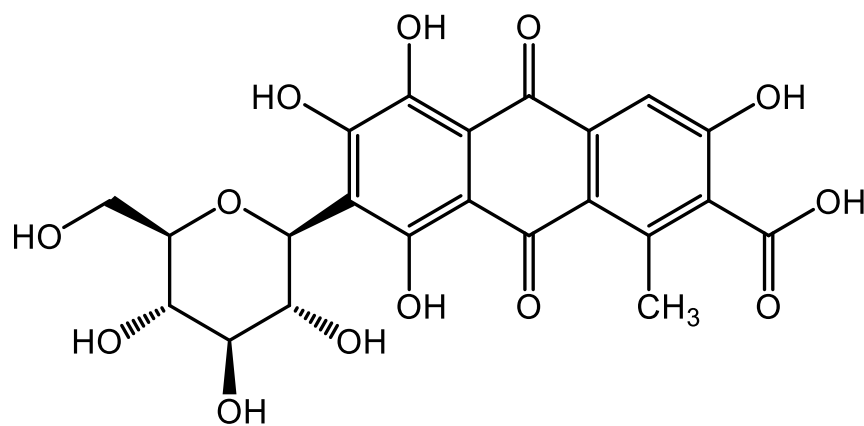
**Figura 1.1.** Línea del tiempo de algunos pigmentos utilizados a lo largo de la historia [28-44].

Los primeros pigmentos utilizados se encontraban en la naturaleza, como óxidos, hidróxidos y carbonatos minerales, así como carbón y cenizas, por lo que la pequeña gama de colores consistía en colores cálidos, negros y blancos.

La aparición de nuevos colores como el azul o el verde se remonta a los egipcios, siendo el primer pigmento sintético el azul egipcio [45], una mezcla de silicatos de Cobre y Calcio; la evidencia más antigua de este pigmento se encuentra en un recipiente que data del año 3250 a.C. aproximadamente; este pigmento reemplazó al uso de la azurita. La primera aparición literaria del azul egipcio data del año 1 a.C., mencionadopor Marcus Vitruvius Pollio [46].

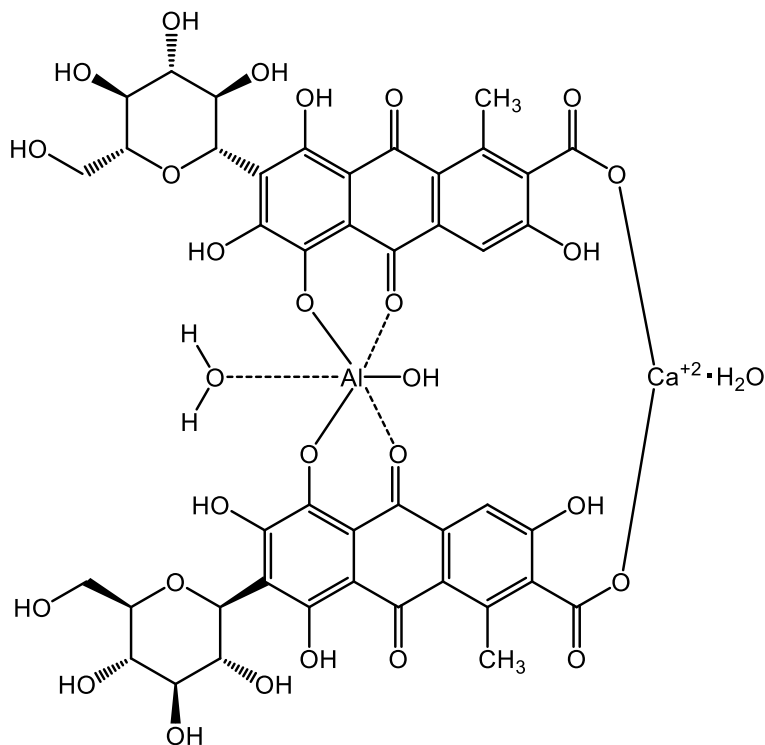
La malaquita es quizás el primer pigmento verde, su nombre proviene del griego *malache*, "malva", es un mineral de Cobre del grupo de los carbonatos, es sensible a los ácidos, se puede encontrar en algunas tumbas egipcias.

El carmín es un colorante rojo intenso, se obtiene de la reacción entre un compuesto (Ácido Carmínico) producido por la hembra de la Grana Cochinilla, *Dactylopius coccus* [47], y compuestos de Aluminio y Calcio [48]; estos insectos se han utilizado para la obtención del carmín desde el s. X en lo que hoy es México.



**Esquema 1.6.** Estructura del Ácido Carmínico, compuesto obtenido de la Grana Cochinilla.

El colorante se obtiene al hacer reaccionar el Ácido Carmínico con compuestos de Aluminio y Calcio.

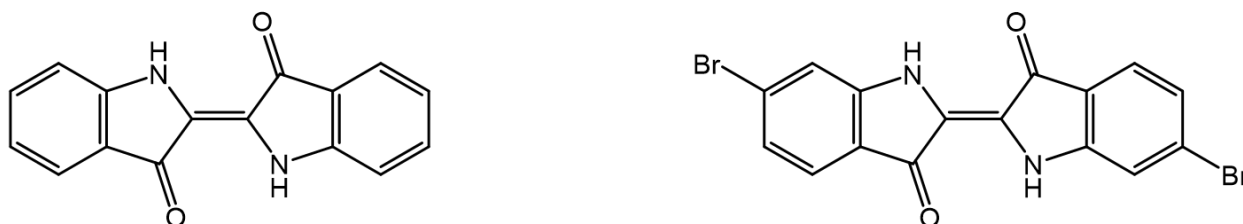


**Esquema 1.7.** Estructura del pigmento Carmín [48].

El Índigo, como los demás colorantes azules y morados fue un producto altamente apreciado y valuado en tiempos antiguos, llamado *Indikon* por los griegos, “un producto de la India”. Se usó en la antigüedad en diferentes lugares del mundo, como Egipto, Mesopotamia, Japón, China, el sureste asiático y Grecia, con evidencias de su uso tan antiguas como mediados del tercer milenio antes de Cristo en telas que envuelven momias; aunque en el continente americano existen evidencias de su uso en Perú con 6 mil años de antigüedad [49]. Una de las primeras fuentes para la obtención del Índigo fue la Hierba Pastel, *Isatis tinctoria*, de la cual se obtiene una baja concentración de Índigo. Sin embargo, su uso fue sustituido por plantas del género *Indigofera*.

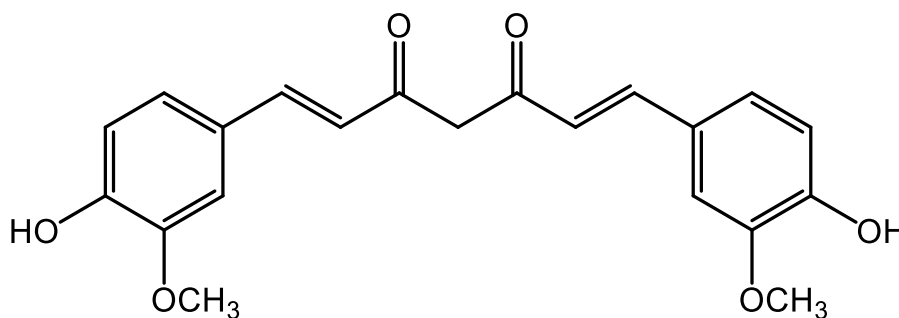


A mediados del segundo milenio antes de Cristo, los fenicios descubrieron que ciertas especies de caracoles del mediterráneo producían secreciones de las que se podía obtener un colorante morado, sin embargo eran necesarios demasiados caracoles para poder teñir una sola pieza de tela, por lo que su valor era elevado. A este colorante se le conoce como Púrpura de Tiro, su fórmula química es muy cercana a la del Índigo, siendo 6,6'-dibromoíndigo [50, 51].



**Esquema 1.8.** Estructura del Índigo (Izq.) y Púrpura de Tiro (Der.).

La Curcumina es el principal colorante del rizoma de la Cúrcuma (*Curcuma longa*) de color amarillo intenso a anaranjado, el origen del uso de la Cúrcuma se remonta a la India antigua, hace aproximadamente 4 mil años; en textos antiguos se habla de su uso medicinal en el sur de Asia. Hoy en día se estudian las aplicaciones antiinflamatorias y anticancerígenas de la Curcumina [52].



**Esquema 1.9.** Estructura de la Curcumina.

**Referencias**

- [1] Carraher Jr., Charles E. (2017). *Introduction to Polymers*. (pp. 1-10) CRC Press
- [2] Cloutier, H. y Prud'homme, R. E. (1985). Rapid identification of thermoplastic polymers, *Journal of Chemical Education*, 62(9), Artículo 815. <https://doi.org/10.1021/ed062p815>
- [3] Jenkins, Aubrey D. y Loening, Kurt L. (1989). Nomenclature en Bevington, John C. y Allen, Geoffrey (Ed.). *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, (pp. 13-54). Pergamon <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00002-1>
- [4] Aragra, Najib y Dario C Castiglione. (2004) General procedures in chain-growth polymerization en Davis, F. J (Ed.). *Polymer Chemistry: A Practical Approach* (pp. 44-82). Oxford Academic <https://doi.org/10.1093/oso/9780198503095.001.0001>
- [5] Koltzenburg, Sebastian. Maskos, Michael y Nuyken, Oskar. (2017). *Polymer Chemistry* (1° ed.) Springer Berlin, Heidelberg. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-49279-6>
- [6] Gopala Krishnan, P. Santhana. y Kulkarni S. T. (2008). Polyester resins en Deopura, B. L., Alagirusamy R., Joshi, M. y Gupta B. (Ed.) *Polyesters and Polyamides* (Woodhead Publishing Series in Textiles) (pp. 1-11). Woodhead Publishing
- [7] Advameg, Inc. (s.f.) *How polyester is made*. <http://www.madehow.com/Volume-2/Polyester.html>
- [8] Jezek, G., (s.f.) *What is Polyester - History of Polyester*. <https://web.archive.org/web/20201114001215/http://www.whatispolyester.com/history.html>
- [9] Yan, Y. (2016). 2 - Developments in fibers for technical nonwovens en G. Kelly (Ed.), *Advances in Technical Nonwovens* (pp. 19-96). Woodhead Publishing.

- [10] Mexpolímeros. (s.f.). *¿Qué es el poliéster?* <https://www.mexpolimeros.com/qu%C3%A9%20es%20el%20poli%C3%A9ster.html>
- [11] Qiu, Y., Wu, D., Xie, W., Wang, Z. y Peng, S. (2018). Thermoplastic polyester elastomer composites containing two types of filler particles with different dimensions: Structure design and mechanical property control. *Composite Structures*, 197, 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.05.035>
- [12] del Campo, A., Ezquerra, T.A., Wilbert, G., Paßman, M. y Zentel, R. (2002). Molecular Dynamics of a Series of Nematic Polyesters. *Macromol. Chem. Phys.* 203 (14), 2089-2094 [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(200210\)203:14<2089::AID-MACP2089>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-3935(200210)203:14<2089::AID-MACP2089>3.0.CO;2-O)
- [13] Rosato, D. V., Rosato, D. V., y Rosato, M. V. (2004). PLASTIC PROPERTY, *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, (pp. 40-129). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-185617431-2/50005-0>
- [14] Ensinger. (s.f.). *Engineering plastics*. <https://www.ensingerplastics.com/en/shapes/engineering-plastics>
- [15] Efthimiadou, K. Theodosiou, M. Toniolo, G. y Abu-Thabit, N.Y. (2018) 15 - Stimuli-responsive biopolymer nanocarriers for drug delivery applications en Abdel Salam Hamdy Makhlouf y Nedal Y. Abu-Thabit (Ed.), *Stimuli Responsive Polymeric Nanocarriers for Drug Delivery Applications*, Volume 1 (pp. 405-432). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101997-9.00019-9>
- [16] Huang, S. (1989). 21 – Biodegradation en Geoffrey Allen y John C. Bevington (Ed.), *Comprehensive Polymer Science and Supplements* (pp. 597-606). Pergamon <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096701-1.00201-9>

- [17] Rorrer, N., Dorgan, J., Vardon, D., Martinez, C., Yang, Y. y Beckham G. (2016) Renewable Unsaturated Polyesters from Muconic Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(12), 6867-6876. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01820>
- [18] Yu, Y., Liu, S. y Wei, Z. (2021). Biobased unsaturated polyesters containing trans-2-butene-1,4 -diol and various dicarboxylic acids Synthesis, characterization, and thermo-mechanical properties. *Reactive and Functional Polymers*, 169, Artículo 105091. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105091>
- [19] Natural Products Foundation (s.f.) *About Us*. [http://www.naturalproductsfoundation.org/index.php?src=gendocs&ref=about\\_us&category=About](http://www.naturalproductsfoundation.org/index.php?src=gendocs&ref=about_us&category=About)
- [20] Bhutani, S. P. (2019). *Chemistry of Biomolecules, Second Edition*. CRC Press.
- [21] Simpson, B. K. (2007) 19 - Pigments from by-products of seafood processing en Fereidoon Shahidi (Ed.), *Maximising the Value of Marine By-Products* (pp. 413-432). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9781845692087.2.413>
- [22] Marcano, D. (2018). *Introducción a la Química de los Colorantes*. (2ª ed.) Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales.
- [23] Roquero Caparrós, A. (1995). Colores y colorantes de América. *Anales del Museo de América*, (3), 145-160. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1012299>
- [24] Pérez López, O. A. (2001). *Cinética y Extracción de Colorantes Naturales para la Industria Textil* [Tesis profesional, Universidad de las Américas Puebla] Repositorio institucional de la Universidad de las Américas Puebla [http://catarina.udlap.mx/u\\_dl\\_a/tales/documentos/meiq/perez\\_l\\_oa/](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/meiq/perez_l_oa/)
- [25] GC Colors. (3 abril de 2013) *Pigmentos y colorantes, dos conceptos diferentes*. <http://www.gc-colors.es/novedades/pigmentos-y-colorantes-conceptos-diferentes/>

- [26] Quiminet. (**30 de agosto de 2012**) *¿En qué se diferencian los colorantes de los pigmentos?*  
<https://www.quiminet.com/articulos/en-que-se-diferencian-los-colorantes-de-los-pigmentos-2842121.htm>
- [27] Chakraborty, J. N. (**2010**) *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*. Woodhead Publishing India <https://www.sciencedirect.com/book/9781845697884/fundamentals-and-practices-in-colouration-of-textiles>
- [28] hoakley. (**8 de marzo de 2018**). *Pigment: Copper rust, Verdigris and Copper Resinate*.  
<https://eclecticlight.co/2018/03/08/pigment-copper-rust-verdigris-and-copper-resinate/>
- [29] Carr, D. S. (**2000**). Lead Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.  
[https://doi.org/10.1002/14356007.a15\\_249](https://doi.org/10.1002/14356007.a15_249)
- [30] Martin de Fonjaudran, C. y Acocella, A. (**2017**). Optical and theoretical investigation of Indian yellow (euxanthic acid and euxanthone). *Dyes and Pigments*, 144, 234-241.  
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.05.034>
- [31] Tate. (s.f.). *The changing properties of smalt over time*. <https://www.tate.org.uk/about-us/projects/changing-properties-smalt-over-time>
- [32] Ateliers Saint André. (s.f.). *Los pigmentos amarillos*. <http://www.atelier-st-andre.net/es/paginas/tecnica/colores/pages/jaunes.html>
- [33] ColourLex (s.f.). *Lead-Tin Yellow*. <https://colourlex.com/project/lead-tin-yellow/>
- [34] ColourLex (s.f.). *Verdigris*. <https://colourlex.com/project/verdigris/>
- [35] ColourLex (s.f.). *Zinc White*. <https://colourlex.com/project/zinc-white/>
- [36] ColourLex (s.f.). *Cobalt Blue*. <https://colourlex.com/project/cobalt-blue/>
- [37] ColourLex (s.f.). *Chrome Orange*. <https://colourlex.com/project/chrome-orange/>

- [38] ColourLex (s.f.). *Chrome Yellow*. <https://colourlex.com/project/chrome-yellow/>
- [39] ColourLex (s.f.). *Cadmium Yellow*. <https://colourlex.com/project/cadmium-yellow/>
- [40] ColourLex (s.f.). *Cadmium Red*. <https://colourlex.com/project/cadmium-red/>
- [41] ColourLex (s.f.). *Cobalt Yellow*. <https://colourlex.com/project/cobalt-yellow/>
- [42] ColourLex (s.f.). *Cobalt Violet*. <https://colourlex.com/project/cobalt-violet/>
- [43] ColourLex (s.f.). *Cerulean Blue*. <https://colourlex.com/project/cerulean-blue/>
- [44] McCouat, P. (2019). *The life and death of Mummy Brown*. Journal of Art in Society. Recuperado el 4 de noviembre de 2022 de <http://www.artinsociety.com/the-life-and-death-of-mummy-brown.html>
- [45] Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., y Siddall, R. (2004). *Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments* (1ª ed.). Routledge. <https://doi.org/10.4324/9780080473765>
- [46] Thayer, W. P. (29 de octubre de 2022). *Marcus Vitruvius Pollio: de Architectura, Book VII*. Bill Thayer's Web Site. Recuperado el 5 de noviembre de 2022 de [https://penelope.uchicago.edu/Thayer/L/Roman/Texts/Vitruvius/7\\*.html](https://penelope.uchicago.edu/Thayer/L/Roman/Texts/Vitruvius/7*.html)
- [47] Rodríguez, L. y Niemeyer, H. (2000). Evidencias indirectas sobre el origen de la Cochinilla, *Dactylopius coccus* (Hemiptera: Dactylopiidae). *Revista Chilena de Entomología*, 27, 85-89. <https://hdl.handle.net/20.500.14001/56617>
- [48] Mamani Martínez, G. Y. y Humani Zuñiga, I. E. (2015). *Evaluación comparativa de los métodos Thorpe y francés para la obtención de Carmín a partir de la cochinilla (Dactylopius coccus costa) en el distrito de la joya* [Tesis profesional, Universidad Nacional de San Agustín]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional de San Agustín <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/226>

- [49] Yin, S. (**16 de septiembre de 2016**). *People Have Been Dyeing Fabric Indigo Blue for 6,000 Years*. The New York Times. <https://www.nytimes.com/2016/09/17/science/people-have-been-dying-fabric-indigo-blue-for-6000-years.html>
- [50] Głowacki, E.D., Voss, G., Leonat, L., Irimia-Vladu, M., Bauer, S. y Sariciftci, N.S. (**2012**). Indigo and Tyrian Purple – From Ancient Natural Dyes to Modern Organic Semiconductors. *Isr. J. Chem.*, 52, 540-551. <https://doi.org/10.1002/ijch.201100130>
- [51] Dinçalp, H., Saltan, G. M., Zafer, C. y Kıymaz, D. (**2018**). Bromo-substituted cibalackrot backbone, a versatile donor or acceptor main core for organic optoelectronic devices. *Journal of Molecular Structure*, 1173, 512-520. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.009>
- [52] Gupta, S. C., Prasad, S., Kim, J. H., Patchva, S., Webb, L. J., Priyadarsini, I. K. y Aggarwal, B. B. (**2011**). Multitargeting by curcumin as revealed by molecular interaction studies. *Natural Product Reports*, 28(12), 1937-1955. <https://doi.org/10.1039/C1NP00051A>

*“Las historias – me comentó – no tienen final, amigo. Ésta que me ha sucedido terminará cuando yo termine y quién sabe si tal vez, entonces, continúe viviendo en otros seres.”*

Álvaro Mutis – La Última Escala del Tramp Steamer

---

# Capítulo 2

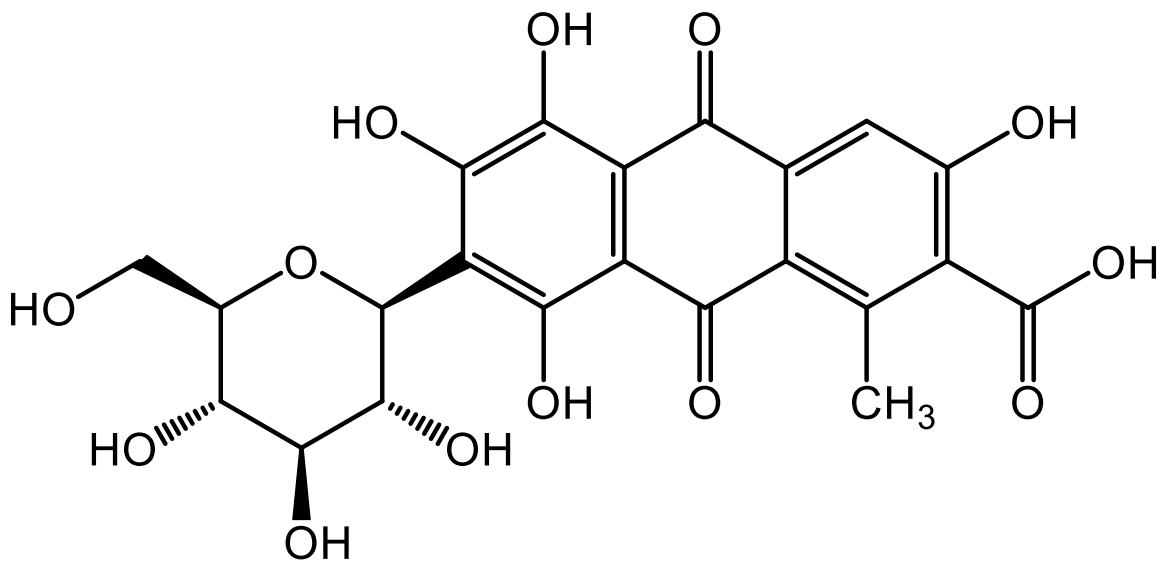
# Antecedentes



## 2.1 Ácido Carmínico

*“Al color con que se tiñe la grana llaman nocheztli, que quiere decir, sangre de tunas, porque en cierto género de tunas se crían unos gusanos que llaman cochinillas, apegados a las hojas, y aquellos gusanos tienen una sangre muy colorada, ésta es la grana fina”.*

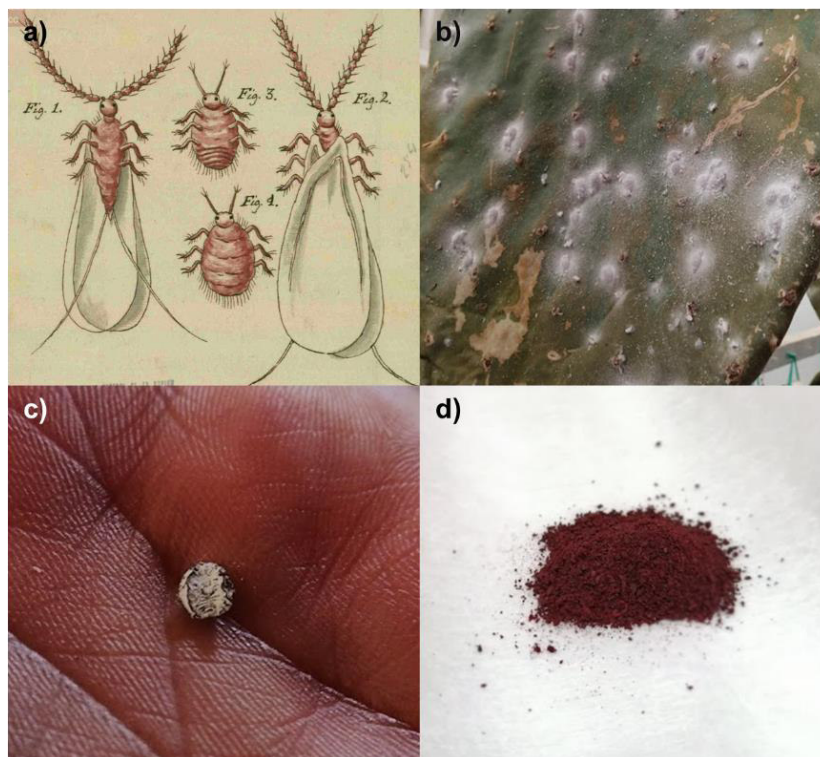
Fray Bernardino de Sahagún (1499 – 1590)



**Esquema 2.1.** Estructura del Ácido Carmínico.

El Ácido Carmínico, una hidroxiantrapurina glucosidal, es un colorante de origen animal que se obtiene de las hembras de la Grana Cochinilla. Se ha observado que las hormigas evitan el compuesto, por lo que se teoriza que su función en la naturaleza es la de disuadir a un posible depredador. Las hembras de la Grana Cochinilla se cosechan de las pencas de nopal, en este paso los insectos mueren, pues se aferran a las pencas con la boca y al ser retiradas son decapitadas, los insectos son llevados a un horno de secado, para después ser triturados, el colorante se obtiene al extraer el Ácido Carmínico por distintos medios. El Ácido Carmínico cambia de color se acuerdo

con el pH del medio, sus colores son violeta, rojo, naranja y amarillo, a pH 7, 5, 4 y 3 respectivamente. Sus valores de pKa son 2.81, 5.43 y 8.10 [1].



**Figura 2.1.** Grana Cochinilla en a) ilustración, b) en penca de nopal, c) en detalle, d) molida.

Asimismo, del Ácido Carmínico se puede obtener una alta gama de colores dependiendo de los iones metálicos con los que se asocia [2, 3].

**Tabla 2.1.** Colores observados en el Ácido Carmínico asociado con diferentes metales [2, 3].

<b>Ión Metálico</b>	<b>Color Observado</b>	<b>Ión Metálico</b>	<b>Color Observado</b>
Aluminio	Rojo Violáceo	Estroncio	Rojo
Aluminio + Calcio	Rojo Escarlata	Galio	Rojo Cereza
Aluminio + Magnesio	Rojo - Rosa	Hierro (II)	Violeta
Aluminio-Calcio-Estaño	Rojo Intenso	Hierro (III)	Café - Negro
Aluminio + Mercurio	Rojo Escarlata	Indio	Púrpura
Bario	Violeta	Magnesio	Negro - Violeta
Berilio	Rosa Fluorescente	Mercurio	Rojo Escarlata
Calcio	Negro	Potasio	Rojo
Circonio	Púrpura	Plata	Anaranjado
Cobre	Café Violeta	Plomo	Púrpura
Cromo	Púrpura	Sodio	Violeta
Estaño (II)	Rojo	Torio	Púrpura
Estaño (IV)	Violeta	Uranio	Verde Esmeralda

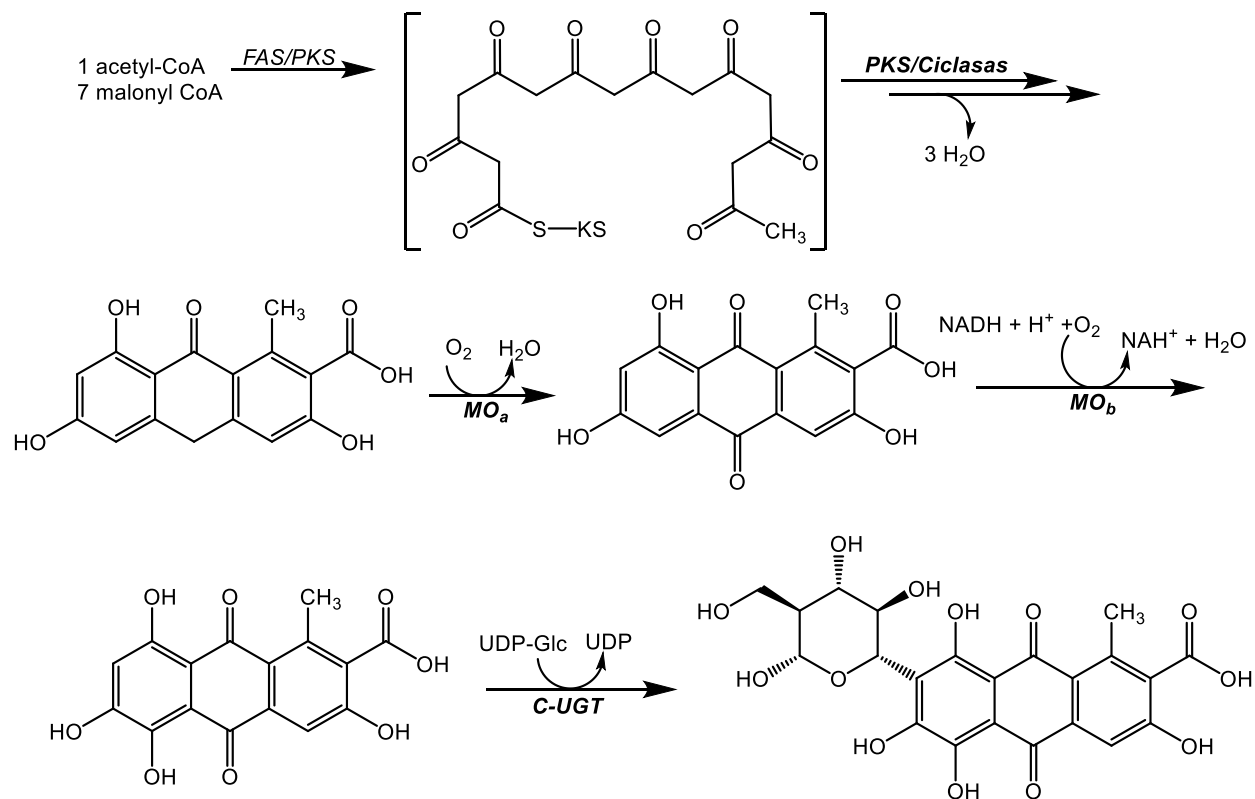
### 2.1.1 Usos del Ácido Carmínico

El uso principal del Ácido Carmínico es el de colorante para comida, maquillaje y medicamentos (denominado como aditivo alimenticio E120), ciertas personas pueden presentar alergias cuando no se encuentra purificado.

Se usa en la determinación fotométrica de distintos elementos, como el Boro, Berilio, Uranio, Torio y Osmio. Se ha encontrado que al impregnar perlas de resina con este se logra una mejor sorción de iones radioisótopos, como el Torio y Uranio [4].

En la actualidad se realizan estudios sobre actividad antitumoral del Ácido Carmínico, su involucración en enfermedades degenerativas, su uso en la determinación de metales en aguas de residuo y su posible uso en fotoelectrodos [5-8].

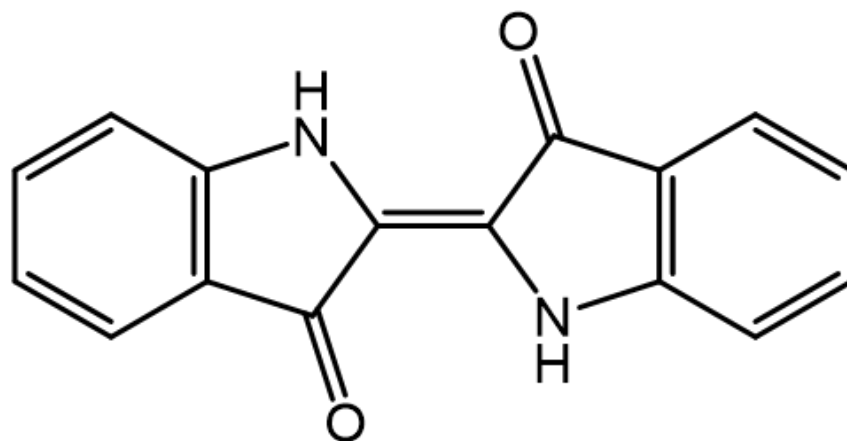
### 2.1.2 Síntesis del Ácido Carmínico



**Esquema 2.2.** Biosíntesis del Ácido Carmínico en *Dactylopius coccus* [9].

## 2.2 Índigo

Como se ha mencionado anteriormente, el Índigo puede ser extraído de dos distintas fuentes naturales, la *Isatis tinctoria* y las plantas del género *Indigofera* (*Indigofera spp.*).



**Esquema 2.3.** Estructura del Índigo.

Sin embargo, el Índigo no es un producto natural, sino un derivado de producto natural, pues no se sintetiza dentro de estas plantas: para obtenerlo es necesario cortar las hojas y tallos de las plantas, las cuales contienen moléculas precursoras, llevarlas a un baño de fermentación, donde se extraen de las moléculas las unidades de azúcares, una vez fermentadas, se obtiene el Indoxil, la solución en la que se encuentra se agita, dejando entrar oxígeno al medio, permitiendo que dos moléculas de Indoxil reaccionen y se oxiden dando lugar al Índigo [10].

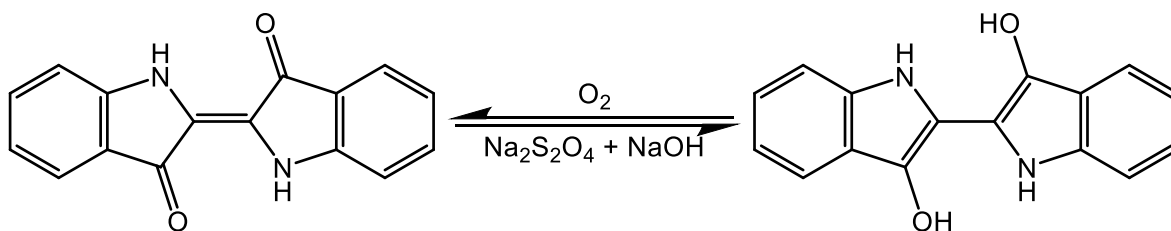
Hacia el s. XIX la demanda del Índigo sobrepasaba la producción; durante la década de 1860 el químico alemán Adolf von Baeyer comenzó a trabajar en una síntesis de la molécula. A inicios de la década de 1880 se presentó la síntesis de Baeyer-Drewson como la primera síntesis de Índigo en laboratorio. Se prepara mediante una condensación aldólica usando o-nitrobenzaldehído y Acetona en medio acuoso básico [11].



**Figura 2.2.** Planta del género *Indigofera*.

### 2.2.1 Usos del Índigo

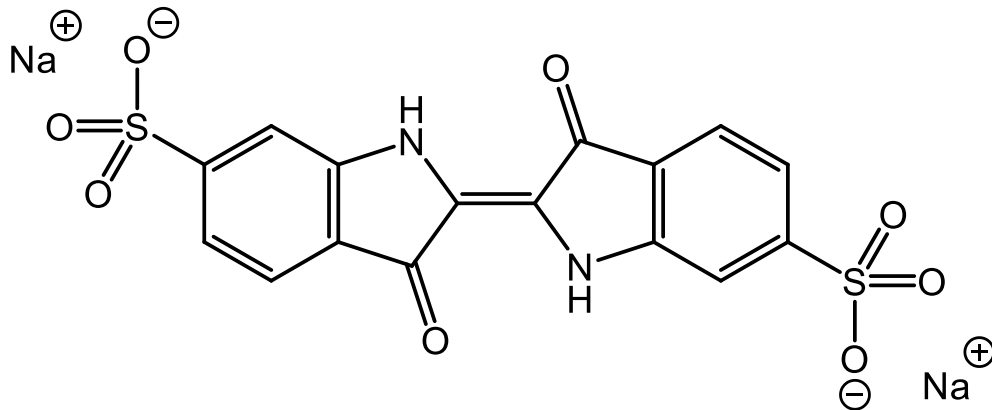
El principal uso del Índigo sigue siendo el de pigmento textil, más famoso el color azul de la mezclilla. Debido a su poca solubilidad no es posible teñir la tela con el Índigo, por lo que tiene que ser reducido, usualmente con Ditionito de Sodio e Hidróxido o Carbonato de Sodio, convirtiéndose en Leucoíndigo, o Índigo blanco, un compuesto soluble, la tela es tratada con la solución de Leucoíndigo y luego expuesta al aire, donde se oxida rápidamente regresando a Índigo [12].



**Esquema 2.4.** Reacción de oxidación y reducción de Índigo y Leucoíndigo.

Se ha encontrado que el Índigo y el Púrpura de Tiro pueden ser usados en transistores orgánicos de efecto de campo, debido a su ordenamiento altamente cristalino, derivado de una interacción de puentes de Hidrógeno de una molécula con cuatro moléculas vecinas. El Púrpura de Tiro demostró ser un gran candidato a productos electrónicos orgánicos [11].

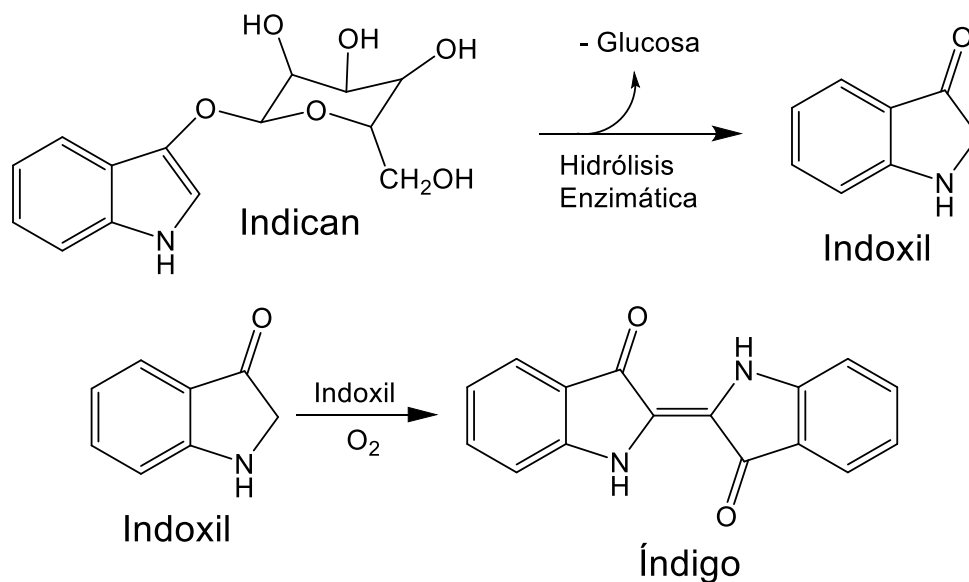
Un derivado del Índigo es el Carmín de Índigo, una sal disódica de sulfonato, comúnmente usado como colorante de alimentos (denominado como aditivo alimenticio E132). Es de color azul, pero a un pH de 13 vira a amarillo [13], por lo que puede ser usado como indicador de pH.



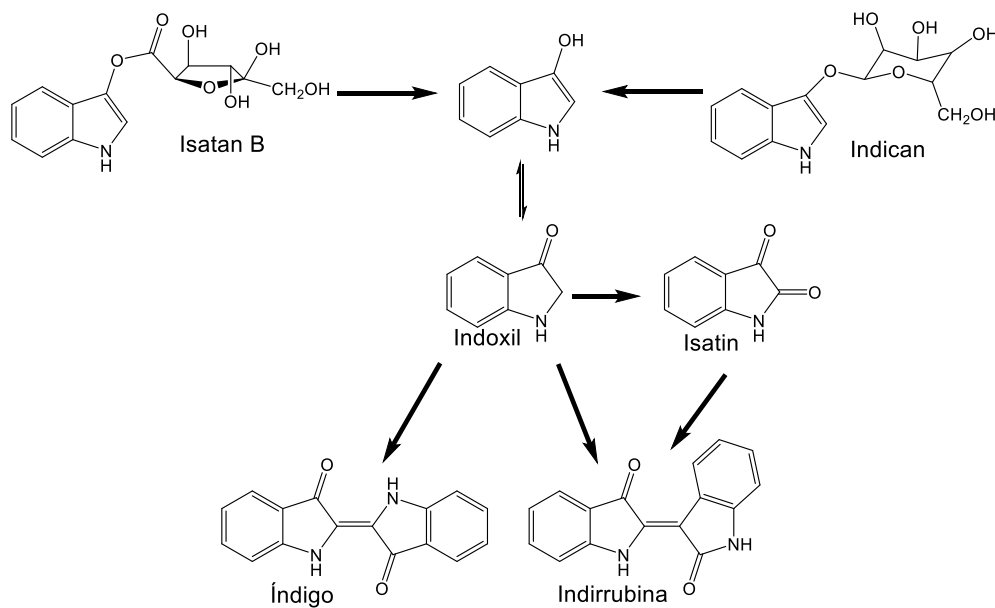
**Esquema 2.5.** Estructura del Carmín de Índigo.

### 2.2.2 Síntesis del Índigo

Obtención por medios naturales



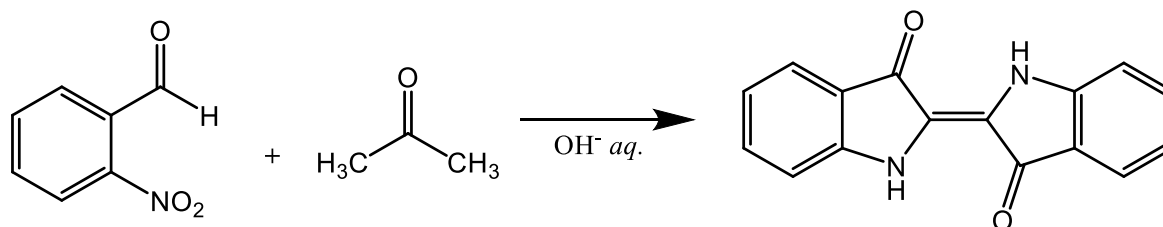
Esquema 2.6. Obtención de Índigo usando *Indigofera tinctoria* [11].



Esquema 2.7. Obtención de Índigo usando *Isatis tinctoria* [14].



Obtención por métodos sintéticos

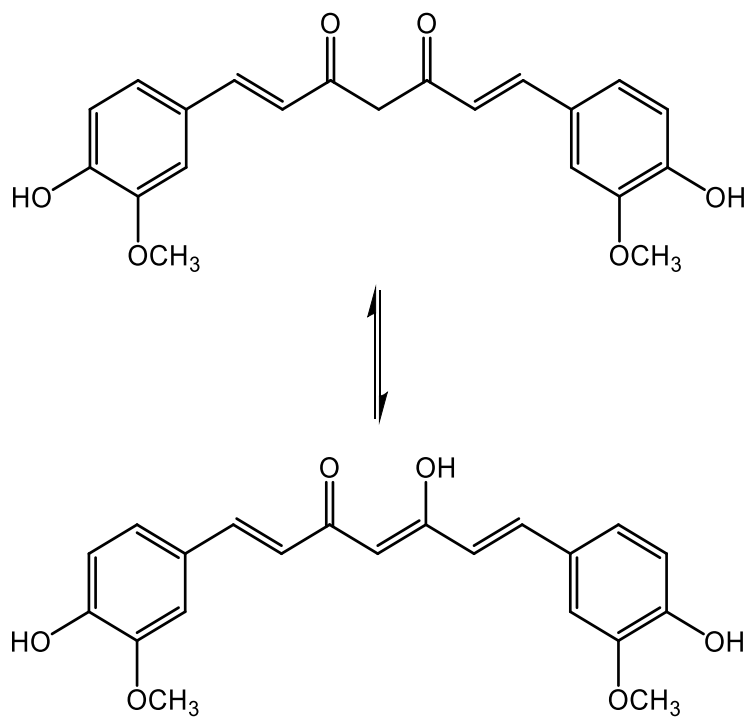


**Esquema 2.8.** Obtención del Índigo por síntesis de Baeyer-Drewson.

### 2.3 Curcumina

La Curcumina es la principal molécula de la familia de los Curcuminoides, estos compuestos son altamente similares, con diferencias en las posiciones y los tipos de sustituyentes, estas moléculas son las que le confieren el color a la Cúrcuma.

La Curcumina está compuesta por una cadena de 7 Carbonos y dos grupos fenoles, por lo que se le clasifica como un Diarilheptanoide [15], también contiene a una dicetona en equilibrio tautomérico, en solución el 95% de la Curcumina existe en su forma enólica, mientras que en estado sólido se encuentra completamente en su forma dicetónica [16]. Para la Curcumina se reportan tres valores de pKa, los cuales oscilan entre 7, 8, 9 y hasta 10, según la técnica de valoración usada [17].



**Esquema 2.9.** Molécula de Curcumina en equilibrio tautomérico.



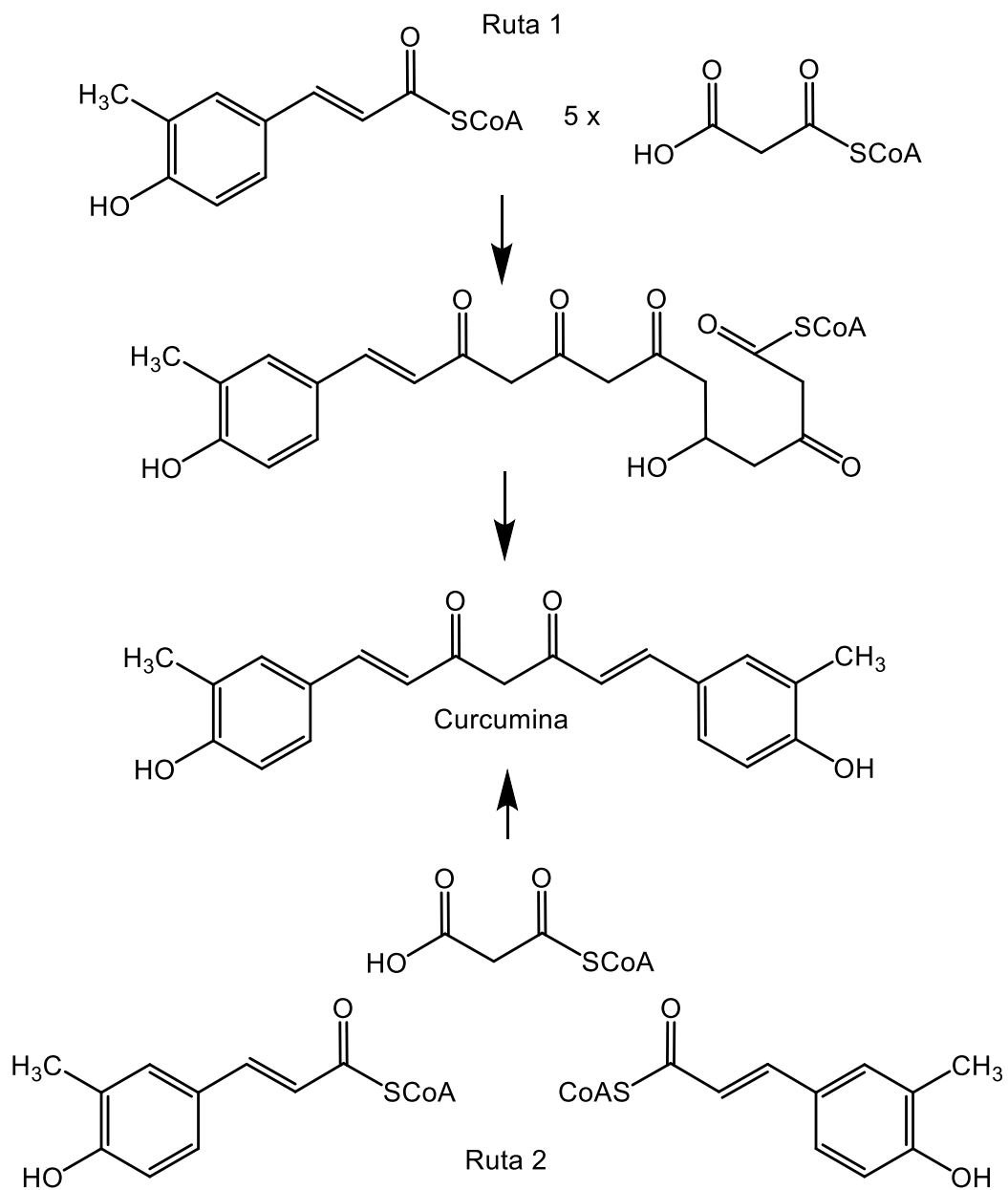
**Figura 2.3.** Rizoma de la Cúrcuma y Cúrcuma pulverizada.

### **2.3.1 Usos de la Curcumina**

La Cúrcuma es usada en la medicina tradicional desde hace siglos, además de ser uno de los pilares de la gastronomía en varias partes de Asia [18]. El principal uso de la Curcumina es el de aditivo alimenticio como colorante amarillo y anaranjado (denominado como aditivo alimenticio E100), así como en la detección de Boro en muestras de agua.

Recientemente se estudian las propiedades de la Curcumina a nivel celular y molecular para su uso medicinal debido a su actividad antiinflamatoria, antioxidante y anticancerígena [19]. Sin embargo, su biodisponibilidad es baja una vez que entra al cuerpo humano, por lo que un campo altamente investigado es su modificación para aumentar su biodisponibilidad, como el de síntesis de composites [19], nanocristales [20] y cocristales [21].

### 2.3.2 Síntesis de la Curcumina



**Esquema 2.10.** Síntesis de la Curcumina en la *Curcuma longa* [22].

## 2.4 $\epsilon$ -Caprolactona

La  $\epsilon$ -Caprolactona es un éster cíclico de siete miembros, es un líquido transparente miscible en la mayoría de los solventes orgánicos, su principal uso es el de producción de polímeros [23].

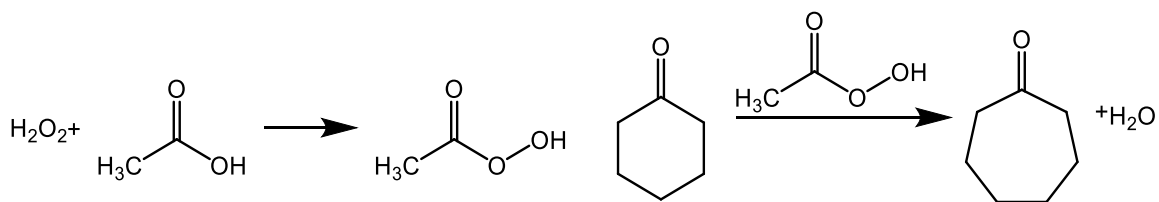
### 2.4.1 Usos de la $\epsilon$ -Caprolactona

La  $\epsilon$ -Caprolactona es un monómero usado para la síntesis de polímeros especiales como la Policaprolactona (PCL), un polímero semicristalino, plastificante y biodegradable [24]. La PCL es biocompatible y presenta degradación *in vivo*, como en el Poliglicaprone, un copolímero de Caprolactona y Ácido Glicólico que se usa como sutura absorbible [25].

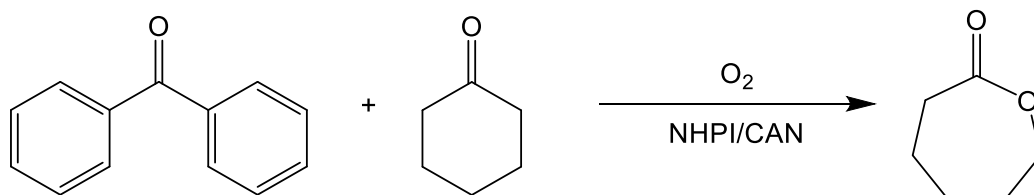
La reacción para obtener Policaprolactona es catalizada usualmente mediante catalizadores metálicos, como alcóxidos de Zinc y Estaño, Trifluorometanosulfonato de Aluminio, Octoato de Estaño, entre otros [24].

### 2.4.2 Síntesis de la $\epsilon$ -Caprolactona

La  $\epsilon$ -Caprolactona se obtiene industrialmente mediante la oxidación Baeyer–Villiger de la Ciclohexanona con Ácido Peracético (obtenido de la reacción de Peróxido de Hidrógeno con Ácido Acético) [26]. También se puede sintetizar mediante una reacción con Ciclohexanona, Benzofenona, N-hidroxiftalimida y un catalizador de Cerio (Nitrato de Cerio y Amonio) [27].



**Esquema 2.11.** Síntesis de la ε-Caprolactona mediante la oxidación Baeyer–Villiger.



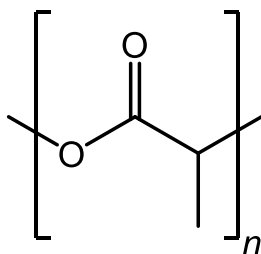
**Esquema 2.12.** Síntesis de la ε-Caprolactona utilizando Ciclohexanona y Benzofenona.

## 2.5 L-Lactida

La Lactida (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona) es un diéster cíclico del Ácido Láctico, existen tres enantiómeros de Lactida, la (R,R)-Lactida, (S,S)-Lactida y meso-Lactida, que provienen de los dos enantiómeros del Ácido Láctico.

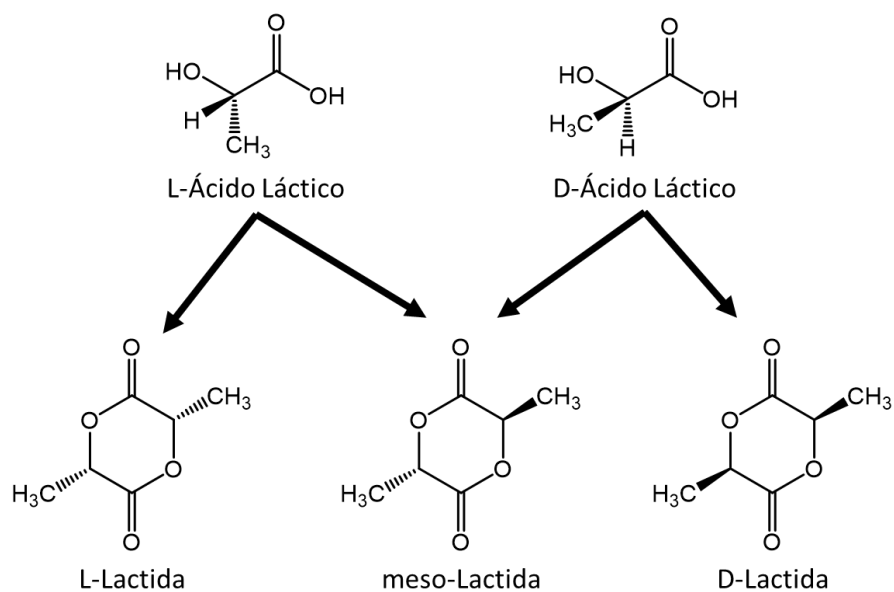
### 2.5.1 Usos de la L-Lactida

La Lactida es un éster cíclico derivado de la esterificación del Ácido Láctico; la Lactida y el Ácido Láctico se usan como precursores para poliésteres alifáticos biodegradables y biocompatibles [28, 29].



Esquema 2.13. Estructura del Ácido Poliláctico o Polilactida.

### 2.5.2 Síntesis de la L-Lactida



Esquema 2.14. Obtención de los 3 estereoisómeros de Lactida.

## 2.6 Organocatálisis

Los organocatalizadores son moléculas orgánicas en las que un metal no forma parte del proceso catalítico, pueden ser usados en un gran número de reacciones como Diels–Alder, Friedel–Crafts, Mannich, Michael y reacciones de condensación aldólica [30].

La organocatálisis es un tema de interés en la actualidad, los organocatalizadores han sido usados desde hace tiempo, como el Acetaldehído [31], el primer catalizador utilizado, sin embargo fueron opacados por catalizadores organometálicos y biocatalizadores, como enzimas.

En 2004 reportes de Akiyama y Terada [31] ayudaron a la consolidación del uso de organocatalizadores, con el descubrimiento de Ácidos Fosfóricos quirales como organocatalizadores ácidos de Brønsted.

Los organocatalizadores se pueden dividir en cuatro grupos, bases y ácidos de Brønsted y bases y ácidos de Lewis. Debido a esta clasificación, la mayoría de las reacciones en las que se utilizan estos catalizadores se usan disolventes apróticos orgánicos [32, 33].

Sin embargo, en algunas moléculas ambos grupos se encuentran presentes, en estas no se limita la existencia de sólo una parte ácida o básica.

Desde la primera década del presente siglo se han estudiado posibles organocatalizadores para reacciones de polimerización por apertura de anillo (ROP), como ejemplo está el TBD (Triazabicyclodeceno), DMAP (4-dimetilaminopiridina), Tioureas, TfOH (Ácido trifluorometansulfónico), NHC (Complejos metálicos de Carbenos N-heterocíclicos), DBU (Diazabicycloundeceno), sales de tioureas y sales de Urea [34].



**Tabla 2.2.** Tipos de organocatalizadores para la polimerización de monómeros tipo lactonas.

Catalizador	Monómero	% Cat.	DP	Solvente	Temperatura (°C)	Duración	% conv.	Ref.
TBD	LLA	0.1	100	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	50	20 s	99	[35]
TBD	CL	0.5	100	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	50	8 h	72	[35]
DMAP	LLA	0.32	30	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	35	96 h	100	[36]
TfOH	CL	2.4	40	Tolueno	30	1.5 h	98	[37]
TfOH	LLA	3	13.5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	35	3 h	95	[37]
TfOH	CL	18	10	Tolueno	30	1 h	98	[38]

Las tres primeras entradas corresponden a organocatálisis básica, las tres últimas a organocatálisis ácida.

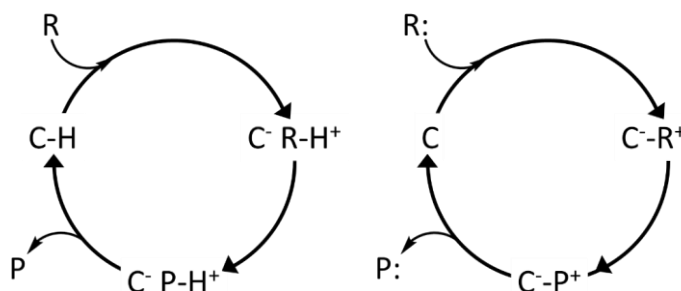
La mayoría de los reactivos antes mencionados pueden describirse como ácidos y bases fuertes y altamente reactivos.

**Tabla 2.3.** Riesgos de algunos organocatalizadores encontrados en la literatura.

Organocatalizador	Riesgos (GHS)
TBD	Corrosivo
DMAP	Tóxico Corrosivo Peligroso para la salud Peligroso para el medio ambiente
TU	Dañino Peligroso para el medio ambiente
TfOH	Corrosivo Dañino
NHC	Inflamable Dañino
DBU y HNTf <sub>2</sub>	Tóxico Corrosivo Dañino
Sales de Tioureas	Peligroso para el medio ambiente Inflamable Corrosivo
Sales de Urea	Dañino

### 2.6.1 Organocatálisis Ácida

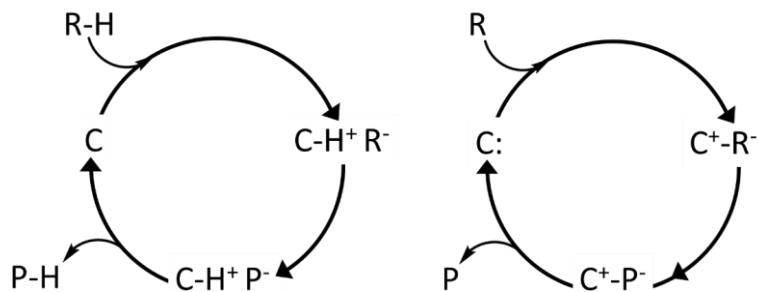
El uso de organocatalizadores ácidos ha estado predominado por reacciones enantioselectivas u organocatálisis asimétrica, este tipo de reacciones se llevan a cabo con ambos tipos de organocatalizadores ácidos, usando moléculas pequeñas, quirales o policíclicas, entre otras [39-42].



**Figura 2.4.** Ciclo catalítico de ácidos de Brønsted (Izq.) y Lewis (Der.), donde C: Catalizador, R: Reactivo, P: Producto.

### 2.6.2 Organocatálisis Básica

La organocatálisis básica, al igual que la ácida, es altamente atractiva debido a que puede ser usada para reacciones asimétricas y enantioselectivas, así como para reacciones de desimetrización. Muchos de los compuestos usados como organocatalizadores básicos tienden a ser ricos en Nitrógeno [43, 44].



**Figura 2.5.** Ciclo catalítico de bases de Brønsted (Izq.) y Lewis (Der.), donde C: Catalizador, R: Reactivo, P: Producto.

## 2.7 Cocatalizadores

Los cocatalizadores son moléculas que pueden catalizar reacciones por sí mismas, pero son muy débiles; sin embargo, al usarlas como aditivos, fomentan la acción de otro catalizador.

**Referencias**

- [1] Galappaththi, M. y Patabendige, N. (2021). Cochineal Chemistry, related Applications and Problems: A Mini Review. *Academia Letters*, Artículo 1792. <https://doi.org/10.20935/AL1792>
- [2] Roque Cueva, A. S. y Delgado Ulloa, O. I. (2018) *Influencia de la temperatura y cantidad de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en la extracción de ácido carmínico a partir de (Dactylopius coccus Costa) "Cochinilla"* [Tesis profesional, Universidad Nacional de Trujillo] Repositorio institucional de la Universidad Nacional de Trujillo. <https://dspace.unitru.edu.pe/handle/UNITRU/10525>
- [3] Mamani Martínez, G. Y. y Humani Zuñiga, I. E. (2015). *Evaluación comparativa de los métodos Thorpe y francés para la obtención de Carmen a partir de la cochinilla (Dactylopius coccus costa) en el distrito de la joya* [Tesis profesional, Universidad Nacional de San Agustín]. Repositorio institucional de la Universidad Nacional de San Agustín <http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/UNSA/226>
- [4] Rahmani-Sani, A., Hosseini-Bandegharai, A., Hosseini, S.H., Kharghani, K., Zarei, H. y Rastegar, A. (2015). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid. *Journal of Hazardous Materials*, 286, 152-163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.047>
- [5] Lown, J. W., Chen, H.-H., Sim, S.-K. y Plambeck, J. A. (1979). Reactions of the antitumor agent carminic acid and derivatives with DNA. *Bioorganic Chemistry*, 8 (1), 17-24. [https://doi.org/10.1016/0045-2068\(79\)90032-4](https://doi.org/10.1016/0045-2068(79)90032-4)
- [6] Zakariya, S.M., Furkan, M., Zaman, M., Chandel, T.I., Ali, S.M., Uversky, V.N. y Khan, R.H. (2020). An *in-vitro* elucidation of inhibitory potential of carminic acid: Possible

- therapeutic approach for neurodegenerative diseases. *Journal of Molecular Liquids*, 303, Artículo 112692. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112692>
- [7] Gawęda, S., Stochel, G. y Szaciłowski, K. (2008). Photosensitization and Photocurrent Switching in Carminic Acid/Titanium Dioxide Hybrid Material. *The Journal of Physical Chemistry C.*, 112 (48), 19131-19141. <https://doi.org/10.1021/jp804700d>
- [8] Kocak, Y. y Yildiz, A. (2021) Carminic acid extracted from cochineal insect as photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Int J Energy Res.*, 45 (11). 16901-16907. <https://doi.org/10.1002/er.6883>
- [9] Rasmussen, S. A., Kongstad, K. T., Khorsand-Jamal, P., Kannangara, R. M., Nafisi, M., Van Dam, A. R., Bennedsen, M., Madsen, B., Okkels, F., Gotfredsen, C. H., Staerk, D., Thrane, U., Mortensen, U. H., Larsen, T. O. y Frandsen, R. J. N. (2018). On the biosynthetic origin of carminic acid. *Insect Biochemistry and Molecular Biology*, 96, 51-61. <https://doi.org/10.1016/j.ibmb.2018.03.002>
- [10] Chavan, R. B. (2015). 3 - Indigo dye and reduction techniques. En R. Paul (Ed.), *Denim: Mafuracture, Finishing and Applications* (pp. 37-67). Woodheard Publishing <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-843-6.00003-2>
- [11] Głowacki, E. D., Voss, G., Leonat, L., Irimia-Vladu, M., Bauer, S. y Sariciftci, N. S. (2012), Indigo and Tyrian Purple – From Ancient Natural Dyes to Modern Organic Semiconductors. *Isr. J. Chem.*, 52, 540-551. <https://doi.org/10.1002/ijch.201100130>
- [12] Rössler, A., Crettenand, D., Dossenbach, O., Marte, O. y Rys, P. (2002). Direct electrochemical reduction of indigo. *Electrochimica Acta*, 47, 1989-1995. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00028-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00028-2)

- [13] Merck. (s.f.). *Hoja de especificación del Carmín de Índigo*.  
<https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/specification-sheet/SIGMA/57000>
- [14] Kokubun, T., Edmonds, J. y John, P. (1998). Indoxyl Derivatives In Woad In Relation To Medieval Indigo Production. *Phytochemistry*, 49 (1), 79-87. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(97\)01069-8](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(97)01069-8)
- [15] Lv, H. y She, G. (2010) Naturally Occurring Diarylheptanoids. *Natural Product Communications*, 5 (10). <https://doi.org/10.1177/1934578X1000501035>
- [16] Janßen, A. y Gole, T. (1984) Thin-layer chromatographic determination of curcumine (turmeric) in spices. *Chromatographia*, 18, 546–549. <https://doi.org/10.1007/BF02265692>
- [17] Lestari, M. L. A. D. e Indrayanto, G. (2014). Chapter Three - Curcumin. En H. G. Brittain (Ed.), *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology* (Vol. 39, pp. 113-204). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800173-8.00003-9>
- [18] Gupta, S. C., Prasad, S., Kim, J. H., Patchva, S., Webb, L. J., Priyadarsini, I. K. y Aggarwal, B. B. (2011). Multitargeting by curcumin as revealed by molecular interaction studies. *Natural Product Reports*, 28(12), 1937-1955. <https://doi.org/10.1039/C1NP00051A>
- [19] O’Toole, M G., Soucy, P. A., Chauhan, R., Raju, M. V. R., Patel, D. N., Nunn, B. M., Keyton, M. A., Ehringer, W. D., Nantz, M. H., Keyton, R. S. y Gobin A. S. (2016). Release-Modulated Antioxidant Activity of a Composite Curcumin-Chitosan Polymer. *Biomacromolecules*, 17(4), 1253-1260. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01019>
- [20] Shegokar, R. (2016). Chapter 4 - What nanocrystals can offer to cosmetic and dermal formulations en A. M. Grumezescu (Ed.), *Nanobiomaterials in Galenic Formulations and Cosmetics: Applications of Nanobiomaterials* (Vol. 10, pp. 69-91). William Andrew. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-42868-2.00004-8>

- [21] Thakuria, R., Sarma, B. y Nangia, A. (2017) 7.03 - Hydrogen Bonding in Molecular Crystals en J. L. Atwood (Ed.), *Comprehensive Supramolecular Chemistry II* (2° ed., pp. 25-48). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12598-3>
- [22] Kita, T., Imai, S., Sawada, H., Kumagai, H. y Seto, H. (2008). The Biosynthetic Pathway of Curcuminoid in Turmeric (*Curcuma longa*) as Revealed by  $^{13}\text{C}$ -Labeled Precursors. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 72 (7), 1789-1798. <https://doi.org/10.1271/bbb.80075>
- [23] Actu-All Chemicals. (s.f.). *Caprolactone*. <https://actu-all.com/product/caprolactone-cas-502-44-3/>
- [24] Niaounakis, M. (2015) *Biopolymers: Applications and Trends*. William Andrew. <https://www.sciencedirect.com/book/9780323353991/biopolymers-applications-and-trends>
- [25] Tsugawa, A. J. y Verstraete, F. J. M. (2012) Chapter 7 - Suture materials and biomaterials en F. J. M. Verstraete y M. J Lommer (Eds.), *Oral and Maxillofacial Surgery in Dogs and Cats*, (pp. 69-78). Saunders. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7020-4618-6.00007-5>
- [26] Zhang, G., Ren, X., Zhang, H., Peng, Y. y Gui, S.-Y. (2015). MgO/SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> as catalysts for synthesis of  $\epsilon$ -caprolactone over oxidation of cyclohexanone with peracetic acid. *Catalysis Communications*, 58, 59-63. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.031>
- [27] Du, R., Yuan, H., Zhao, C., Wang, Y., Yao, J. y Li, H. (2020).  $\epsilon$ -Caprolactone manufacture via efficient coupling Baeyer-Villiger oxidation with aerobic oxidation of alcohols. *Molecular Catalysis*, 490, Artículo 110947. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110947>
- [28] Hagen, R. (2016). PLA (Polylactic Acid). *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01530-7>

- [29] Deshmukh, K., Basheer Ahamed, M., Deshmukh, R. R., Khadheer Pasha, S. K., Bhagat, P. R. y Chidambaram, K. (2017). 3 - Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering en K. K. Sadasivuni, J. Kim, M. A. AlMaadeed, D. Ponnamma, J.-J. Cabibihan (Eds.), *Biopolymer Composites in Electronics*, (pp. 27-128). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00003-6>
- [30] Gatzemeier, T., van Gemmeren, M., Xie, Y., Höfler, D., Leutzsch, M. y List, B. (2016). Asymmetric Lewis acid organocatalysis of the Diels–Alder reaction by a silylated C–H acid. *Science*, 351(6276), 949-952. <https://doi.org/10.1126/science.aae0010>
- [31] List, B. (2007). Introduction: Organocatalysis. *Chemical Reviews*, 107(12), 5413-5415. <https://doi.org/10.1021/cr078412e>
- [32] Ratjen, L., van Gemmeren, M., Pesciaioli, F. y List, B. (2014). Towards High-Performance Lewis Acid Organocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53(33) 8765-8769. <https://doi.org/10.1002/anie.201402765>
- [33] Doyle, A. G. y Jacobsen, E. N. (2007). Small-Molecule H-Bond Donors in Asymmetric Catalysis. *Chemical Reviews*, 107(12), 5713-5743. <https://doi.org/10.1021/cr068373r>
- [34] Nifant'ev, I. e Ivchenko, P. (2019). DFT Modeling of Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters: A Crucial Role of Proton Exchange and Hydrogen Bonding. *Polymers*, 11(12), Artículo 2078. <https://doi.org/10.3390/polym11122078>
- [35] Pratt, R. C., Lohmeijer, B. G. G., Long, D. A., Waymouth, R. M. y Hedrick, J. L. (2006). Triazabicyclodecene: A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *Journal of the American Chemical Society*, 128(14), 4556-4557. <https://doi.org/10.1021/ja060662+>



- [36] Nederberg, F., Connor, E. F., Möller, M., Glauser, T. y Hedrick, J. L. (2001), New Paradigms for Organic Catalysts: The First Organocatalytic Living Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40(14), 2712-2715. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)40:14<2712::AID-ANIE2712>3.0.CO;2-Z)
- [37] Gazeau-Bureau, S., Delcroix, D., Martín-Vaca, B., Bourissou, D., Navarro, C. y Magnet, S. (2008). Organo-Catalyzed ROP of  $\epsilon$ -Caprolactone: Methanesulfonic Acid Competes with Trifluoromethanesulfonic Acid. *Macromolecules*, 41(11), 3782-3784. <https://doi.org/10.1021/ma800626q>
- [38] Baško, M. y Kubisa, P. (2006), Cationic copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone and L,L-lactide by an activated monomer mechanism. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 44(24) 7071-7081. <https://doi.org/10.1002/pola.21712>
- [39] Delcroix, D., Couffin, A., Susperregui, N., Navarro, C., Maron, L., Martín-Vaca, B. y Bourissou, D. (2011). Phosphoric and phosphoramidic acids as bifunctional catalysts for the ring-opening polymerization of 3-caprolactone: a combined experimental and theoretical study. *Polym. Chem.*, 2, Artículo 2249. <https://doi.org/10.1039/C1PY00210D>
- [40] Chen, L.-Y., He, H., Chan, W.-H. y Lee, A. W. M. (2011). Chiral Sulfonimide as a Brønsted Acid Organocatalyst for Asymmetric Friedel–Crafts Alkylation of Indoles with Imines. *The Journal of Organic Chemistry*, 76(17), 7141-7147. <https://doi.org/10.1021/jo2011335>
- [41] Zamfir, A., Schenker, S., Freund, M. y Tsogoeva, S. B. (2010). Chiral BINOL-derived phosphoric acids: privileged Brønsted acid organocatalysts for C–C bond formation reactions. *Org. Biomol. Chem.*, 8, 5262-5276. <https://doi.org/10.1039/C0OB00209G>
- [42] Zhang, Z., Lippert, K. M., Hausmann, H., Kotke, M. y Schreiner, P. R. (2011). Cooperative Thiourea–Brønsted Acid Organocatalysis: Enantioselective Cyanosilylation of Aldehydes

with TMSCN. *The Journal of Organic Chemistry*, 76(23), 9764-9776  
<https://doi.org/10.1021/jo201864e>

- [43] Jacobsen, E. N. y MacMillan, D. W. C. (2010). Organocatalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(48), 20618-20619. <https://doi.org/10.1073/pnas.1016087107>
- [44] Wang, Z., Ye, X., Wei, S., Wu, P., Zhang, A. y Sun, J. (2006). A Highly Enantioselective Lewis Basic Organocatalyst for Reduction of N-Aryl Imines with Unprecedented Substrate Spectrum. *Organic Letters*, 8(5), 999-1001. <https://doi.org/10.1021/ol060112g>

*“¡Tú eres una experiencia! Asegúrate de que sea una buena experiencia. ¡Ahora, ve y diviértete!”*

Garnet – Steven Universe

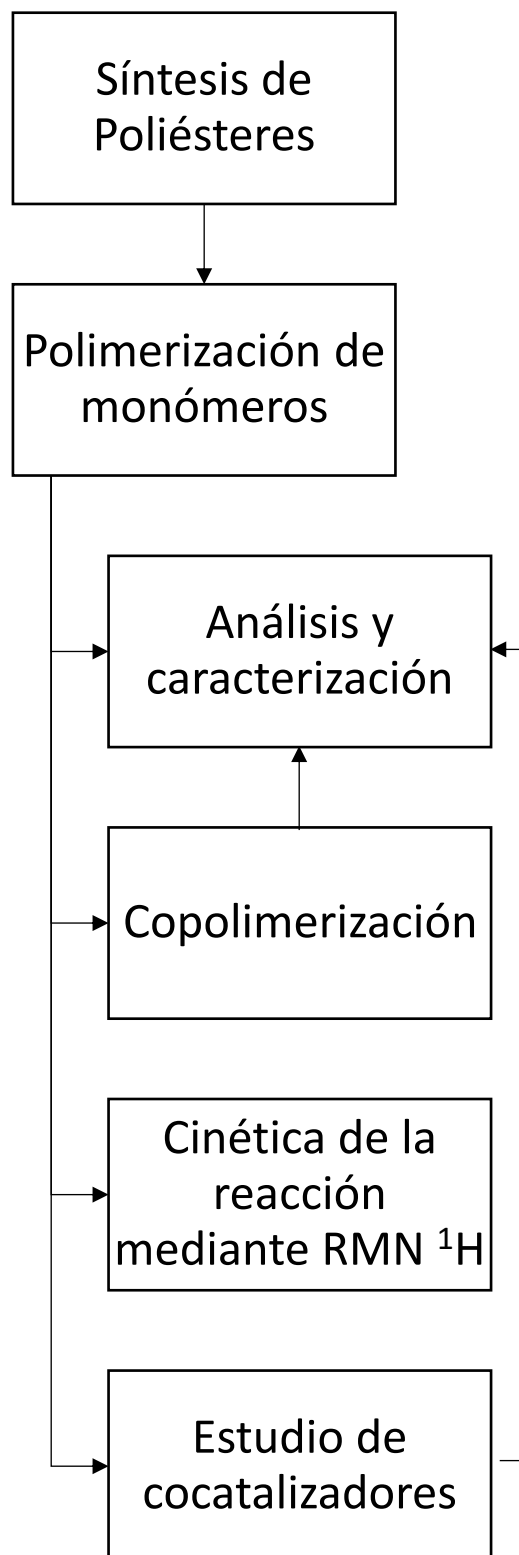
---

# Capítulo 3

## Sección

# Experimental

### 3.1 Diseño experimental



**Figura 3.1.** Representación gráfica del diseño experimental.

### 3.2 Reactivos utilizados

Todos los reactivos se usaron tal y como se recibieron. Los reactivos usados durante este trabajo fueron los monómeros  $\epsilon$ -Caprolactona y L-Lactida, los iniciadores 1-heptanol, 1-octanol y 1,8-octanodiol, los colorantes Ácido Carmínico, Curcumina e Índigo, así como Acetato de Cobre (II) y Acetato de Plata, todos comprados de Sigma-Aldrich; se usaron también Ácido Carmínico, Grana Cochinilla (*Dactylopius coccus*) pulverizada e Índigo comprados en el Museo Ecológico de Grana Cochinilla y Nopal, Nocheztlicalli.

**Tabla 3.1.** Propiedades físicas de los reactivos utilizados.

Compuesto	Fórmula	Peso Molecular (g/mol)	Punto de Fusión (°C)	Pureza (%)
Ácido Carmínico	C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub>	492.39	136	≥90*
Índigo	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	262.26	>300	95*
Curcumina	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub>	368.38	183	≥65
1-heptanol	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> OH	116.20	-36	98
1-octanol	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OH	130.23	-15	≥99
1,8-octanodiol	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> (OH) <sub>2</sub>	146.23	59	98
$\epsilon$ -Caprolactona	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	114.14	-2.15	97
L-Lactida	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	144.13	93	98
Acetato de Cobre (II)	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	181.63	N.A.	98
Acetato de Plata	AgCH <sub>3</sub> COO	166.91	N.A.	99

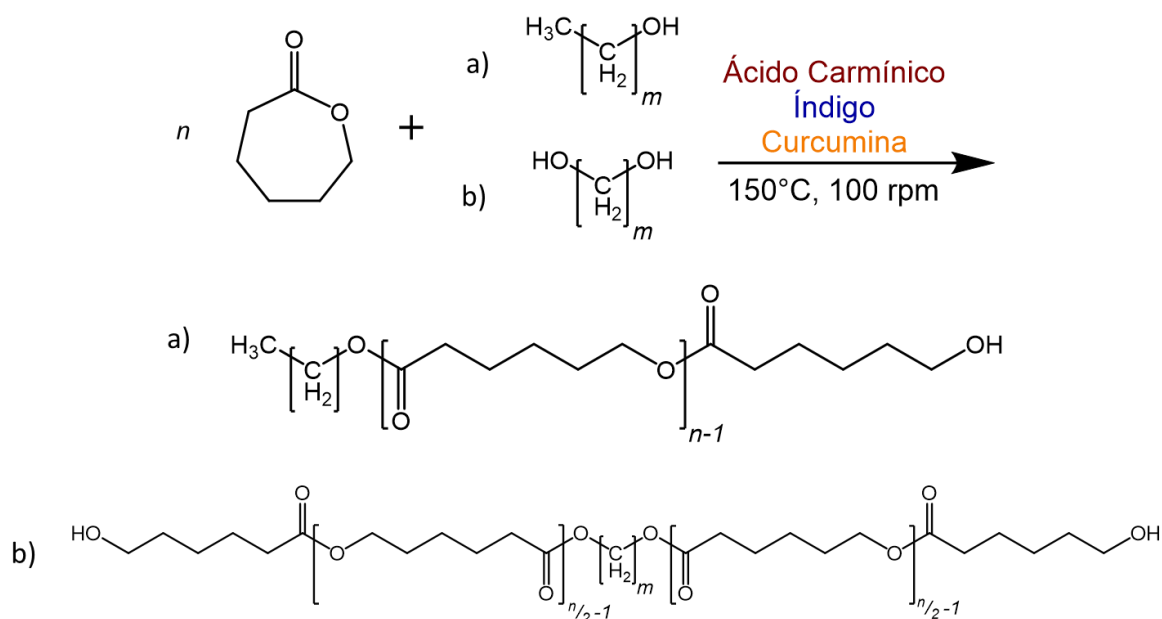
N.A.: No Aplica

\*: Pureza de los reactivos comprados de Sigma-Aldrich

### 3.3 Síntesis de Policaprolactona (PCL)

Se realizaron experimentos para conocer la acción catalítica de los colorantes para reacciones de polimerización. Los reactivos se añadieron a viales de vidrio en calentadores de bloque seco y se hicieron reaccionar a temperatura y agitación constante (150°C y 100 rpm.) durante 4 horas con 1,8-octanodiol como iniciador, se analizaron mediante Resonancia Magnética Nuclear.

Se realizaron experimentos estandarizados donde se hizo reaccionar a la  $\epsilon$ -Caprolactona con los organocatalizadores en tres variantes, sin iniciador añadido, con iniciador tipo alcohol y con iniciador tipo diol, con tiempo de reacción de 4 horas. Se usaron razones molares de 1:10 Iniciador/Monómero y 1:800, 1:200 y 1:100 Organocatalizador/Monómero, siendo 1:100 la razón más eficiente.



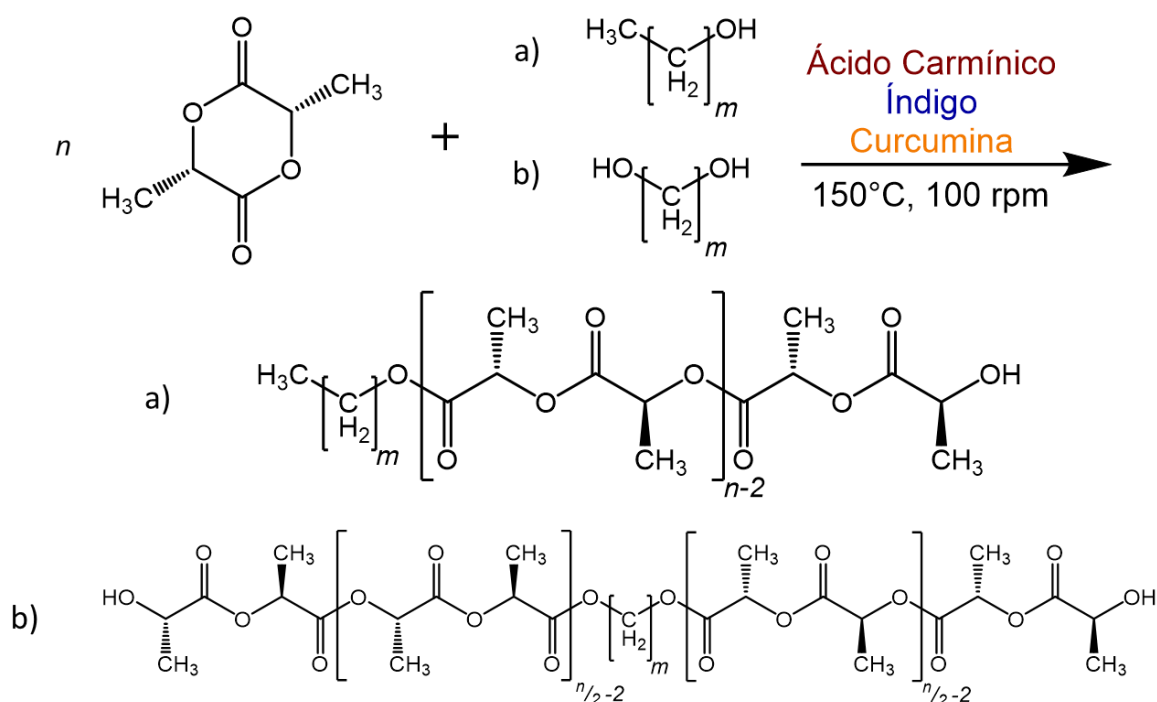
**Esquema 3.1.** Reacción general de la ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona, catalizada por los colorantes [organocatalizadores] Ácido Carmínico, Índigo o Curcumina, iniciada por a) un alcohol ( $m = 7$ ) y b) un diol ( $m = 8$ ).

### 3.4 Síntesis de Polilactida (PLLA)

Se utilizaron los resultados de la ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona para comprobar experimentalmente la acción catalítica de los colorantes en un monómero diferente. Los reactivos se añadieron a viales de vidrio en calentadores de bloque seco y se hicieron reaccionar a temperatura y agitación

constante (150°C y 100 rpm.) durante 4 horas con 1,8-octanodiol como iniciador, se analizaron mediante Resonancia Magnética Nuclear.

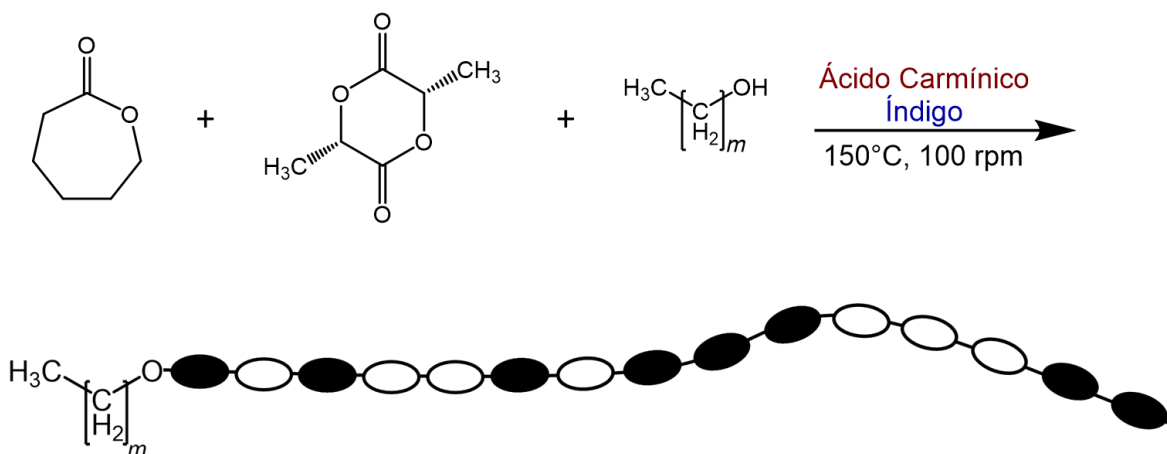
Una vez comprobada la reactividad de los colorantes se realizaron reacciones estandarizadas, donde usaron razones molares de 1:10 Iniciador/Monómero y 1:100 Organocatalizador/Monómero, con tiempos de reacción de 24 horas repitiendo las variaciones sin iniciador, con iniciador tipo alcohol y con iniciador tipo diol.



**Esquema 3.2.** Reacción general de la ROP de L-Lactida, catalizada por los colorantes [organocatalizadores] Ácido Carmínico, Índigo o Curcumina, iniciada por a) un alcohol ( $m = 7$ ) y b) un diol ( $m = 8$ ).

### 3.5 Síntesis de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida)

Se realizaron reacciones de copolimerización iniciadas por 1-octanol, se usaron razones porcentuales de  $\epsilon$ -Caprolactona/L-Lactida de 90:10, 70:30, 50:50, 30:70 y 10:90, se siguió con la razón 10:1:0.1 Monómeros/Iniciador/Organocatalizador. Los reactivos se añadieron a viales de vidrio en calentadores de bloque seco y se hicieron reaccionar a temperatura y agitación constante (150°C y 100 rpm.) durante 24 y 48 horas.



**Esquema 3.3.** Reacción general de la síntesis de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) catalizada por los colorantes [organocatalizadores] Ácido Carmínico o Índigo iniciada por un alcohol donde  $m = 7$ .

### 3.6 Análisis y Caracterización

#### 3.6.1 Caracterización por Resonancia Magnética Nuclear RMN

Se disolvieron los polímeros y copolímeros obtenidos en  $\text{CDCl}_3$ , se obtuvieron sus espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en un espectrómetro Ultrashield 500 Plus de Bruker de 500 MHz.



### **3.6.2 Caracterización por Espectrofotometría Infrarroja (FTIR)**

Se consiguieron espectros de Infrarrojo Elmer de muestras de PCL en un espectrómetro Spectrum Two FT-IR Spectrometer de Perkin.

### **3.6.3 Caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Se realizaron análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido de 3 etapas, con rampa de temperatura de 10 °C/min en un equipo DSC Q200 de TA Instruments.

### **3.6.4 Micrografías en Luz Polarizada**

Se obtuvieron micrografías de los polímeros sintetizados utilizando un microscopio Nikon Eclipse E200 equipado con un filtro polarizador en diferentes aumentos (4x, 10x y 40x)

## **3.7 Estudio Cinético**

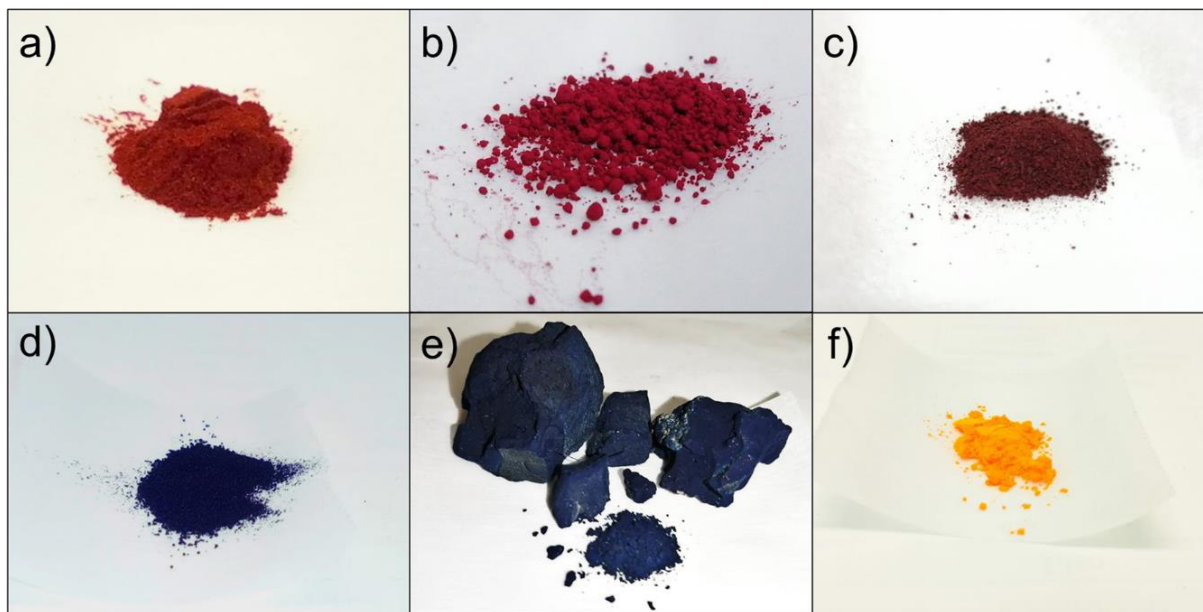
Se realizaron cinéticas de experimentos de polimerización por apertura de anillo (ROP) a temperatura y agitación constante (150°C y 100 rpm) de  $\epsilon$ -Caprolactona durante 1 y 4 horas, catalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.

## **3.8 Estudio de Posibles Cocatalizadores**

Se realizaron experimentos de polimerización por apertura de anillo (ROP) de  $\epsilon$ -Caprolactona iniciada por 1-octanol, catalizada por Índigo y Curcumina a los que se le añadieron Acetato de Cobre (II) y Acetato de Plata como cocatalizadores.

### 3.9 Caracterización de los organocatalizadores

Se disolvieron los colorantes en Cloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ) y Dimetilsulfóxido ( $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ) deuterados para ser analizados por Resonancia Magnética Nuclear  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 3.2.** Aspecto físico de los organocatalizadores utilizados a) Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, b) Ácido Carmínico Nocheztlicalli, c) Grana Cochinilla pulverizada, d) Índigo Sigma-Aldrich, e) Índigo Nocheztlicalli, f) Curcumina.

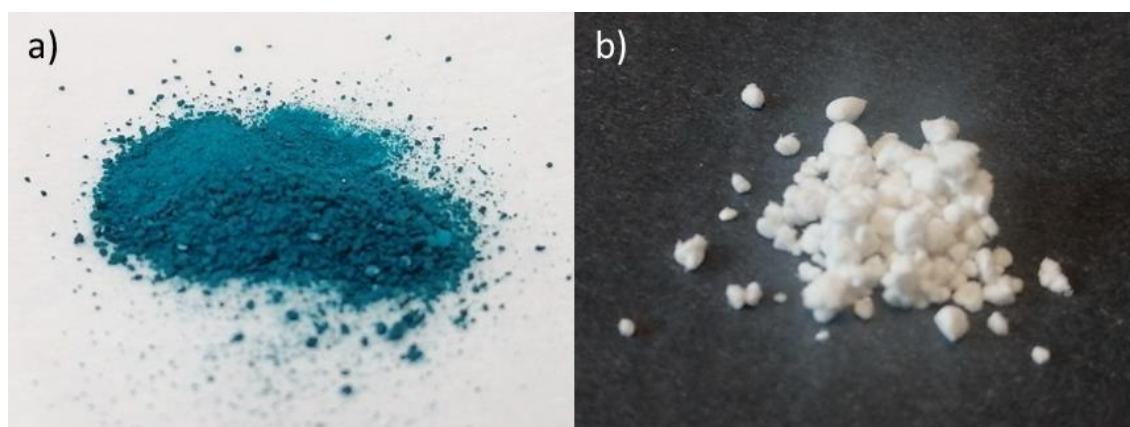
### 3.10 Análisis por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Se enviaron 4 muestras de polímeros al Laboratorio de Caracterización de Materiales Poliméricos en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., CIMAV, para que se realizara un estudio de cromatografía por permeación en gel (GPC). El estudio fue realizado en un cromatógrafo de exclusión por tamaño 1260 Infinity Agilent Technologies acoplado a un detector

de índice de refracción 1260 RID usando una columna de fase estacionaria PLgel MIXED-C 300 7.5 mm y THF como fase móvil con flujo de 1 mL/min a 50°C.

**Tabla 3.2.** Porcentaje molar utilizado de catalizadores y cocatalizadores en las reacciones realizadas.

Reacción	Iniciador	% Catalizador	% Cocatalizador
Homopolimerización	No	0.99	N.A.
Homopolimerización	Sí	0.9	N.A.
Copolimerización	Sí	0.9	N.A.
Homopolimerización con cocatalizadores	No	0.987	0.296
Homopolimerización con cocatalizadores	Sí	0.898	0.269



**Figura 3.3.** Aspecto físico de los cocatalizadores utilizados a) Acetato de Cobre (II) y b) Acetato de Plata.

# Capítulo 4

# Resultados y

# Discusión

## 4.1 de Policaprolactona (PCL)

### Reacciones Preliminares

Se realizaron reacciones para determinar si los colorantes Ácido Carmínico, Índigo y Curcumina, así como la Grana Cochinilla pulverizada podrían catalizar la polimerización por apertura de anillo (ROP) de  $\epsilon$ -Caprolactona (CL), se llevaron a cabo reacciones con distintas proporciones de organocatalizadores con el mismo iniciador, encontrada la proporción óptima, las reacciones se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones. Una vez terminado el tiempo de reacción, se tomaron muestras de los crudos de reacción y se disolvieron en cloroformo deuterado para su caracterización por RMN.

**Tabla 4.1.** Comparación de la síntesis de PCL organocatalizadas por colorantes bajo las mismas condiciones.

Muestra	Catalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	$M_n^a$ (Da)
AC-1	1	2	99	9.3	1,200
AC-2	2	2	95	8.3	1,090
AC-3	3	2	96	8.3	1,090
Ind-1	4	2	9.6	1	260
Ind-2	5	2	23.5	2.2	400
Ccm	6	2	0.1	0.6	210

Catalizadores: **1:** Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, **2:** Ácido Carmínico Nocheztlicalli, **3:** Grana Cochinilla pulverizada, **4:** Índigo Sigma-Aldrich, **5:** Índigo Nocheztlicalli, **6:** Curcumina.

Iniciador: **2:** 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 4 h, razón CL/Iniciador: 10:1.

<sup>a</sup> Calculado mediante RMN.

Después de la reacción, las muestras, descritas en la Tabla 4.1, AC-1, AC-2 y AC-3 al enfriarse se solidificaron, las muestras Ind-1 e Ind-2 se observaron más viscosas, pero no se observaron cambios físicos en la reacción Ccm, lo cual es consistente con su baja conversión y peso molecular. En el análisis de las reacciones preliminares se observó una conversión de monómero a polímero muy buena para las reacciones organocatalizadas por el Ácido Carmínico (AC-1, AC-

2 y AC-3) en tres diferentes grados de pureza, una conversión pobre para las reacciones organocatalizadas por Índigo (Ind-1 e Ind-2) y una conversión de trazas para la reacción organocatalizada por Curcumina (Ccm).

Se puede observar que el peso molecular promedio numeral ( $M_n$ ) está directamente ligado al grado de polimerización (DP) y este, a su vez, está relacionado al porcentaje de conversión, donde a mayor porcentaje de conversión, mayor DP, (*véase las muestras AC-1, Ind-2 y Ccm*). Para demostrar la actividad organocatalítica, se realizaron tres variantes del experimento con respecto al iniciador para cada organocatalizador utilizado.

#### 4.1.1 Síntesis y Caracterización de PCL Organocatalizada por Ácido Carmínico

**Tabla 4.2.** Síntesis de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico.

Muestra	Catalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	$M_n^a$ (Da)
A	1	N.A.	88	16.5	1,880
B	1	1	98	8	1,040
C	1	2	99	9.2	1,190
D	2	N.A.	98	11.2	1,270
E	2	1	87	5.8	700
F	2	2	95	8.3	1,090
G	3	N.A.	56	10.8	1,220
H	3	1	97	6.9	910
I	3	2	96	8.3	1,090

Catalizadores: **1:** Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, **2:** Ácido Carmínico Nocheztlicalli, **3:** Grana Cochinilla pulverizada.

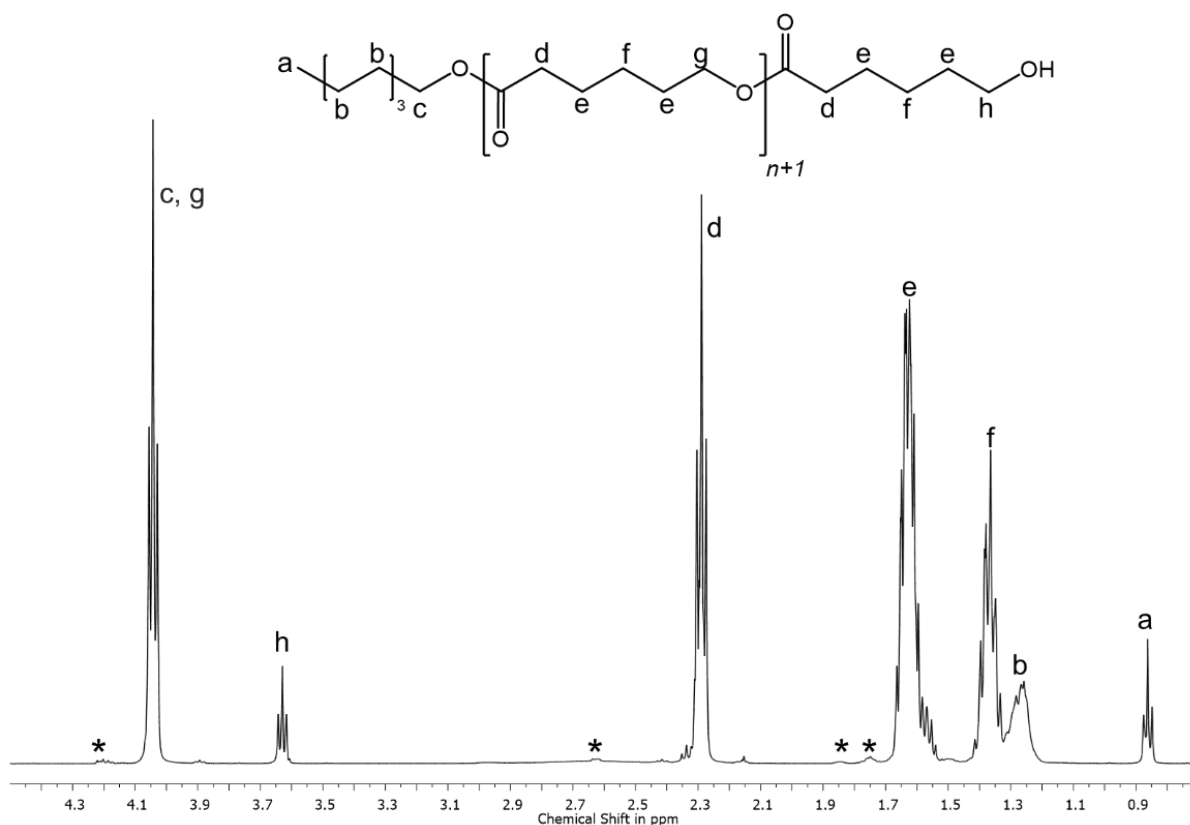
Iniciadores: **1:** 1-octanol, **2:** 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 4 h, razón CL/Iniciador: 10:1.

<sup>a</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.

Se realizaron las reacciones bajo las mismas condiciones que en el análisis preliminar, ya que las reacciones organocatalizadas por Ácido Carmínico y Grana Cochinilla (*véase las muestras AC-1, AC-2 y AC-3, Tabla 4.1*) mostraron porcentajes de conversión excelentes; en las variaciones

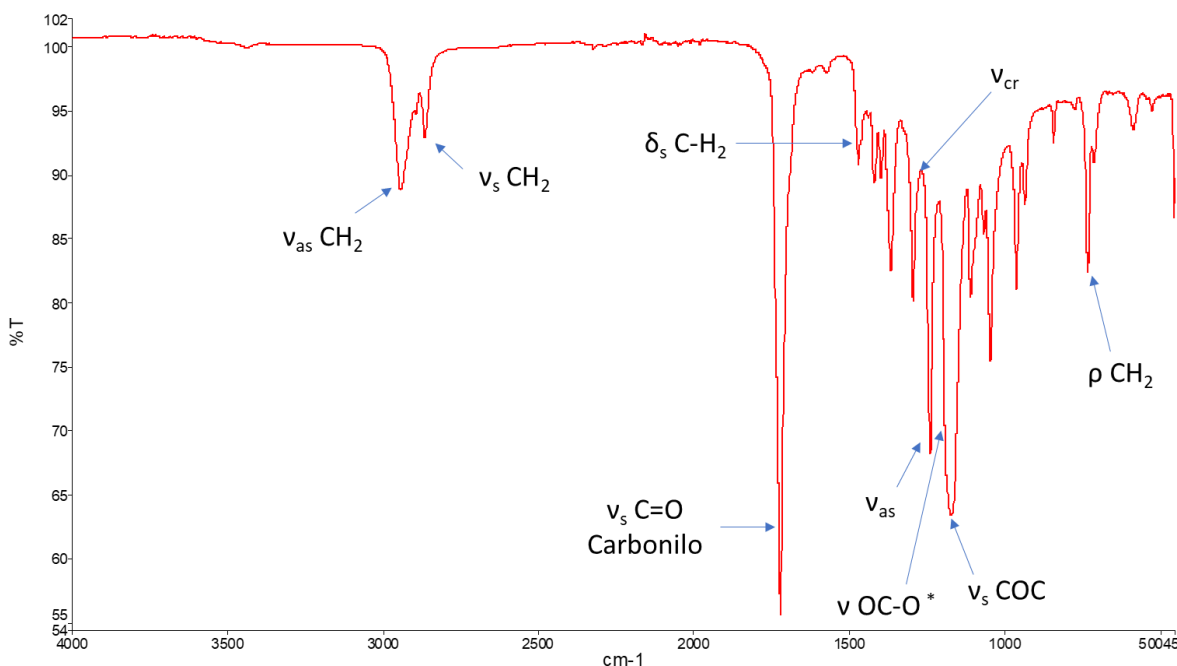
descritas en la Tabla 4.2 podemos observar que los mayores porcentajes de conversión, así como el DP experimental más cercano al teórico ( $DP = 10$ ) se encuentran en las muestras en donde se añadió 1,8-octanodiol como iniciador a la reacción (Muestras C, F e I), posiblemente porque el diol genera una mejor miscibilidad en la fase homogénea de la reacción.



**Figura 4.1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de PCLOH organocatalizada con Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, \* = monómero sin reaccionar, (Muestra B, Tabla 4.2).

En la Figura 4.1 podemos observar las señales representativas de los diferentes grupos funcionales presentes en la alfa-hidroxi-omega-metil PCL (PCLOH) en un espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la muestra B (Tabla 4.2), las cuales han sido descritos en la literatura [1] como los protones:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$  (a) en 0.85 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  (b) en 1.31 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  (c) en 4.05 ppm,  $\text{-O-CO-}$

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  (d) en 2.3 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  (e) en 1.62 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  (f) en 1.37 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-}$  (g) en 4.05 ppm y  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  (h) en 3.64 ppm, también se pueden ver las señales del monómero, etiquetadas con un asterisco, presentes en 4.2, 2.62, 1.85 y 1.75 ppm, así como una señal presente en 2.35 ppm, perteneciente a un grupo  $\text{-CH}_2\text{COOH}$  proveniente de la reacción iniciada por el agua, estos dos últimos grupos de señales son una de las razones por las que el DP no es igual al DP teórico de 10.

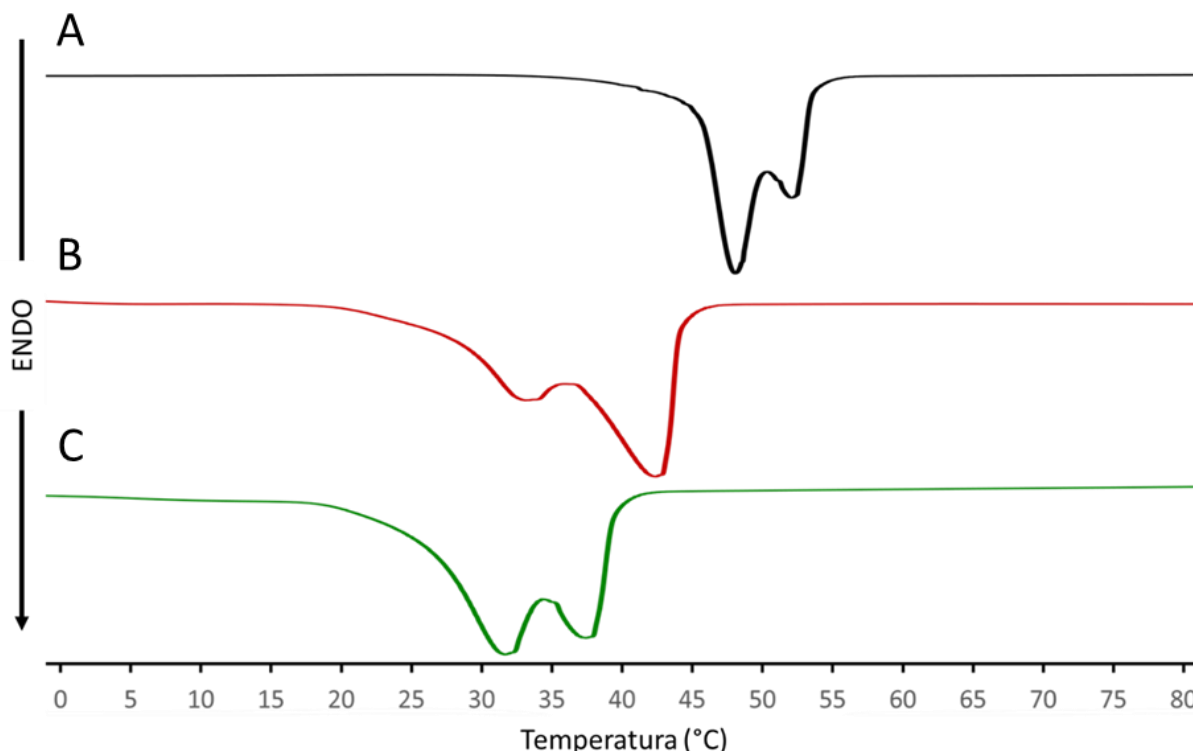


**Figura 4.2.** Espectro infrarrojo de PCLCOOH organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich (Muestra B, Tabla 4.2).

En la Figura 4.2 se ilustra el espectro de FTIR de una PCLOH organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, perteneciente a la Muestra B de la Tabla 4.2, donde se clasifican las diferentes bandas reportadas en la bibliografía [2], estas bandas representan estiramiento



asimétrico ( $\nu_{as}$ ), estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ), tijereteo simétrico ( $\delta_s$ ), estiramiento en la fase cristalina ( $\nu_{cr}$ ), así como flexión o balanceo en el plano ( $\rho$ ).



**Figura 4.3.** Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich (Muestras A, B y C, Tabla 4.2).

**Tabla 4.3.** Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.

Muestra <sup>a</sup>	Iniciador	$M_n^b$ (Da)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$x_i$ (%)
A	N.A.	1,880	47.8	51.7	76.2	52.8
B	1	1,040	32.7	42.3	74.4	53.6
C	2	1,200	31.7	37.4	58.9	47.3

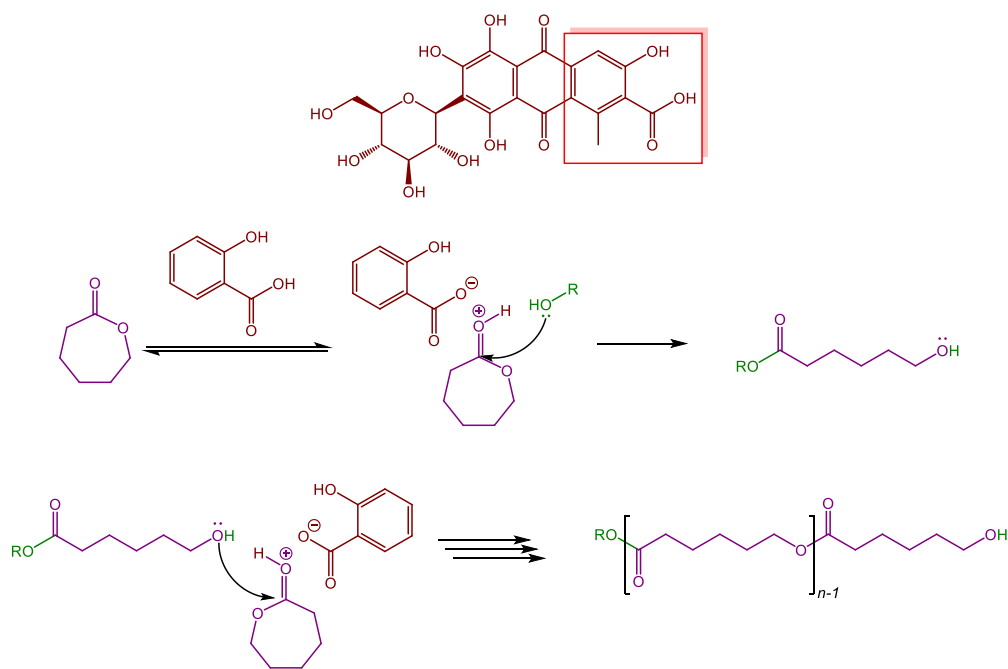
<sup>a</sup> Tabla 4.2.

<sup>b</sup> Calculado mediante RMN.

Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol, N.A.: No Aplica.

El punto de fusión mayor de la muestra A, de 47.8°C, (véase Tabla 4.3) se debe a su mayor  $M_n$ , de 1,880 Da, posiblemente debido a trazas de agua presentes en la reacción, iniciando la

polimerización sin control sobre el DP o  $M_n$ , los dos picos o puntos de fusión observados en cada uno de los termogramas (véase *Figura 4.3*) son una característica inherente de los polímeros y poliésteres, estos son determinados por los diferentes ambientes de microcristalinidad en la cadena polimérica, donde puntos de fusión altos representan a los microdominios cristalinos que están rodeados mayoritariamente de otros microdominios cristalinos, mientras que puntos de fusiones menores representan a los microdominios cristalinos rodeados mayoritariamente por fase amorfa. Se puede observar también la similitud de puntos de fusión entre las muestras B y C 32.7°C y 31.7°C respectivamente (véase *Tabla 4.3*), debido a la similitud de su  $M_n$  1,040 y 1,200 Da. Se puede concluir, entonces, que las muestras de los poliésteres A, B y C son semicristalinas, ya que el porcentaje de cristalinidad se encuentra en aproximadamente 50%.



**Esquema 4.1.** Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la  $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Ácido Carmínico, utilizando la propuesta del Ácido Salicílico como segmento activo.

Se usó como referencia el trabajo de Xu et al. [3] para el mecanismo propuesto para el Ácido Carmínico, ya que en su estructura se encuentra un segmento de Ácido Salicílico el cual se propone como el segmento organocatalítico de la molécula; dentro del mecanismo el iniciador ataca nucleofílicamente al carbono carbonílico del monómero, una vez abierto el anillo el producto actúa como el nuevo iniciador en los pasos de propagación de la polimerización.

Aquellos polímeros organocatalizados por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich presentan una coloración rojo carmín, los organocatalizados por Ácido Carmínico Nocheztlicalli una coloración rojo violeta oscuro y los polímeros organocatalizados por Grana Cochinilla tienen un color rojo indio (véase Anexo AI).

#### 4.1.2 Síntesis y Caracterización de PCL Organocatalizada por Índigo

La ROP de la  $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Índigo se intentó con diferentes tiempos de reacción: 12, 24 y 48 horas, de esta manera se encontró el tiempo de reacción óptimo para este organocatalizador, el cual fue de 48 horas.

**Tabla 4.4.** Síntesis de PCL organocatalizadas por Índigo.

Muestra	Catalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	$M_n^a$ (Da)
<b>J</b>	4	N.A.	63	33.7	3,840
<b>K</b>	4	1	99	10.3	1,300
<b>L</b>	4	2	99	9.5	1,220
<b>M</b>	5	N.A.	98	38.2	4,360
<b>N</b>	5	1	99	11.8	1,470
<b>Ñ</b>	5	2	99	10.6	1,360

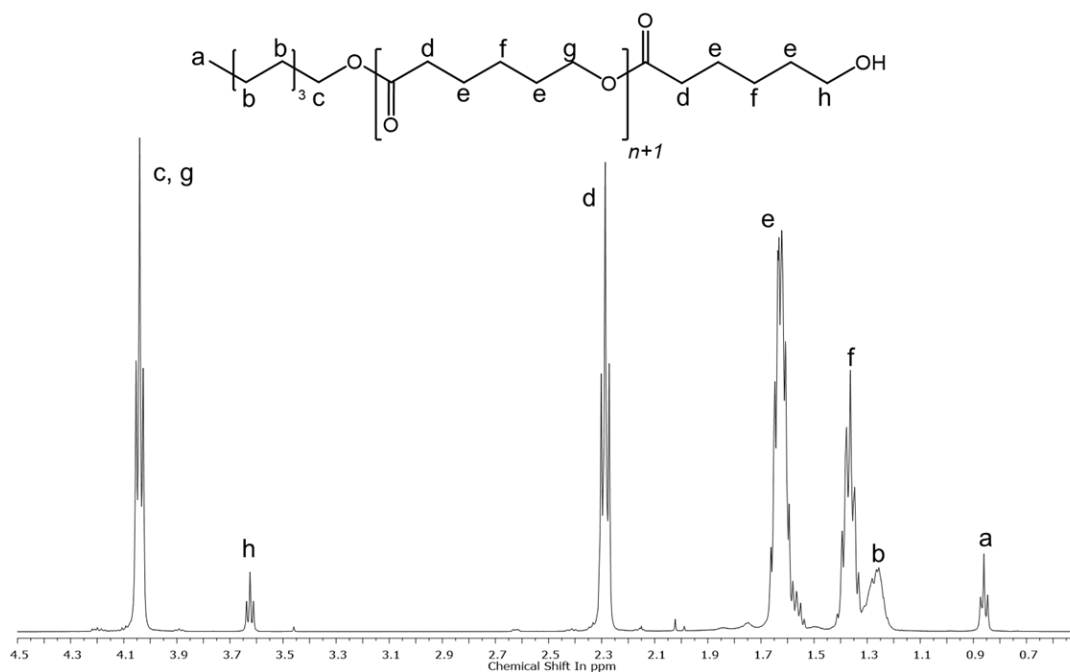
Catalizadores: **4:** Índigo Sigma-Aldrich, **5:** Índigo Nocheztlicalli.

Iniciador: **1:** 1-octanol, **2:** 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 48 h, razón CL/Iniciador: 10:1.

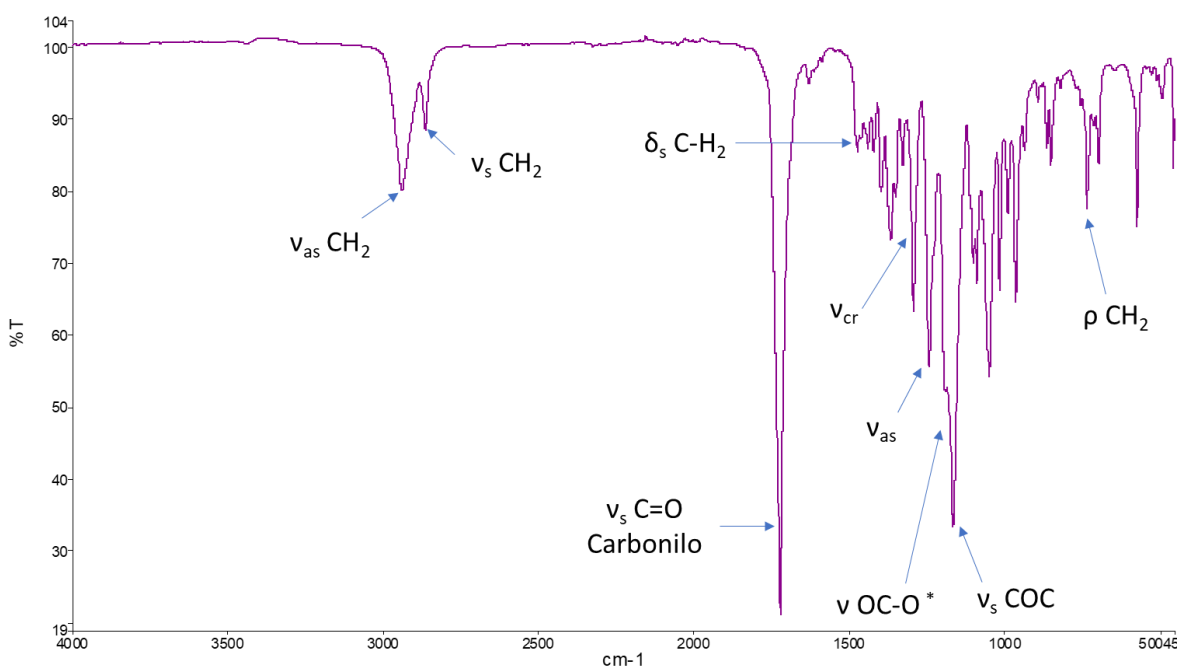
<sup>a</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.

En la Tabla 4.4 se pueden observar los porcentajes de conversión de la ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Índigo, en donde la muestra J, organocatalizada por Índigo Sigma-Aldrich sin iniciador, tiene un porcentaje de conversión (63%) menor que la muestra M, organocatalizada por Índigo Nocheztlicalli sin iniciador añadido, (98%), esto se puede deber a impurezas presentes en el Índigo obtenido de manera artesanal, así como la fracción de humedad la cual pudo haber actuado como iniciador. También se puede contemplar una tendencia en el DP, donde el DP de los polímeros sin iniciadores añadidos es mayor que el de los polímeros iniciados por 1-octanol y este mayor que el de los polímeros iniciados por 1,8-octanodiol. En conclusión, la reacción con Índigo Sigma-Aldrich sin iniciador tiene un porcentaje de conversión regular, mientras que las demás reacciones (K, L, M, N, O y Ñ) tienen porcentajes de conversión excelentes.



**Figura 4.4.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de PCLOH organocatalizada con Índigo Sigma-Aldrich (Muestra K, Tabla 4.4).

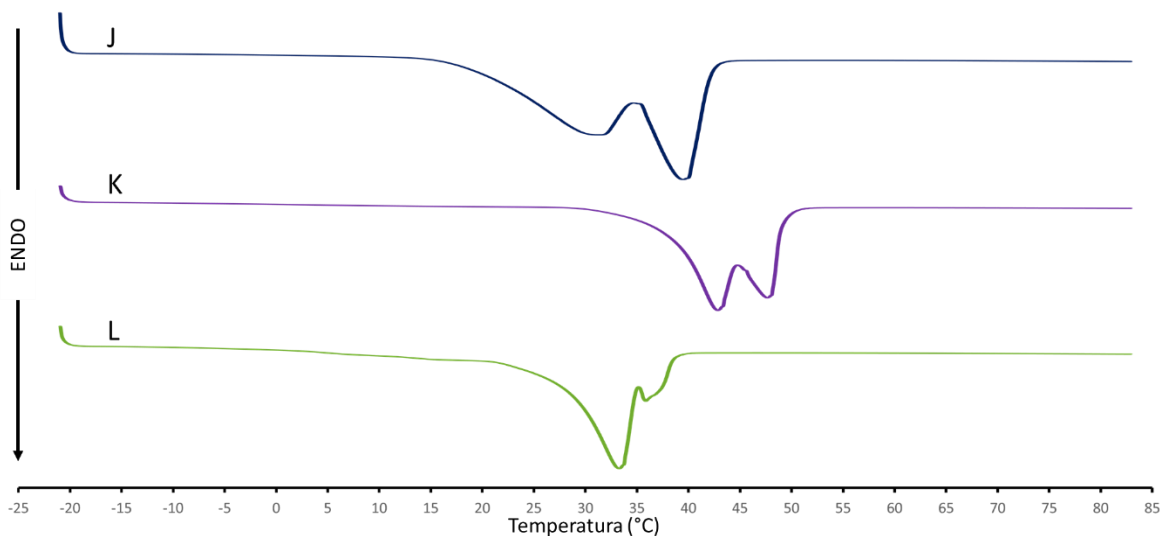
En la Figura 4.4 podemos observar las señales representativas de los diferentes grupos funcionales presentes en la PCLOH en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la muestra L (Tabla 4.4), las cuales han sido descritos en la literatura [1], con las señales de los protones:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$  (a) en 0.85 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  (b) en 1.29 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  (c) en 4.05 ppm,  $\text{-O-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  (d) en 2.3 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  (e) en 1.62 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  (f) en 1.35 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-}$  (g) en 4.05 ppm y  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  (h) en 3.62 ppm, tal y como es el caso de la PCLOH organocatalizada por Ácido Carmínico (véase Figura 4.1).



**Figura 4.5.** Espectro infrarrojo de PCLCOOH organocatalizada por Índigo Sigma-Aldrich (Muestra L, Tabla 4.4).

En la Figura 4.5 se ilustra el espectro de FTIR de una PCLOH organocatalizada por Índigo Sigma-Aldrich, perteneciente a la Muestra L de la Tabla 4.4, donde se clasifican las diferentes bandas reportadas en la bibliografía [2], estas bandas representan estiramiento asimétrico ( $v_{as}$ ),

estiramiento simétrico ( $v_s$ ), tijereteo simétrico ( $\delta_s$ ), estiramiento en la fase cristalina ( $v_{cr}$ ) y flexión o balanceo en el plano ( $\rho$ ).



**Figura 4.6.** Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de 3 muestras de PCL organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich, (Muestras J, K y L Tabla 4.4).

**Tabla 4.5.** Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PCL organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.

Muestra <sup>a</sup>	Iniciador	$M_n$ <sup>b</sup> (Da)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$x_i$ (%)
<b>J</b>	N.A.	3,840	31.4	39.4	51.5	38.1
<b>K</b>	1	1,300	42.7	47.4	83.1	61.4
<b>L</b>	2	1,220	33.3	35.9	69.6	51.4

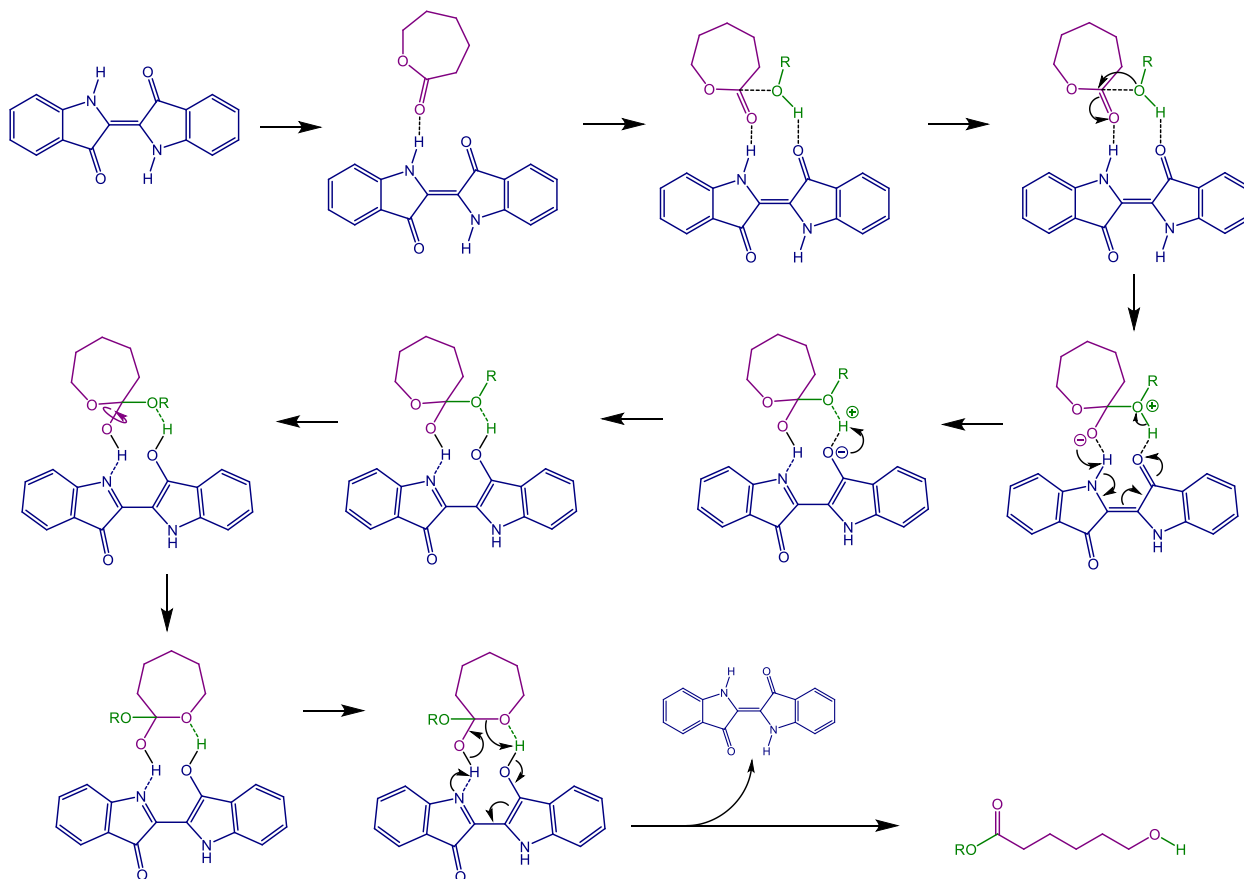
<sup>a</sup> Tabla 4.4.

<sup>b</sup> Calculado mediante RMN.

Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol, N.A.: No Aplica.

En la Figura 4.6 y Tabla 4.5 se pueden observar los puntos de fusión de las muestras J, K y L, organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich, sin embargo se puede notar que la muestra J no sigue la regla de que a mayor  $M_n$ , más alto es el punto de fusión, esto se debe a que la muestra tiene un porcentaje de conversión de menor, por lo que la  $\epsilon$ -Caprolactona restante actúa como

impureza, disminuyendo el punto de fusión. Se puede notar que las muestras son semicristalinas, teniendo porcentajes de cristalinidad de entre 38% y 61%.



**Esquema 4.2.** Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la ε-Caprolactona organocatalizada por Índigo.

Se basó el mecanismo de reacción en el trabajo de Simón et al. [4], pues la estructura del Índigo, como la del TBD, tiene en dos sitios heteroátomos que pueden donar y aceptar protones; y la posibilidad de estabilizar o mover pares de electrones a lo largo de su estructura entre estos átomos, donde una vez iniciada la reacción, el anillo abierto se convierte en el nuevo iniciador en los pasos de propagación. Dentro del mecanismo ocurre un intercambio de protones entre el

monómero (LLA), el Índigo y el iniciador mientras el iniciador ataca nucleofílicamente al carbono carbonílico del monómero; para la apertura de anillo se necesita un reacomodo del monómero donde ocurre otro intercambio de protones, el monómero al abrirse recupera el protón del iniciador y el catalizador recupera su protón.

Los polímeros organocatalizados por Índigo Sigma-Aldrich presentan una coloración amarilla verdosa oscura, los organocatalizados por Índigo Nocheztlicalli tienen coloraciones amarillo verdoso y café rojizo (*véase Anexo A3*). La organocatálisis por Índigo demostró ser más lenta que con Ácido Carmínico.

#### 4.1.3 Síntesis y Caracterización de PCL Organocatalizada por Curcumina

De la misma manera que las reacciones organocatalizadas por Índigo, las reacciones organocatalizadas por Curcumina se realizaron bajo diferentes tiempos de reacción: 12, 24, 48 y 72 horas, siendo 72 horas el tiempo de reacción óptimo para la ROP organocatalizada por Curcumina.

**Tabla 4.6.** Síntesis de PCL organocatalizadas por Curcumina.

Muestra	Catalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> (Da)
O	6	N.A.	85	42.1	4,800
P	6	1	98	9.1	1,440
Q	6	2	99	10.1	1,290

Catalizador: **6**: Curcumina.

Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 72 h, razón CL/Iniciador: 10:1.

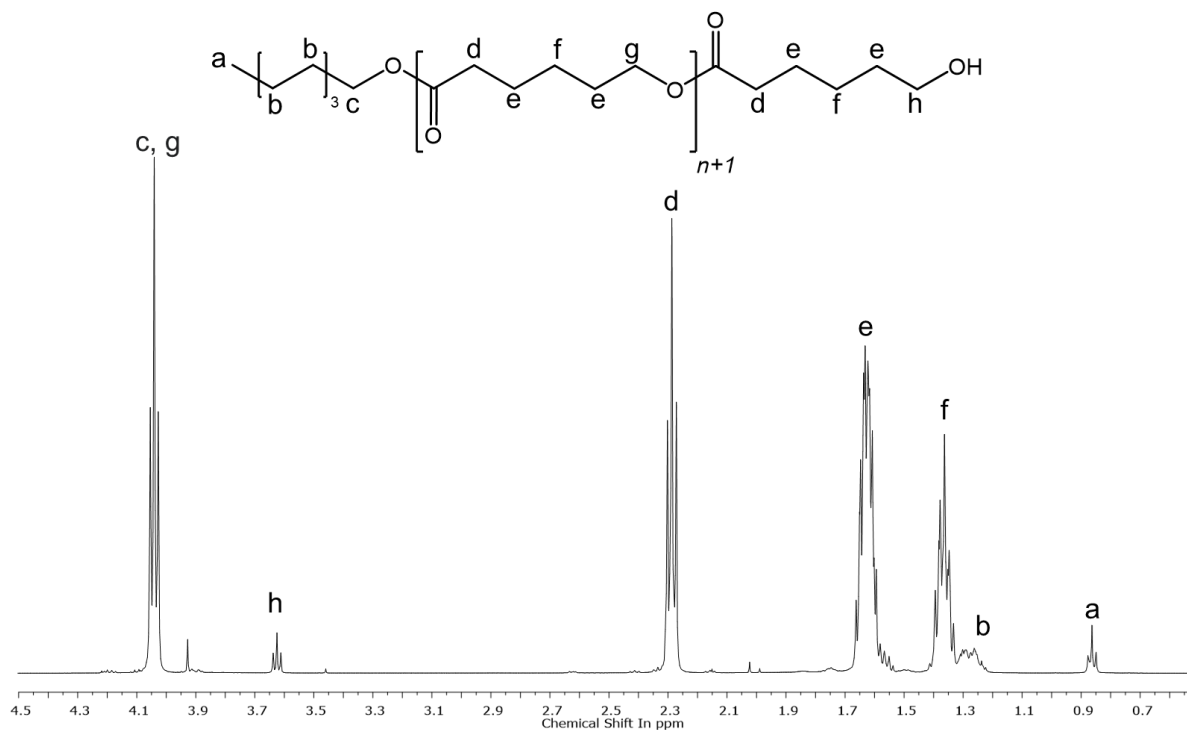
<sup>a</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.

En la Tabla 4.6 se muestran los porcentajes de conversión de PCL organocatalizadas por Curcumina, se puede observar un mayor porcentaje de conversión (85%) para la muestra sin iniciador en comparación con su reacción homóloga de Índigo (63%, *véase Tabla 4.4*), esto se debe al mayor tiempo de reacción que tuvo la polimerización con Curcumina. Las muestras con

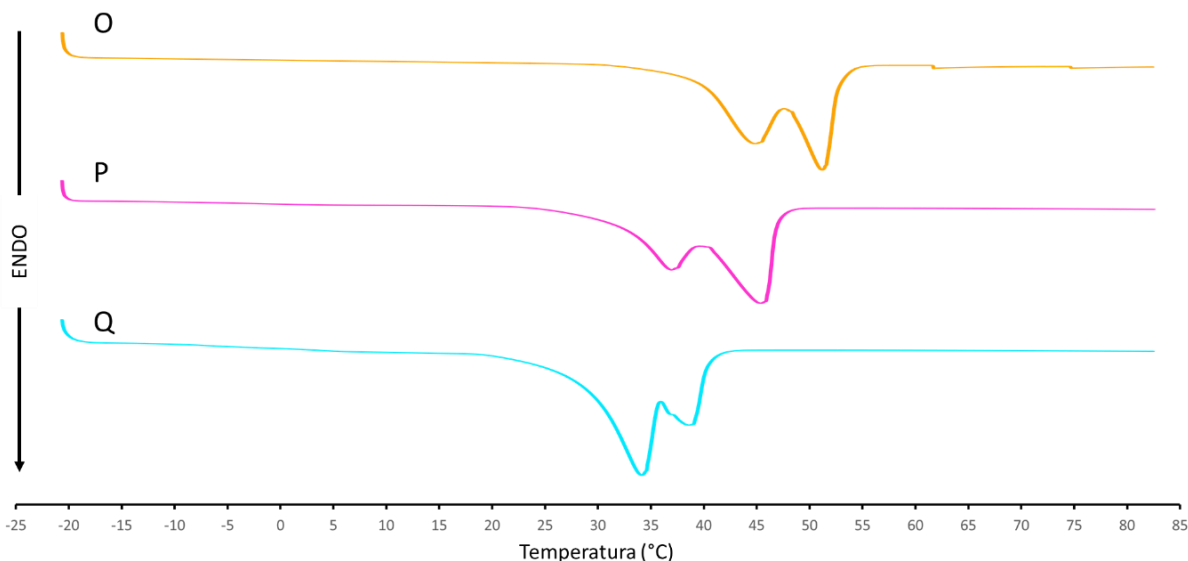


iniciadores añadidos tienen una diferencia menor en los DP en comparación con sus análogos organocatalizados por Ácido Carmínico e Índigo. La muestra O tiene un porcentaje de conversión muy bueno, mientras que las muestras P y Q excelentes.

En la Figura 4.7 podemos observar las señales representativas de los diferentes grupos funcionales presentes en la PCLOH en un espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la Muestra P (Tabla 4.6), las cuales han sido descritos en la literatura [1] como los protones pertenecientes a:  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$  (a) en 0.85 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  (b) en 1.3 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  (c) en 4.4 ppm,  $\text{-O-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  (d) en 2.9 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  (e) en 1.62 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  (f) en 1.36 ppm,  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-}$  (g) en 4.4 ppm y  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  (h) en 3.62 ppm, como sus similares organocatalizados por Ácido Carmínico e Índigo (véase Figuras 4.1 y 4.4).



**Figura 4.7.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de PCLOH organocatalizada con Curcumina (Muestra P, Tabla 4.6).



**Figura 4.8.** Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de 3 muestras de PCL organocatalizadas por Curcumina, (Muestras O, P y Q, Tabla 4.6).

**Tabla 4.7.** Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PCL organocatalizadas por Curcumina.

Muestra <sup>a</sup>	Iniciador	$M_n^b$ (Da)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$x_i$ (%)
O	N.A.	4,800	44.71	51.12	68.84	50.88
P	1	1,440	36.97	45.40	82.57	61.03
Q	2	1,530	34.22	36.60	74.23	54.86

<sup>a</sup> Tabla 4.6.

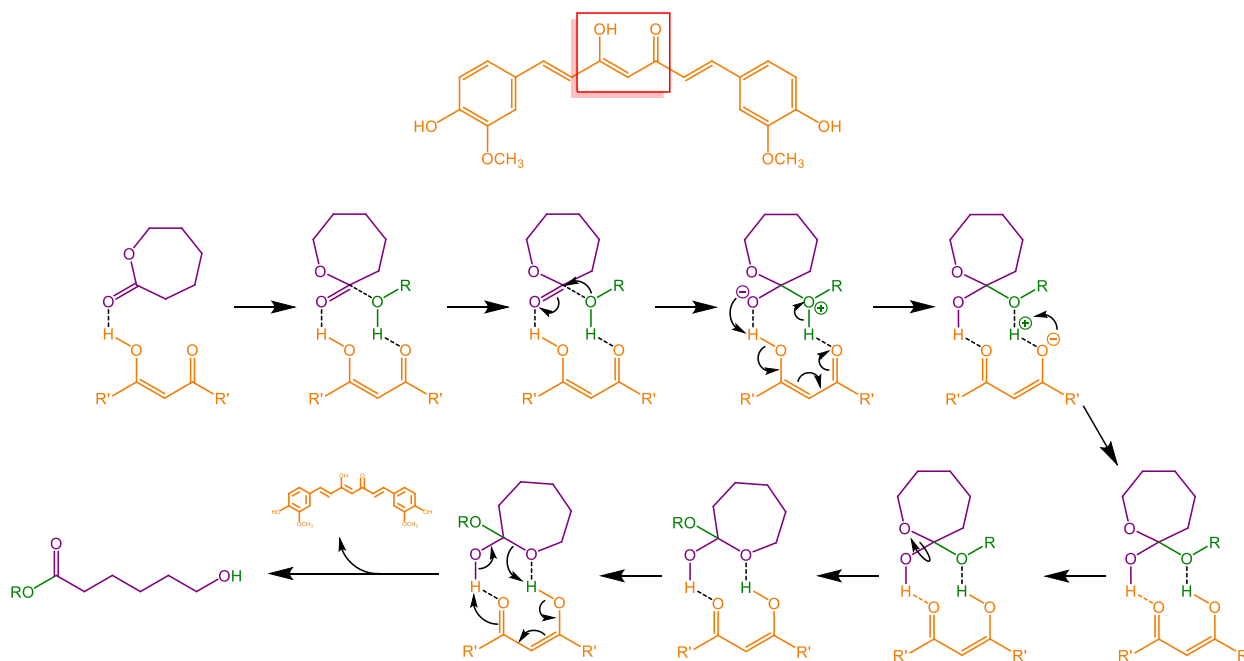
<sup>b</sup> Calculado mediante RMN.

Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol, N.A.: No Aplica.

En la Figura 4.8 y Tabla 4.7 se pueden observar los termogramas de calentamiento y el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) de tres muestras de PCLOH organocatalizadas por Curcumina, se aprecian los diferentes puntos de fusión, donde la muestra O se comporta de manera parecida a la muestra J (véase Tabla 4.5), ya que, aunque su  $M_n$  es mayor (4,800) que los de las muestras P y Q, sólo el 85% de la muestra es PCL, por lo que la  $\epsilon$ -Caprolactona actúa

como contaminante, reduciendo el punto de fusión; se puede observar que los porcentajes de cristalinidad se encuentran aproximadamente entre el 50% y el 60%, por lo que las muestras son semicristalinas.

El mecanismo de reacción para las moléculas enólicas no se encuentra reportado, sin embargo, la Curcumina contiene, como el Índigo, dos heteroátomos que pueden intercambiar protones y electrones, también en su estructura se puede estabilizar el intercambio de pares de protones del par de átomos, por lo que también se tomó el trabajo de Simón et al. [4] como la base para el mecanismo de la Curcumina. Una vez iniciada la reacción y abierto el anillo, este se convierte en el nuevo iniciador en la propagación.



**Esquema 4.3.** Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la  $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Curcumina.

Los polímeros organocatalizados por Curcumina presentan una coloración amarillo intenso café (véase Anexo A5). En el análisis general de la PCL se puede observar una tendencia en el DP:

en las reacciones organocatalizadas por Ácido Carmínico, Grana Cochinilla y Curcumina el DP de los polímeros sintetizados sin iniciador es mayor que el DP de los polímeros iniciados con un diol y este, a su vez, es mayor que el de los polímeros iniciados con un alcohol, mientras que el DP de los polímeros organocatalizados por Índigo es mayor cuando no hay iniciador que cuando se inicia la reacción con un alcohol y este es mayor que el de las reacciones iniciadas por un diol.

Se observa también una tendencia en la cristalinidad de los polímeros obtenidos organocatalizados con Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, Índigo Sigma-Aldrich y Curcumina, siendo en todos los casos el polímero iniciado por 1-octanol el de mayor cristalinidad, sin embargo todos los polímeros son semicristalinos.

#### **4.2 Síntesis de Poli-L-Lactida (PLLA)**

Tomando en cuenta los resultados de la ROP de la  $\epsilon$ -Caprolactona se realizaron reacciones de prueba para la ROP de L-Lactida (LLA) con Ácido Carmínico e Índigo Sigma-Aldrich durante 4 horas, en las cuales se notó una disminución en la actividad organocatalítica del Ácido Carmínico, así como un aumento de la actividad del Índigo al tener resultados parecidos a los del Ácido Carmínico.

### 4.2.1 Síntesis y Caracterización de PLLA Organocatalizada por Ácido Carmínico

**Tabla 4.8.** Síntesis de PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico.

Muestra	Catalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	$M_n^a$ (Da)
<b>R</b>	1	N.A.	94	16.8	1,210
<b>S</b>	1	1	94	16.4	1,180
<b>T</b>	1	2	92	17.4	1,250

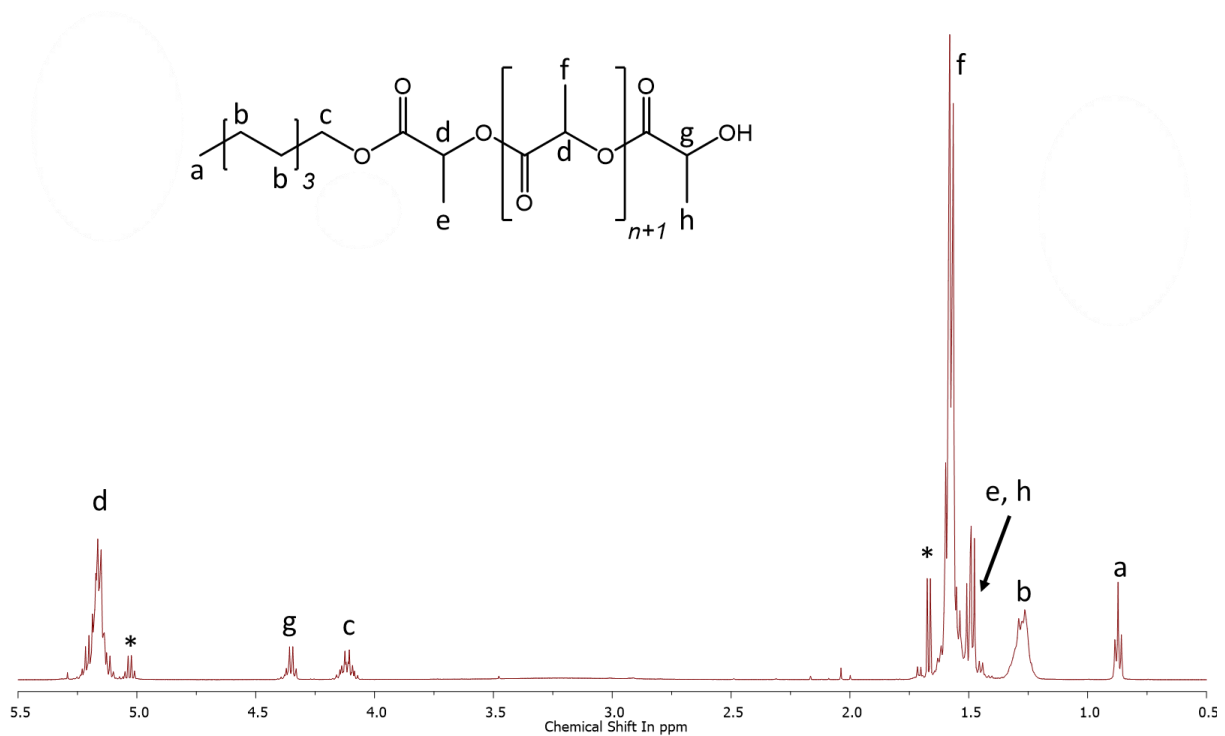
Catalizador: **1**: Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.

Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 24 h, razón LLA/Iniciador: 10:1.

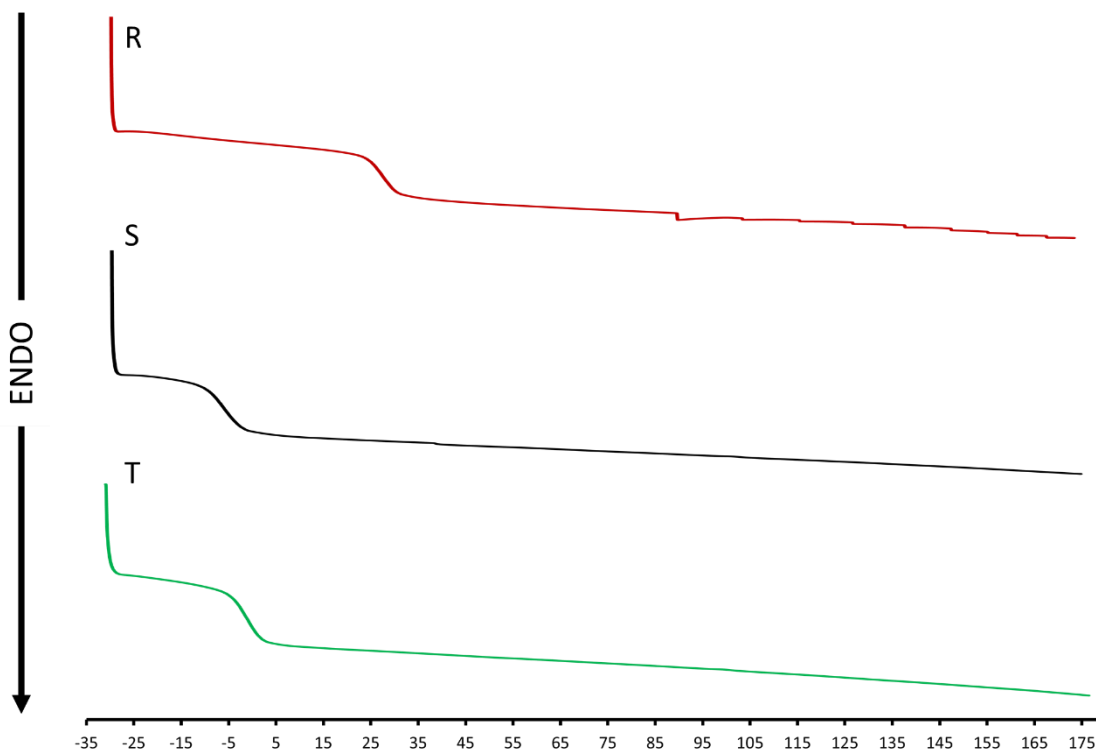
<sup>a</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.

En la Tabla 4.8 se muestran los resultados del análisis a 3 muestras de PLLA, podemos observar un porcentaje de conversión de más del 90% para todas las muestras, sin embargo esta conversión se logró hasta las 24 horas de reacción, a diferencia de las reacciones homólogas de ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona, la cual tuvo un tiempo de reacción de 4 horas; de la misma manera, se puede notar un incremento en el porcentaje de conversión de las muestras de polímeros sin iniciadores añadidos, donde la muestra A, de PCL, tiene un porcentaje de conversión del 88% (véase Tabla 4.2), mientras que el de la muestra R, de PLLA, es de 94%. Los porcentajes de conversión para las reacciones de ROP de L-Lactida organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich son excelentes.



**Figura 4.9.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de PLLA organocatalizada con Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, \* = monómero sin reaccionar, (Muestra S, Tabla 4.8).

En la Figura 4.9 podemos observar las señales representativas de los diferentes grupos funcionales presentes en la PLLA en un espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la Muestra S (Tabla 4.9), las cuales han sido descritos en la literatura [5] como los protones pertenecientes al alcohol iniciador (a, b y c) y los protones pertenecientes a los distintos tipos de metilos presentes en la PLLA (e, f y h) y metinos (d y g).



**Figura 4.10.** Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, (Muestras R, S y T, Tabla 4.8).

**Tabla 4.9.** Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich.

Muestra <sup>a</sup>	Iniciador	$M_n^b$ (Da)	$T_g$ (°C)
<b>R</b>	N.A.	1,210	32.46
<b>S</b>	1	1,180	-0.81
<b>T</b>	2	1,250	1.76

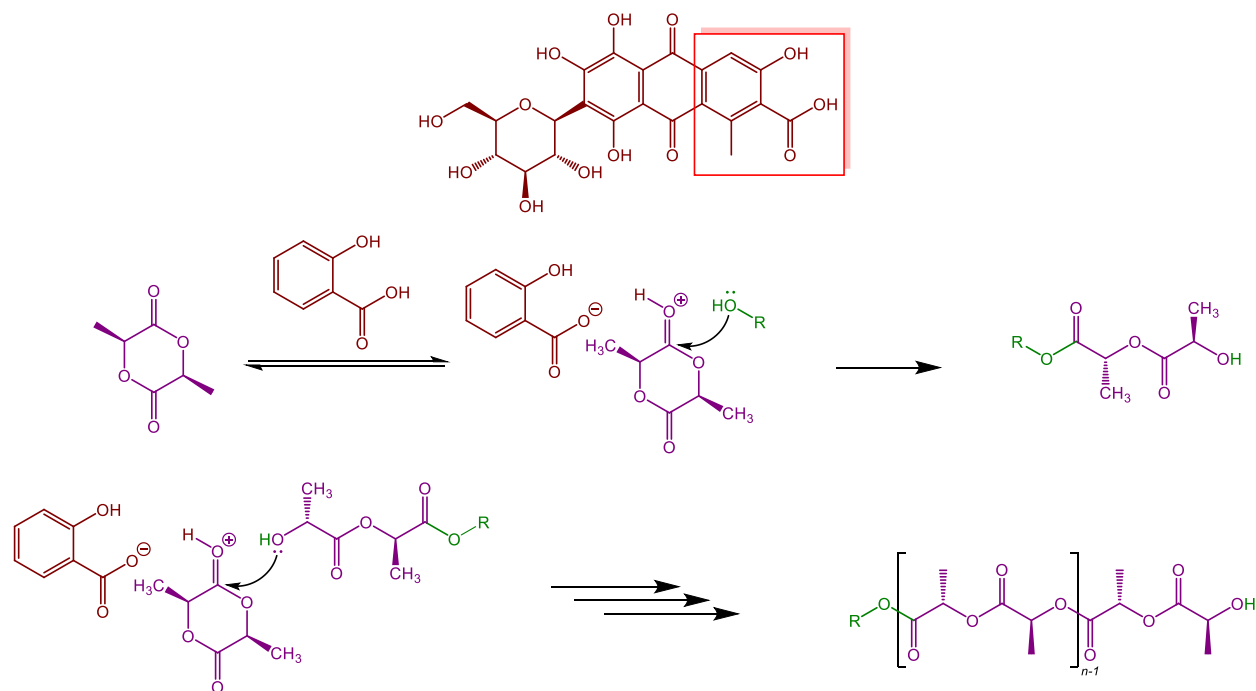
<sup>a</sup> Tabla 4.8.

<sup>b</sup> Calculado mediante RMN.

Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol, N.A.: No Aplica.

En la Figura 4.10 y Tabla 4.9 se ilustra el análisis de DSC de las muestras sinterizadas de PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, donde se puede observar una

completa ausencia de microdominios cristalinos, pues en el análisis no se encontraron puntos de fusión, esto es respaldado por el estado físico de las muestras.



**Esquema 4.4.** Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la L-Lactida organocatalizada por Ácido Carmínico, utilizando la propuesta del Ácido Salicílico como segmento activo.

Al igual que su contraparte de la PCL, se usó como referencia el trabajo de Xu et al. [3] para el mecanismo propuesto para el Ácido Carmínico, de la misma manera, una vez abierto el anillo el producto actúa como el nuevo iniciador en los pasos de propagación de la polimerización.

Los polímeros de L-Lactida organocatalizados por Ácido Carmínico, en contraste a los polímeros de  $\epsilon$ -Caprolactona, se presentan como un líquido altamente viscoso con un color rojo carmín (véase Anexo A7).



### 4.2.2 Síntesis y Caracterización de PLLA Organocatalizada por Índigo

**Tabla 4.10.** Síntesis de PLLA organocatalizadas por Índigo.

Muestra	Catalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	$M_n^a$ (Da)
U	4	N.A.	59	19.7	1,420
V	4	1	96	18	1,300
W	4	2	96	17.2	1,240

Catalizador: **4**: Índigo Sigma-Aldrich.

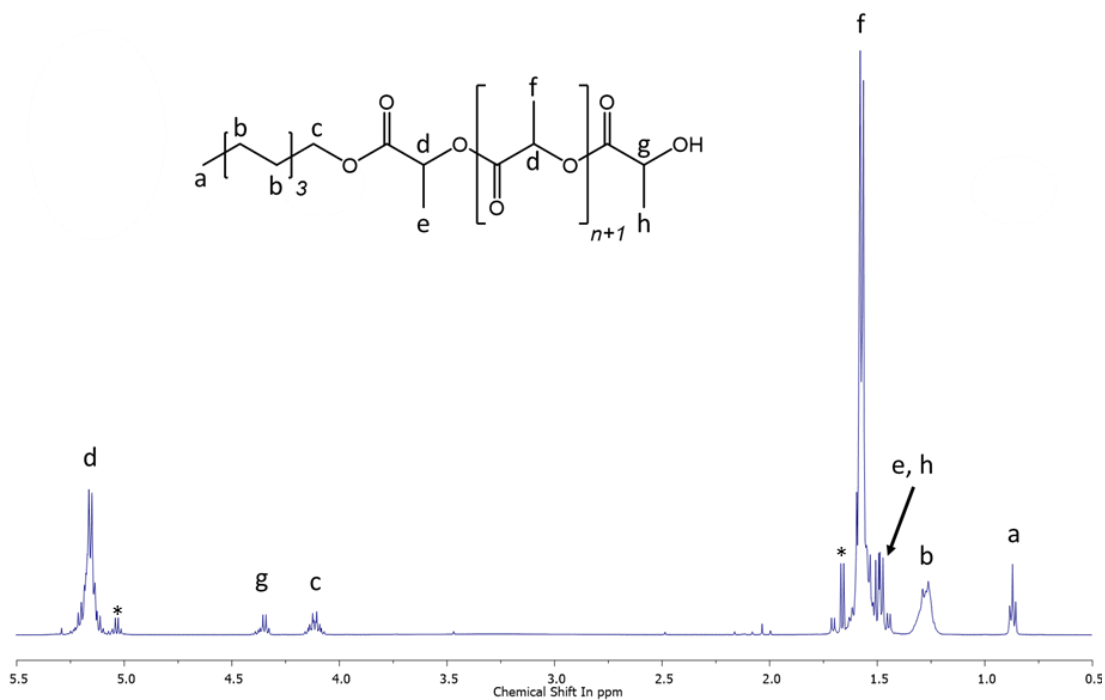
Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 24 h, razón LLA/Iniciador: 10:1.

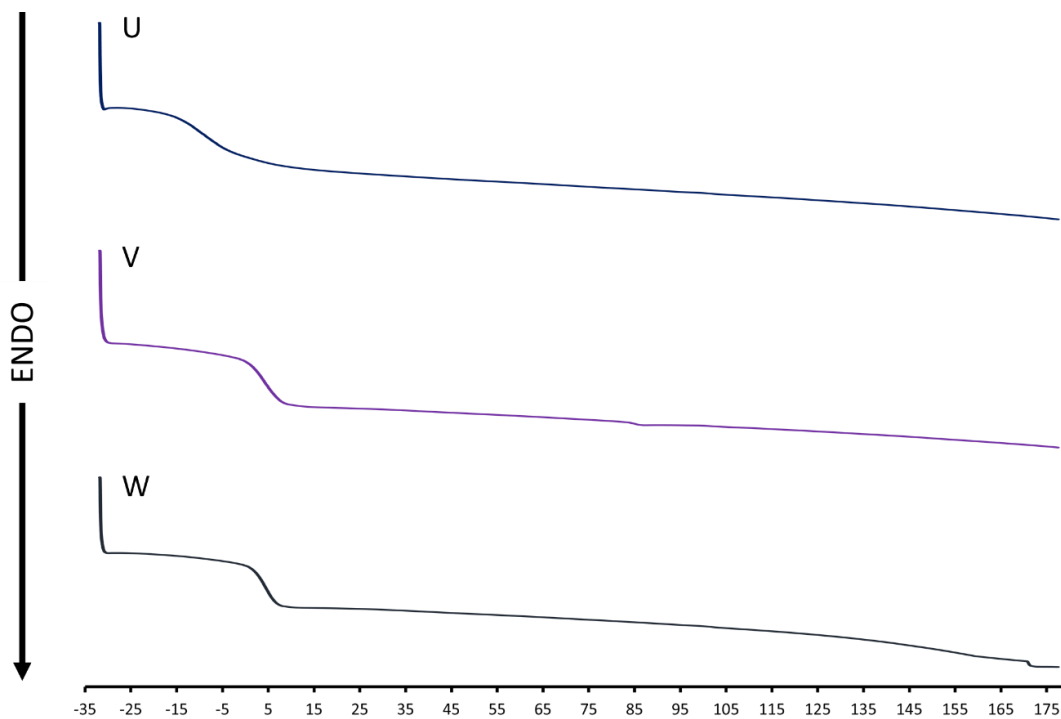
<sup>a</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.

En la Tabla 4.10 se muestran los resultados del análisis de PLLA organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich; se puede observar una tendencia al comparar los resultados con los obtenidos en la Tabla 4.4, en donde las reacciones sin iniciadores añadidos tienen un menor porcentaje de conversión que aquellas con 1-octanol y 1,8-octanodiol añadidos como iniciadores. Tal como con sus homólogos de ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona, la reacción sin iniciador tiene un porcentaje de conversión regular, mientras que las reacciones V y W tienen porcentajes de conversión excelentes.

En la Figura 4.11. podemos observar las señales representativas de los diferentes grupos funcionales presentes en la PLLA en un espectro de RMN <sup>1</sup>H de la Muestra V (Tabla 4.10), las cuales han sido descritos en la literatura [5] como los protones pertenecientes al alcohol iniciador (a, b y c) y los protones pertenecientes a los distintos tipos de metilos presentes en la PLLA (e, f y h) y metinos (d y g).



**Figura 4.11.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de PLLA organocatalizada con Índigo Sigma-Aldrich, \* = monómero sin reaccionar, (Muestra V, Tabla 4.10).



**Figura 4.12.** Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PLLA organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich, (Muestras U, V y W, Tabla 4.10).

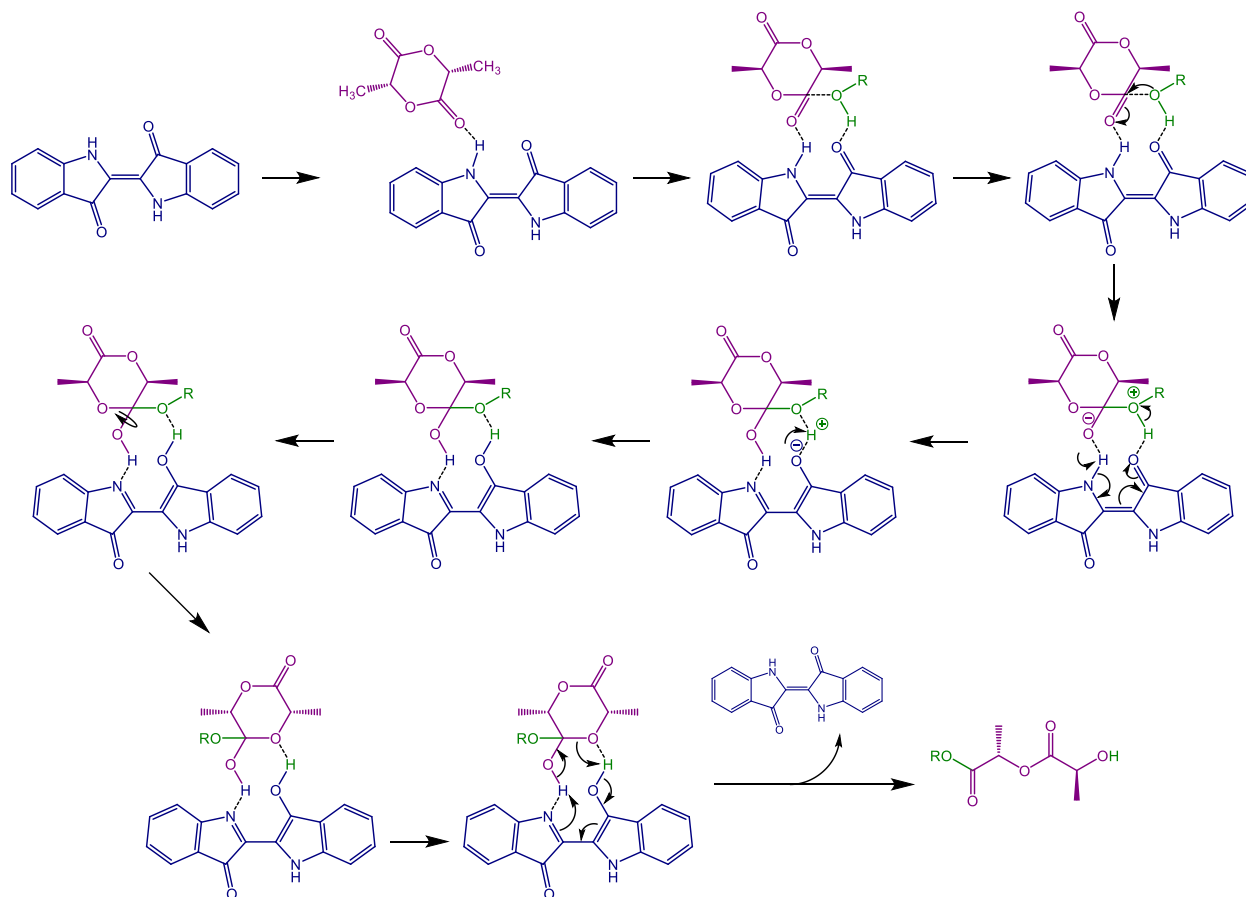
**Tabla 4.11.** Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PLLA organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.

Muestra <sup>a</sup>	Iniciador	$M_n$ <sup>b</sup> (Da)	$T_g$ (°C)
U	N.A.	1,420	-9.21
V	1	1,300	4.68
W	2	1,240	4.98

<sup>a</sup> Tabla 4.10.<sup>b</sup> Calculado mediante RMN.Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol, *N.A.*: No Aplica.

En la Figura 4.12 y Tabla 4.11 se indican los resultados del análisis de DSC de las muestras de PLLA organocatalizadas por Índigo, se puede notar que la  $T_g$  de la muestra U es menor aunque el  $M_n$  sea parecido, esto se debe a que no toda la muestra está compuesta por PLLA. De la misma manera que las muestras organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich se observa que no existe un microdominio cristalino, por la ausencia de puntos de fusión, esto también es apoyado por el estado físico de las muestras, ya que los polímeros obtenidos son líquidos de alta viscosidad, con color azul intenso (índigo) (véase Anexo A9).

Tal y como con su homólogo de PCL, se basó el mecanismo de reacción en el trabajo de Simón et al. [4], donde una vez la reacción iniciada, el anillo abierto se convierte en el nuevo iniciador en los pasos de propagación.



**Esquema 4.5.** Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la L-Lactida organocatalizada por Índigo [4].

#### 4.2.3 Síntesis y Caracterización de PLLA Organocatalizada por Curcumina

**Tabla 4.12.** Síntesis de PLLA organocatalizadas por Curcumina.

Muestra	Catalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> (Da)
X	6	N.A.	35	11.1	800
Y	6	1	66	7.4	530
Z	6	2	86	14.2	1,020

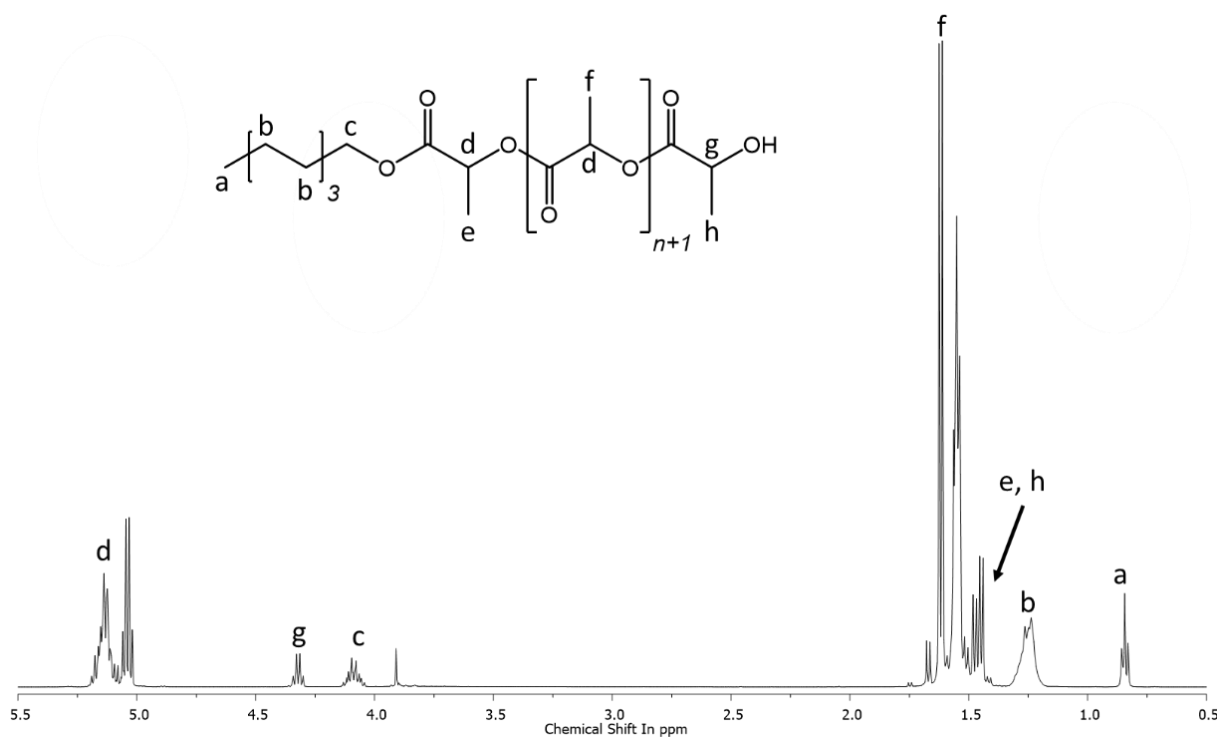
Catalizador: **6**: Curcumina.

Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 24 h, razón LLA/Iniciador: 10:1.

<sup>a</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.

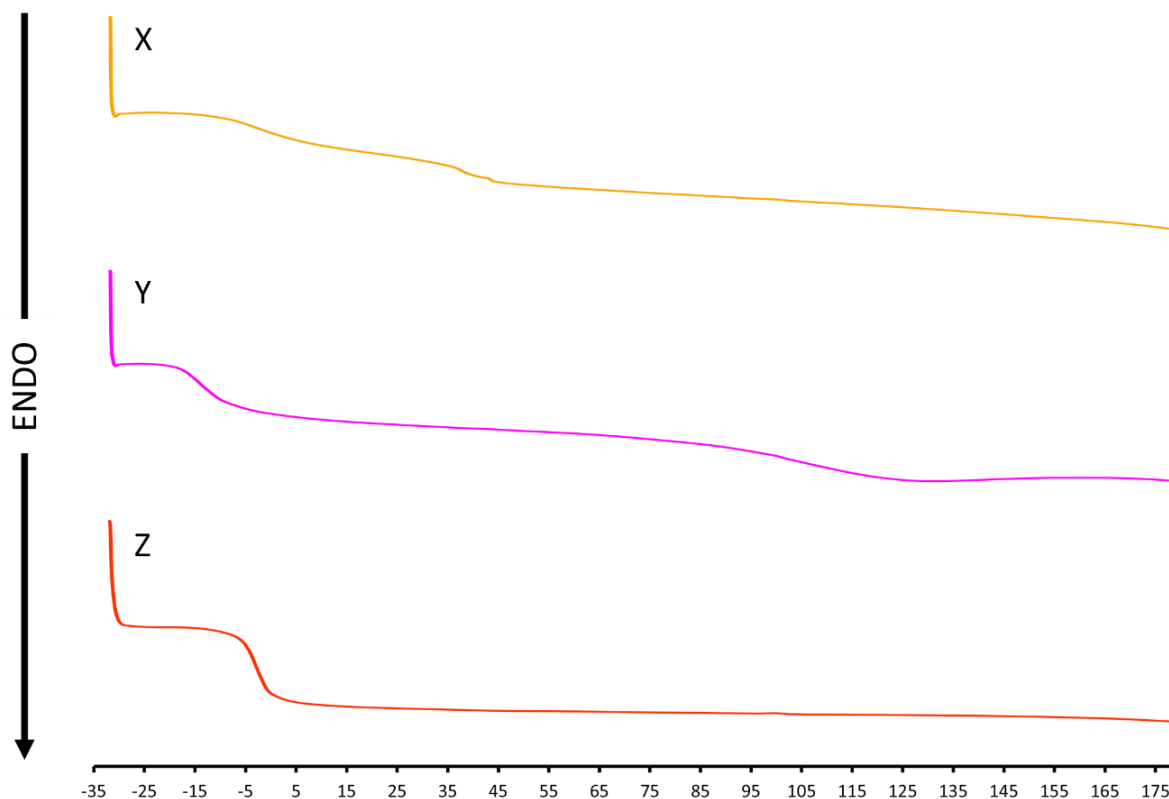
En la Tabla 4.12 se presentan los resultados del análisis de PLLA organocatalizadas por Curcumina, se puede observar una mejora en los tiempos de reacción al compararlo con sus homólogos de ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona, sin embargo, los porcentajes de conversión son pobres en comparación con los de las muestras organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich o Índigo Sigma-Aldrich.



**Figura 4.13.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de PLLA organocatalizada con Curcumina, (Muestra Y, Tabla 4.12) [5].

En la Figura 4.14 y Tabla 4.13 se observan los resultados del análisis de DSC a las muestras de PLLA organocatalizadas por Curcumina, en donde se puede apreciar que tampoco existe un microdominio cristalino en las muestras, se puede observar que la  $T_g$  de la muestra Y ( $-13.46^\circ\text{C}$ )

es menor las muestras X y Z (-2.99 y -2.38 respectivamente); de la misma manera se puede observar que a menor  $M_n$  es menor la  $T_g$ .



**Figura 4.14.** Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de PLLA organocatalizadas por Curcumina, (Muestras X, Y y Z, Tabla 4.12).

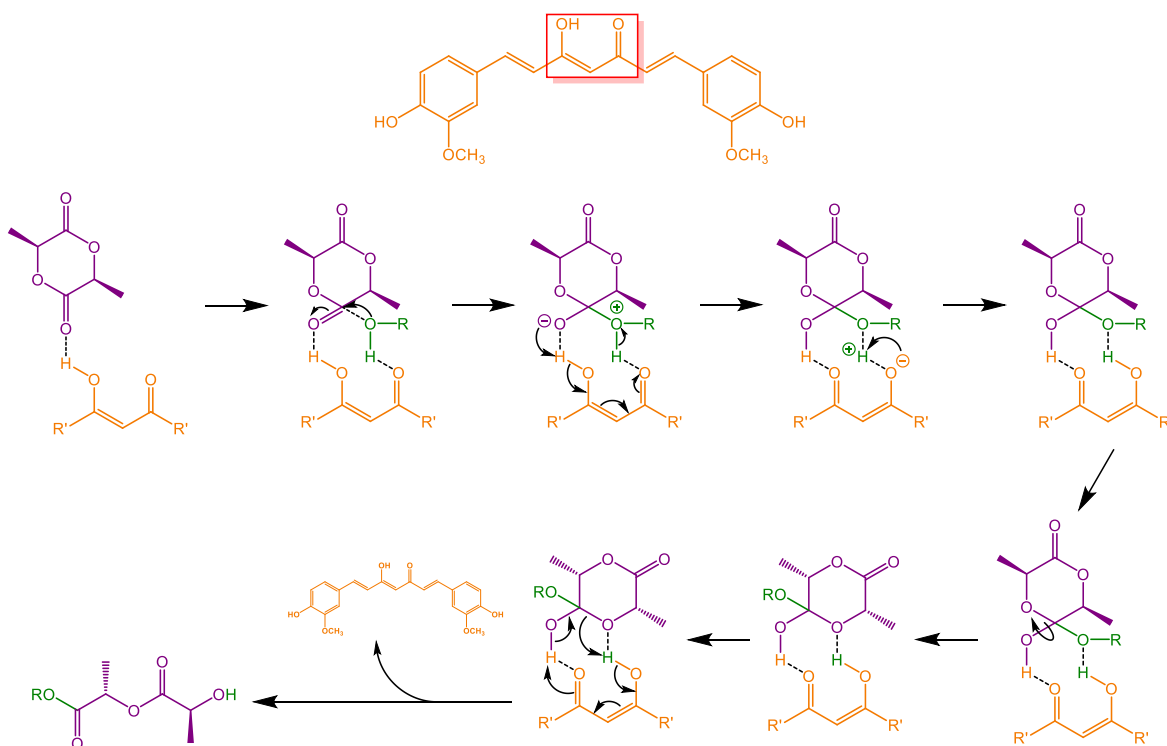
**Tabla 4.13.** Resultados de los termogramas de DSC de 3 muestras de PLLA organocatalizadas por Curcumina.

Muestra <sup>a</sup>	Iniciador	$M_n^b$ (Da)	$T_g$ (°C)
X	N.A.	800	-2.99
Y	1	530	-13.46
Z	2	1,020	-2.38

<sup>a</sup> Tabla 4.12.

<sup>b</sup> Calculado mediante RMN.

Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol, N.A.: No Aplica.



**Esquema 4.6.** Mecanismo de reacción propuesto para la ROP de la L-Lactida organocatalizada por Curcumina.

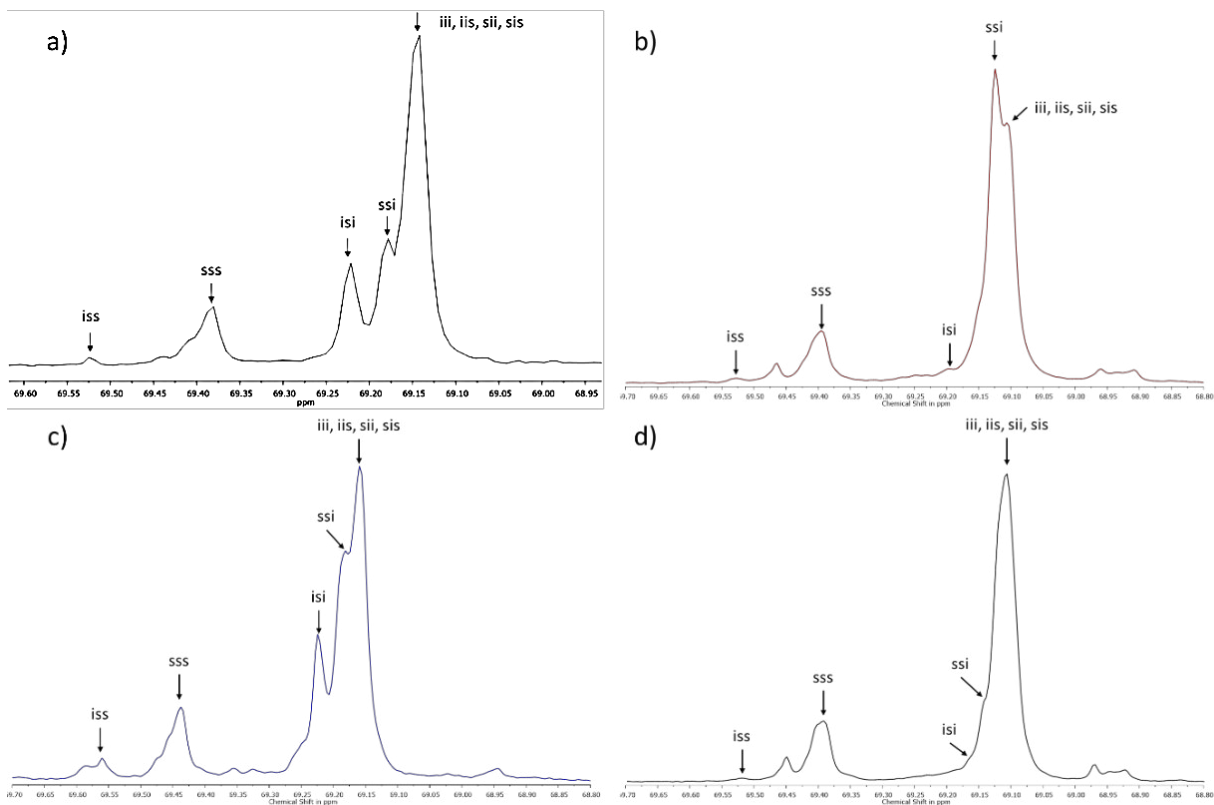
El mecanismo de reacción utilizado para describir la reacción de ROP de PCL organocatalizada con Curcumina, basándose en el trabajo de Simón et al. [4] se adaptó para explicar la ROP de PLLA organocatalizada por Curcumina.

Debido al bajo porcentaje de conversión, los crudos de reacción de los polímeros sin iniciador añadido y con 1-octanol como iniciador se solidifican, mientras que el polímero iniciado por 1,8-octanodiol, tal como en los casos de las PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico e Índigo, es un líquido altamente viscoso. Las tres reacciones presentan un color amarillo intenso (véase Anexo A11).

Al comparar los análisis de las muestras de PLLA se puede observar un mayor control sobre el DP al usarse Índigo Sigma-Aldrich como organocatalizador, pues los DP experimentales, (véase *Tabla 4.10*) se encuentran más cercanos al DP teórico de 20 que el de aquellas muestras organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, (véase *Tabla 4.8*) y estos, por su parte, son más cercanos que los DP de las muestras organocatalizadas por Curcumina (véase *Tabla 4.12*).

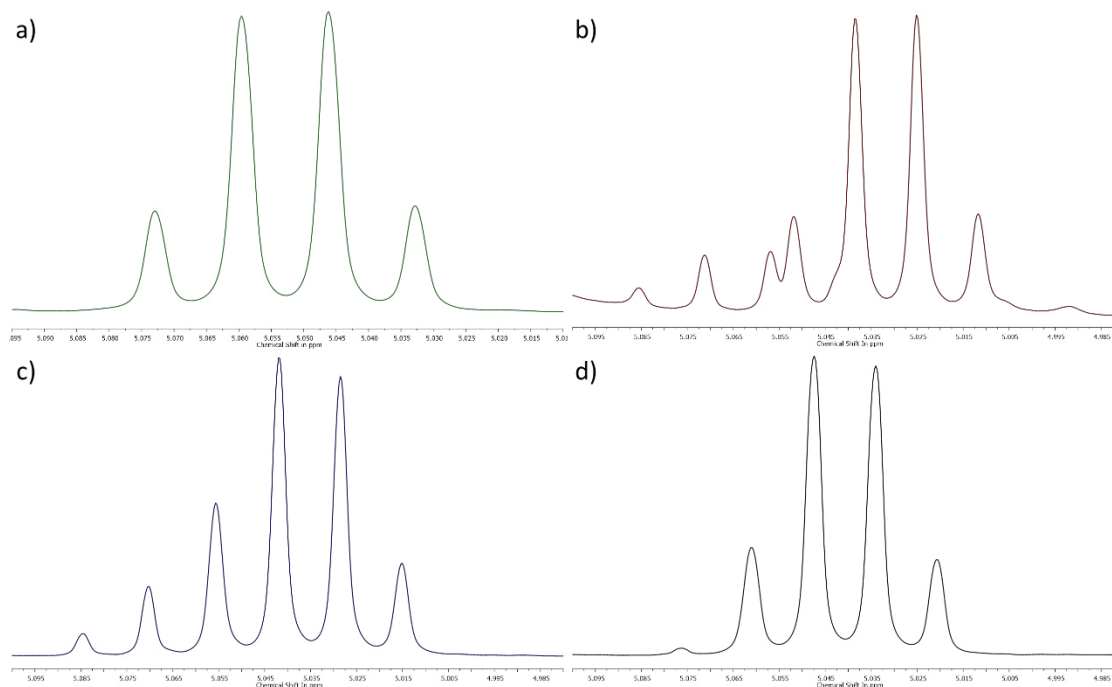
Comparando los termogramas y los valores obtenidos del análisis de DSC de las muestras de PLLA se observa, como se ha mencionado antes, que ninguna tiene fase cristalina, se pueden deducir dos causas: los colorantes disrumen la fase cristalina de los polímeros, o existe una racemización de la L-Lactida, polimerizándose en poli-D,L-Lactida (PDLLA), en lugar de poli-L-Lactida: para confirmar esta suposición se obtuvieron espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  y se compararon las señales con señales reportadas en la bibliografía [6, 7].





**Figura 4.15.** Comparación de espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de PLLA en  $\text{CDCl}_3$  a) en la bibliografía [6] y PLLA organocatalizadas por b) Ácido Carmínico, c) Índigo y d) Curcumina.

Se realizó también, un acercamiento a los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de las PLLA iniciadas por 1-octanol en el rango de 5.1 a 4.98 ppm, donde se encuentran las señales del monómero, y de 5.095 a 5.01 para el monómero L-Lactida.



**Figura 4.16.** Comparación de espectros de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de a) L-Lactida y PLLA organocatalizadas por b) Ácido Carmínico (Muestra R, Tabla 4.8), c) Índigo (Muestra U, Tabla 4.10) y d) Curcumina (Muestra X, Tabla 4.12).

En la Figura 4.16 se puede observar un cuadruplete en el espectro del monómero en el inciso a; sin embargo se pueden notar cambios en esta señal en los espectros de PLLA (incisos b, c y d), donde se pueden encontrar al menos dos cuadrupletes traslapados con la señal de monómero en la PLLA organocatalizada por Ácido Carmínico y un cuadruplete traslapado en la PLLA organocatalizada con Índigo y con Curcumina (en menor medida en el caso de la Curcumina).

### 4.3 Síntesis de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida)

Se realizaron reacciones preliminares a distintos tiempos de reacción, 4, 20 y 48 horas, para encontrar el tiempo de reacción óptimo, siendo este de 48 horas.

**Tabla 4.14.** Síntesis de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizadas por colorantes.

Muestra	Catalizador	Iniciador	% <sub>CL</sub> / <sub>%<sub>LLA</sub></sub>	DP <sub>Teo</sub>	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> (Da)
<b>I</b>	2	1	90/10	11	99	12.9	1,380
<b>II</b>	2	1	70/30	13	98	11.8	1,170
<b>III</b>	2	1	50/50	15	98	16.1	1,460
<b>IV</b>	2	1	30/70	17	98	16	1,330
<b>V</b>	2	1	10/90	19	97	18.6	1,440
<b>VI</b>	4	1	90/10	11	98	12.4	1,320
<b>VII</b>	4	1	70/30	13	98	12.5	1,230
<b>VIII</b>	4	1	50/50	15	97	14.8	1,330
<b>IX</b>	4	1	30/70	17	97	14.7	1,230
<b>X</b>	4	1	10/90	19	95	16.9	1,310

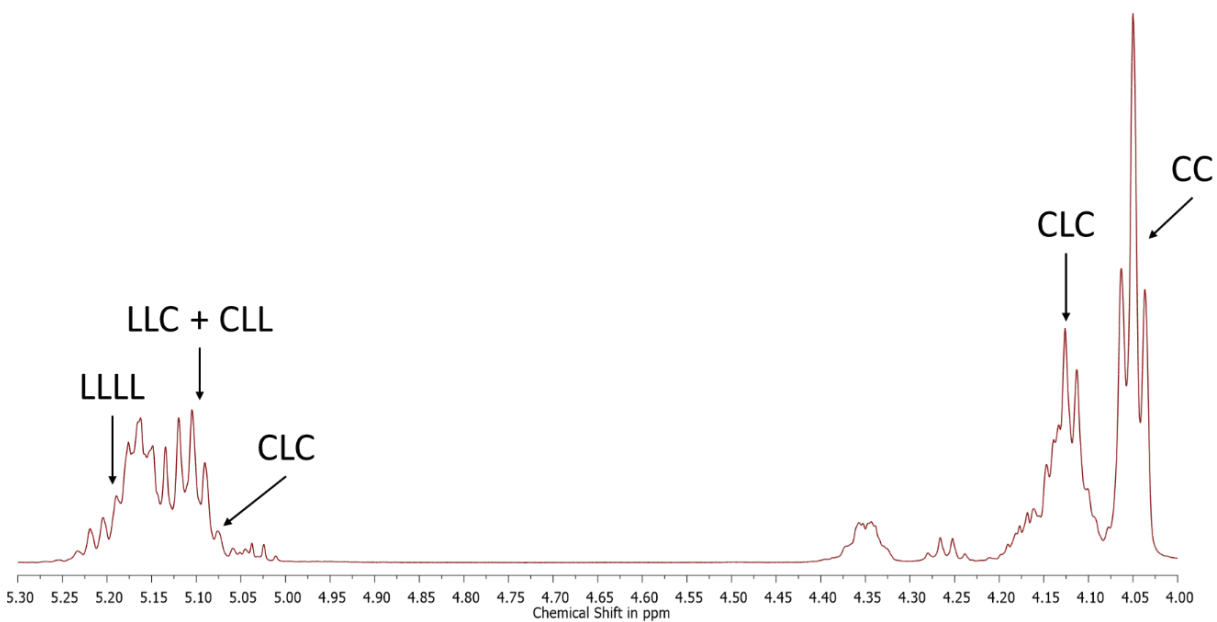
Catalizadores: **2:** Ácido Carmínico Nocheztlicalli, **4:** Índigo Sigma-Aldrich.

Iniciador: **1:** 1-octanol.

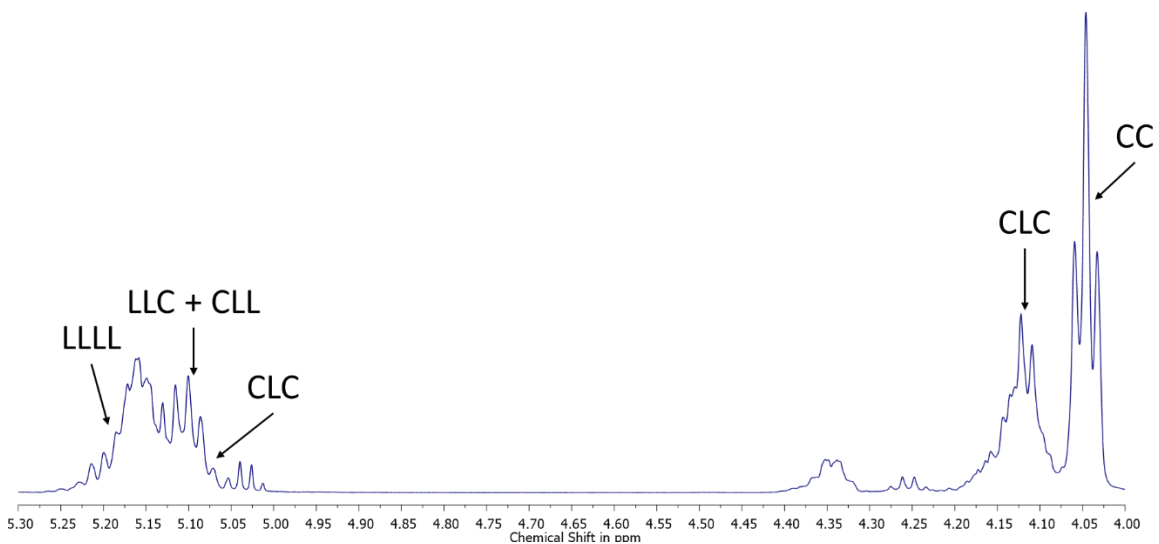
Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 24 h, razón Monómeros/Iniciador: 10:1.

<sup>a</sup> Calculado mediante RMN, DP<sub>Teo</sub>: DP Teórico.

En la Tabla 4.14 se ilustran los resultados del análisis a 5 muestras de copolímeros Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) con razones molares  $\epsilon$ -Caprolactona/L-Lactida 9:1, 7:3, 5:5, 3:7 y 1:9 organocatalizados por Ácido Carmínico Nocheztlicalli y 5 muestras organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich, donde se puede apreciar porcentajes de conversión excelentes para todas las muestras presentadas, así como un DP experimental más cercano para las muestras organocatalizadas por Ácido Carmínico Nocheztlicalli que con Índigo Sigma-Aldrich.



**Figura 4.17.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizada con Ácido Carmínico Nocheztlicalli, (Muestra III, Tabla 4.14) [8].

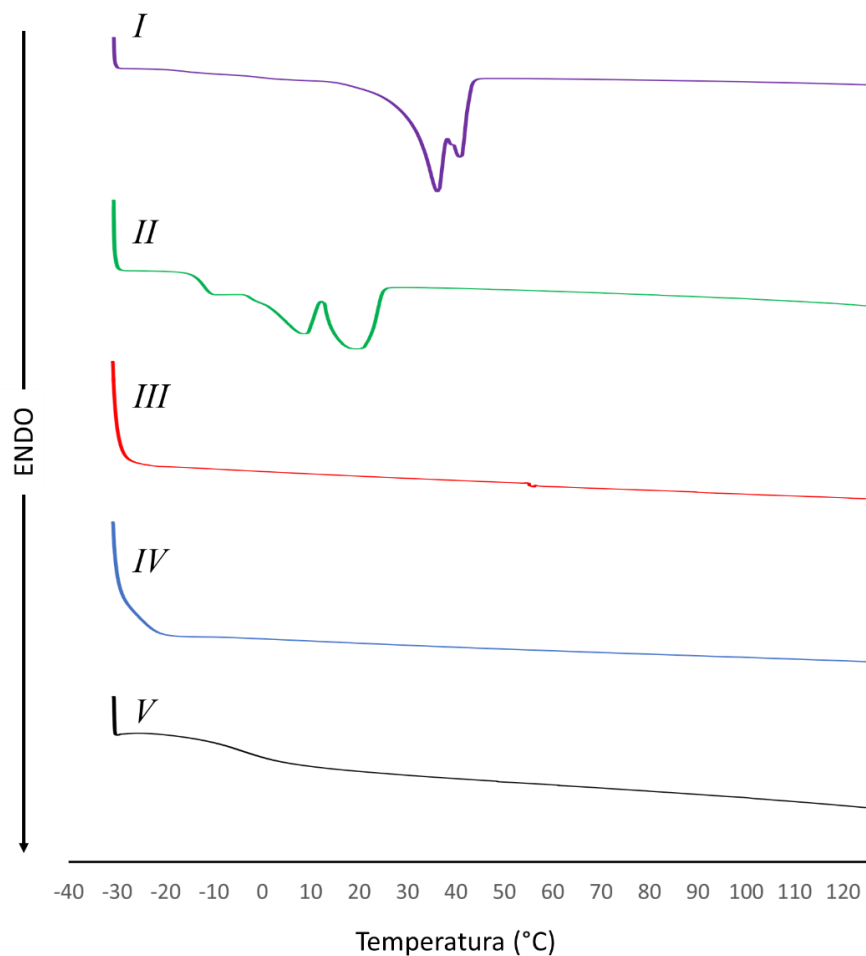


**Figura 4.18.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizada con Índigo Sigma-Aldrich, (Muestra VI, Tabla 4.14) [8].

En las figuras 4.17 y 4.18 se presentan los espectros de RMN  $^1\text{H}$  de dos muestras de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) iniciadas con 1-octanol con una proporción  $\epsilon$ -Caprolactona/L-Lactida 50:50, en donde se pueden apreciar la clasificación de las señales observadas en el rango de 5.3 a 4 ppm, pertenecientes a diferentes acomodos de los monómeros dentro de la estructura, los cuales van desde un acomodo de solamente un monómero (LLLL y CC) a un acomodo combinado de ambos monómeros (LLC + CLL y CLC).

Los copolímeros obtenidos con una razón molar 9:1  $\epsilon$ -Caprolactona/L-Lactida se presentan como un sólido, mientras que los copolímeros con razones molares 7:3, 5:5, 3:7 y 1:9  $\epsilon$ -Caprolactona/L-Lactida, se presentan como líquidos altamente viscosos sin importar el organocatalizador utilizado. Los copolímeros organocatalizados por Ácido Carmínico Nocheztlicalli presentan una coloración rojo violeta oscuro y los organocatalizados por Índigo Sigma-Aldrich un color azul intenso (índigo) (véase Anexo A13).

En la Figura 4.19 y Tabla 4.15 se muestran los termogramas de calentamiento y análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido de 5 muestras de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizadas por Ácido Carmínico Nocheztlicalli, donde podemos observar en las muestras *I* y *II* picos de fusión pertenecientes a los microdominios cristalinos, para la muestra *I* se muestra el microdominio cristalino rodeado de microdominios amorfos un punto de fusión en  $36^\circ\text{C}$  y para los microdominios cristalinos rodeados mayoritariamente por otros microdominios cristalinos un punto de fusión en  $40.6^\circ\text{C}$ , para la muestra *II*, estos puntos de fusión se encuentran en  $8.2^\circ\text{C}$  y  $19.8^\circ\text{C}$  respectivamente. También se pueden observar una  $T_g$  en las muestras *II* y *V*, con una  $T_g$  de  $-11.8^\circ\text{C}$  para la muestra *II* y de  $-4.6$  para la muestra *V*.



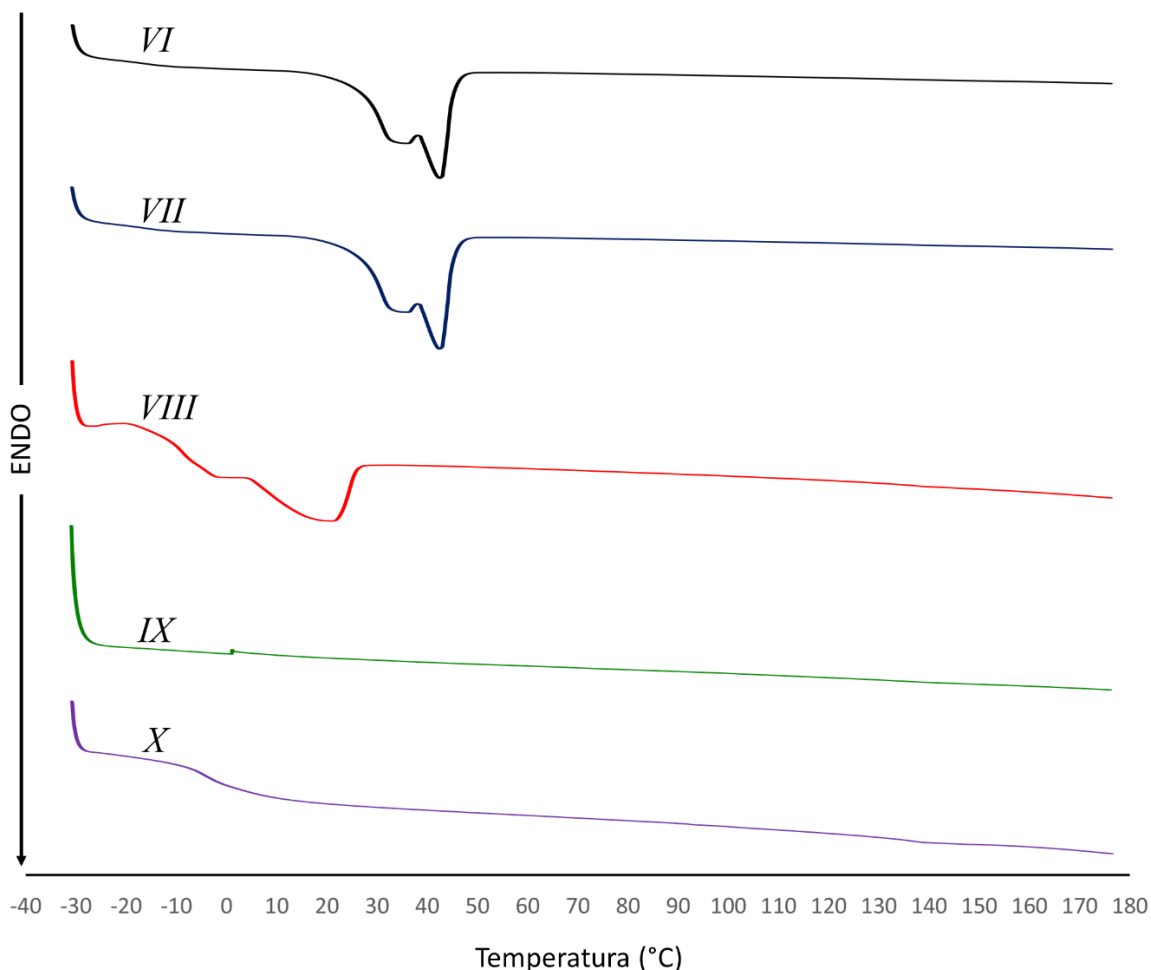
**Figura 4.19.** Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizadas por Ácido Carmínico Nocheztlicalli, (Muestras *I* (90:10 CL/LLA), *II* (70:30 CL/LLA), *III* (50:50 CL/LLA), *IV* (30:70 CL/LLA) y *V* (10:90 CL/LLA), Tabla 4.14).

**Tabla 4.15.** Resultados de los termogramas de DSC de 5 muestras de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizadas por Ácido Carmínico Nocheztlicalli.

Muestra <sup>a</sup>	$M_n^b$ (Da)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_g$ (°C)
<i>I</i>	1,380	36	40.6	61.5	N.A.
<i>II</i>	1,170	8.2	19.8	20.7	-11.8
<i>III</i>	1,460	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
<i>IV</i>	1,330	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
<i>V</i>	1,440	N.A.	N.A.	N.A.	-4.6

<sup>a</sup> Tabla 4.14.

<sup>b</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.



**Figura 4.20.** Termogramas de calentamiento en Calorimetría Diferencial de Barrido de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich, (Muestras *VI* (90:10 CL/LLA), *VII* (70:30 CL/LLA), *VIII* (50:50 CL/LLA), *IX* (30:70 CL/LLA) y *X* (10:90 CL/LLA), Tabla 4.14).

**Tabla 4.16.** Resultados de los termogramas de DSC de 5 muestras de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich.

Muestra <sup>a</sup>	$M_n^b$ (Da)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_g$ (°C)
<i>VI</i>	1,320	36.2	42.4	59.1	N.A.
<i>VII</i>	1,230	-2	19.3	21.6	N.A.
<i>VIII</i>	1,330	20.9	N.A.	11.7	N.A.
<i>IX</i>	1,230	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
<i>X</i>	1,310	N.A.	N.A.	N.A.	-4.1

<sup>a</sup> Tabla 4.14.

<sup>b</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.

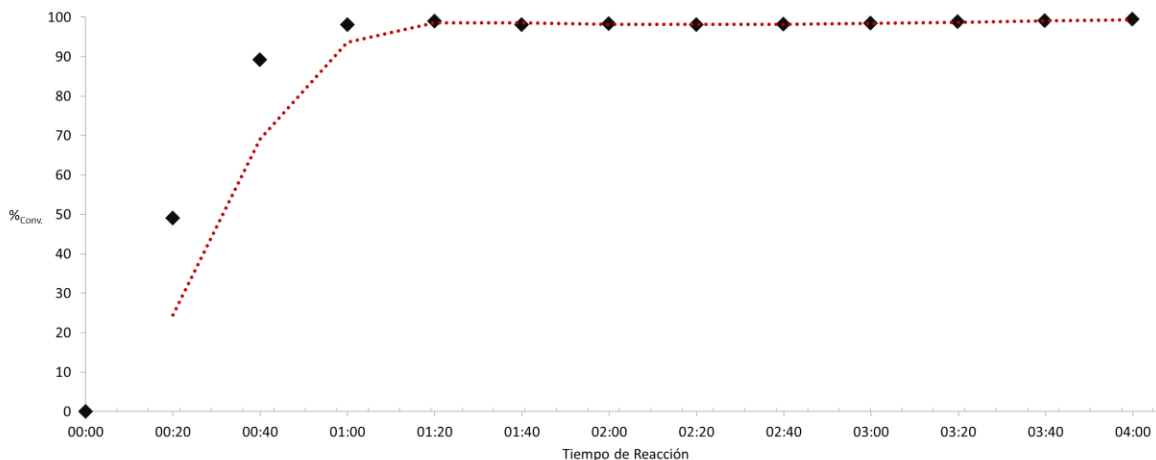
En la Figura 4.20 y Tabla 4.16 se muestran los termogramas de calentamiento y los resultados del análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido de 5 muestras de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich, donde se pueden apreciar puntos de fusión para 3 de las muestras analizadas, siendo estas la *VI*, *VII* y *VIII*, se pueden observar los puntos de fusión de los microdominios cristalinos rodeados mayoritariamente por microdominios amorfos en la muestra *VI* en 36.2°C, en la muestra *VII* en -2°C y en la muestra *VIII* en 20.9°C, así como los puntos de fusión de los microdominios cristalinos rodeados en su mayoría por microdominios amorfos en la muestra *VI* en 42.4°C y en la muestra *VII* en 19.3°C. De la misma manera se puede encontrar una  $T_g$  en la muestra *X* en -4.1°C.

#### 4.4 Estudio Cinético

Se realizó un estudio cinético de PCL iniciada por 1-heptanol, organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich durante 4 horas tomando una alícuota cada 20 minutos bajo las mismas condiciones de reacción, 150°C y 100 rpm, utilizadas para la homopolimerización organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, Nocheztlicalli y Grana Cochinilla pulverizada.

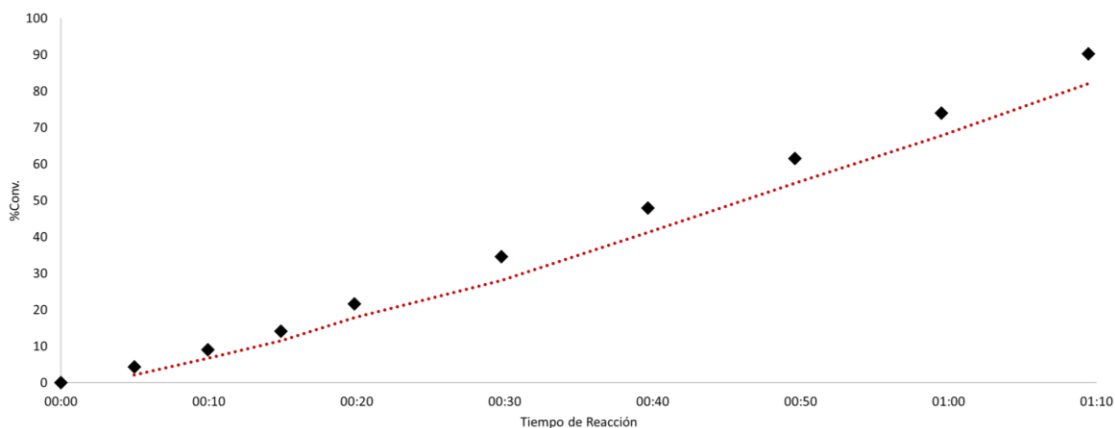
En la Figura 4.21 se muestra la cinética de reacción de la ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich con 1-heptanol como iniciador. Se puede observar un incremento en el porcentaje de reacción lineal, con un porcentaje de reacción excelente a partir de la primera hora de reacción.





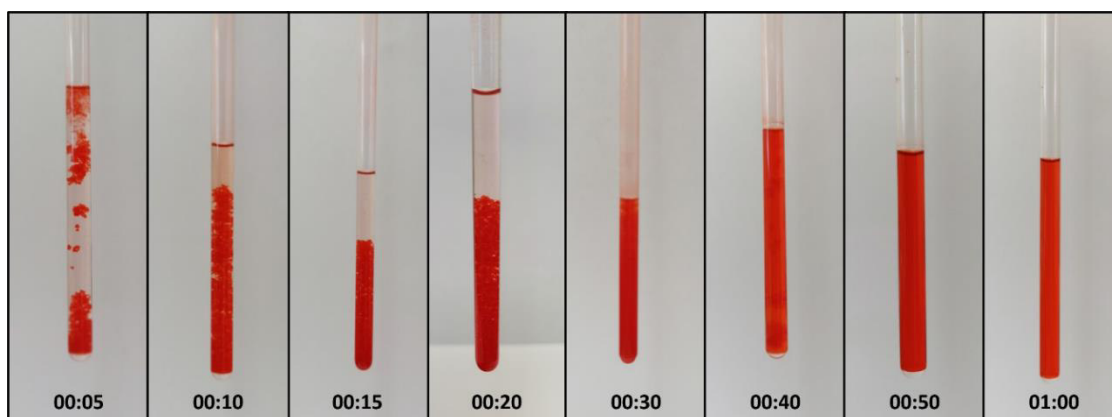
**Figura 4.21.** Gráfica del estudio cinético de la ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldich con 1-heptanol como iniciador, medida mediante RMN  $^1\text{H}$  durante 4 horas de reacción a  $150^\circ\text{C}$  y 100 rpm.

Al observar una cinética de una hora se volvió a realizar un análisis bajo las mismas condiciones, primero tomando una alícuota cada 5 minutos durante los primeros 20 minutos de reacción y después tomando una alícuota cada 10 minutos hasta los 70 minutos de reacción para tener una cinética más clara de la reacción. En la Figura 4.22 se puede observar que la reacción sigue, más bien, una cinética exponencial.



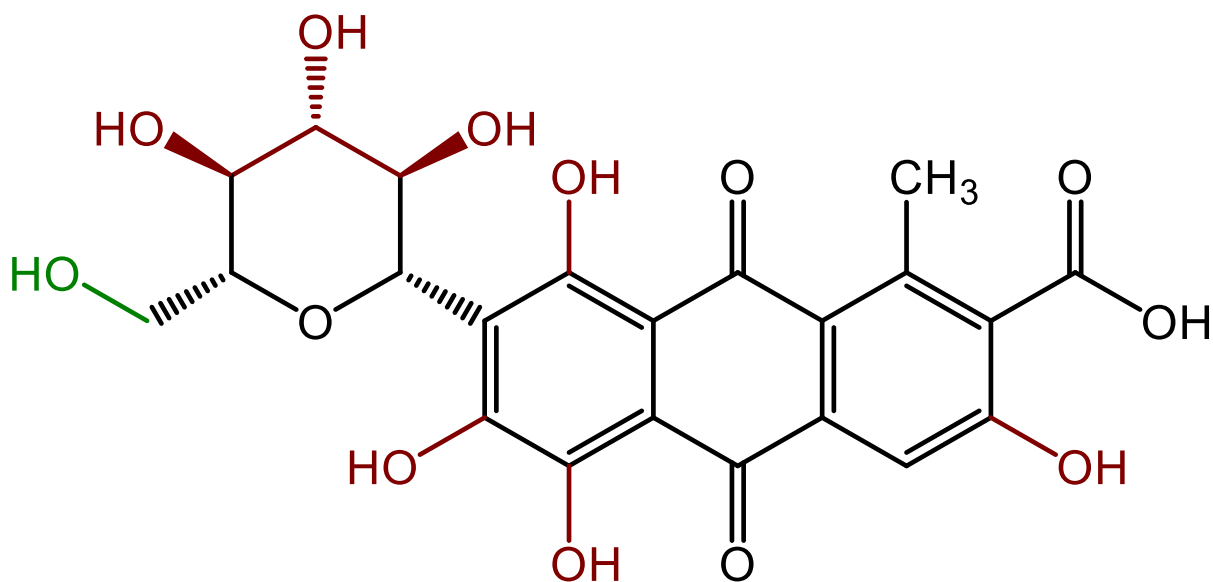
**Figura 4.22.** Gráfica del estudio cinético de la ROP de PCL organocatalizada por Ácido Carmínico Sigma-Aldich con 1-heptanol como iniciador, medida mediante RMN  $^1\text{H}$  durante 1 hora de reacción a  $150^\circ\text{C}$  y 100 rpm.

Se observó, como se ilustra en la Figura 4.23, al colorante separado del disolvente en las primeras cuatro alícuotas de la segunda cinética, sin embargo el solvente comenzó a tomar un color rojizo a medida que la reacción avanzaba, hasta que la mezcla se volvió una solución completamente homogénea.



**Figura 4.23.** Disoluciones en  $\text{CDCl}_3$  de las primeras ocho alícuotas en la cinética de la reacción de ROP de PCL durante 1 hora de reacción.

Esto se puede deber a que el Ácido Carmínico actuaría no sólo como organocatalizador, sino también como iniciador, ya que en su estructura están presentes ocho grupos alcohol; sin embargo puede que el alcohol primario (representado en verde en el Esquema 4.7) sea el que inicia la reacción.



**Esquema 4.7.** Grupos alcohol presentes en el Ácido Carmínico.

#### 4.5 Estudio de Posibles Cocatalizadores

Los colorantes pueden crear complejos con distintos iones metálicos, de entre los cuales destaca el Cobre por reaccionar con los tres, con base en los complejos de Cobre, se usó también un compuesto de Plata al ser parte del mismo grupo. Se utilizaron Índigo Sigma-Aldrich, Índigo Nocheztlicalli y Curcumina para intentar reducir los tiempos de reacción de la ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona.

**Tabla 4.17.** Síntesis de PCL organocatalizadas por Índigo con cocatalizadores.

Muestra	Catalizador	Cocatalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> (Da)
1	4	Cu	N.A.	1.1	0.3	33
2	4	Cu	1	25	1	246
3	4	Cu	2	42	5.2	730
4	4	Ag	N.A.	0.6	1.3	150
5	4	Ag	1	13	43.5	5,100
6	4	Ag	2	20	2	370
7	5	Cu	N.A.	22	1	100
8	5	Cu	1	94	8.3	1,100
9	5	Cu	2	98	9.6	1,240
10	5	Ag	N.A.	2.5	2.7	300
11	5	Ag	1	15	1.4	280
12	5	Ag	2	23	1.9	360

Catalizadores: **4:** Índigo Sigma-Aldrich, **5:** Índigo Nocheztlicalli.

Cocatalizadores: **Cu:** Acetato de Cobre (II), **Ag:** Acetato de Plata.

Iniciadores: **1:** 1-octanol, **2:** 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 4 h, razón CL/Iniciador: 10:1.

<sup>a</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.

En la Tabla 4.17 se ilustran los resultados del análisis de la ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona organocatalizada por Índigo Sigma-Aldrich e Índigo Nocheztlicalli con Acetato de Cobre (II) y Acetato de Plata anhidros durante 4 horas de reacción, se puede notar en las muestras organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich un porcentaje de conversión mayor para las muestras 3 y 2, seguidas por las muestras 6 y 5 y para las muestras organocatalizadas por Índigo Nocheztlicalli las muestras 9 y 8 tienen mayores porcentajes de reacción, seguidas por las muestras 12 y 7, estos resultados indican que el Índigo al añadirse Acetato de Cobre (II) tiene una más grande mejora en su actividad organocatalítica en comparación a cuando se le añade Acetato de Plata como cocatalizador; y que el iniciador tiene un efecto en la mejora de la actividad organocatalítica del Índigo al añadirse una sal metálica, pues los dioles presentan una mayor mejora que los alcoholes y estos, por su parte, mejoran más la actividad que en los casos en los que no se añade un iniciador a la reacción, esto se puede deber a que los dioles son más polares que los alcoholes e interaccionan más con los iones metálicos que los alcoholes, volviéndose más lábiles para reaccionar con la  $\epsilon$ -Caprolactona.

**Tabla 4.18.** Síntesis de PCL organocatalizadas por Curcumina con cocatalizadores.

Muestra	Catalizador	Cocatalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> (Da)
<b>13</b>	6	1	N.A.	1.3	1.7	200
<b>14</b>	6	1	1	38	1	240
<b>15</b>	6	1	2	42	4	600
<b>16</b>	6	2	N.A.	1.1	2	230
<b>17</b>	6	2	1	38	1	240
<b>18</b>	6	2	2	23	2.1	390

Catalizador: **6**: Curcumina.

Cocatalizadores: **1**: Acetato de Cobre (II), **2**: Acetato de Plata.

Iniciadores: **1**: 1-octanol, **2**: 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 4 h, razón CL/Iniciador: 10:1.

<sup>a</sup> Calculado mediante RMN, N.A.: No Aplica.

En la Tabla 4.18 se muestran los resultados del análisis a 6 muestras de PCL organocatalizadas por Curcumina, con Acetato de Cobre (II) y Acetato de Plata como cocatalizadores. Se puede observar que para las reacciones con Acetato de Cobre (II), igual que en las reacciones con Índigo (véase Tabla 4.17), hay un mayor porcentaje de conversión en la reacción con 1,8-octanodiol como iniciador, sin embargo, para las reacciones con Acetato de Plata como cocatalizador se observa un mayor porcentaje de conversión en la reacción con 1-octanol como iniciador con un menor DP.

**Tabla 4.19.** Comparación de la síntesis de PCL organocatalizadas por colorantes bajo las mismas condiciones en ausencia y presencia de cocatalizadores.

Muestra	Catalizador	Cocatalizador	Iniciador	Conv (%) <sup>a</sup>	DP <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>a</sup> (Da)
<b>Ind-1<sup>b</sup></b>	4	N.A.	2	9.6	1	260
<b>3</b>	4	1	2	42	5.2	730
<b>6</b>	4	2	2	20	2	370
<b>Ind-2<sup>b</sup></b>	5	N.A.	2	23.5	2.2	400
<b>9</b>	5	1	2	98	9.6	1,240
<b>12</b>	5	2	2	23	1.9	360
<b>Ccm<sup>b</sup></b>	6	N.A.	2	0.1	0.6	210
<b>15</b>	6	1	2	42	4	600
<b>18</b>	6	2	2	23	2.1	390

Catalizadores: **4**: Índigo Sigma-Aldrich, **5**: Índigo Nocheztlicalli, **6**: Curcumina.

Cocatalizadores: **1**: Acetato de Cobre (II), **2**: Acetato de Plata.

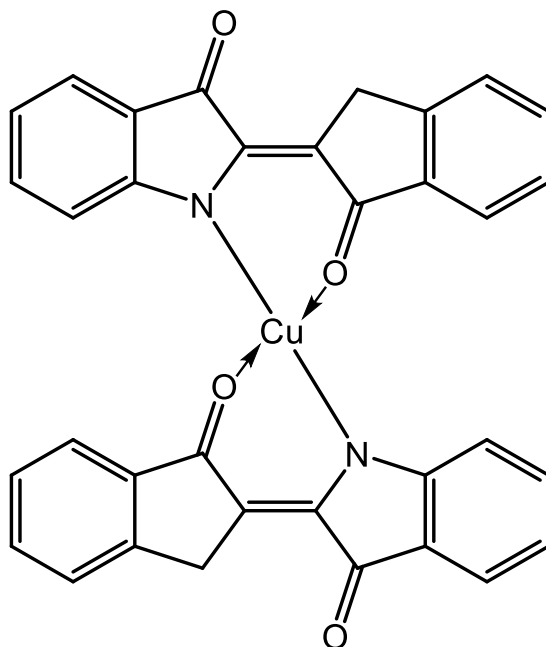
Iniciador: **2**: 1,8-octanodiol.

Condiciones de reacción: 150°C, 100 rpm, 4 h, razón CL/Iniciador: 10:1.

<sup>a</sup> Calculado mediante RMN

<sup>b</sup> Tabla 4.1, N.A.: No Aplica.

En la Tabla 4.19 se observa una comparación de los análisis de muestras bajo las mismas condiciones de reacción entre las reacciones presentadas en la Tabla 4.1 y las reacciones presentadas en las Tablas 4.17 y 4.18, en donde se nota un mayor porcentaje de conversión en un menor tiempo en las reacciones en las que se añadió una sal como cocatalizador. Como se mencionó anteriormente, las reacciones con una sal de Cobre añadida muestran un mayor porcentaje de conversión en comparación con las reacciones a las que se le añadió una sal de Plata.



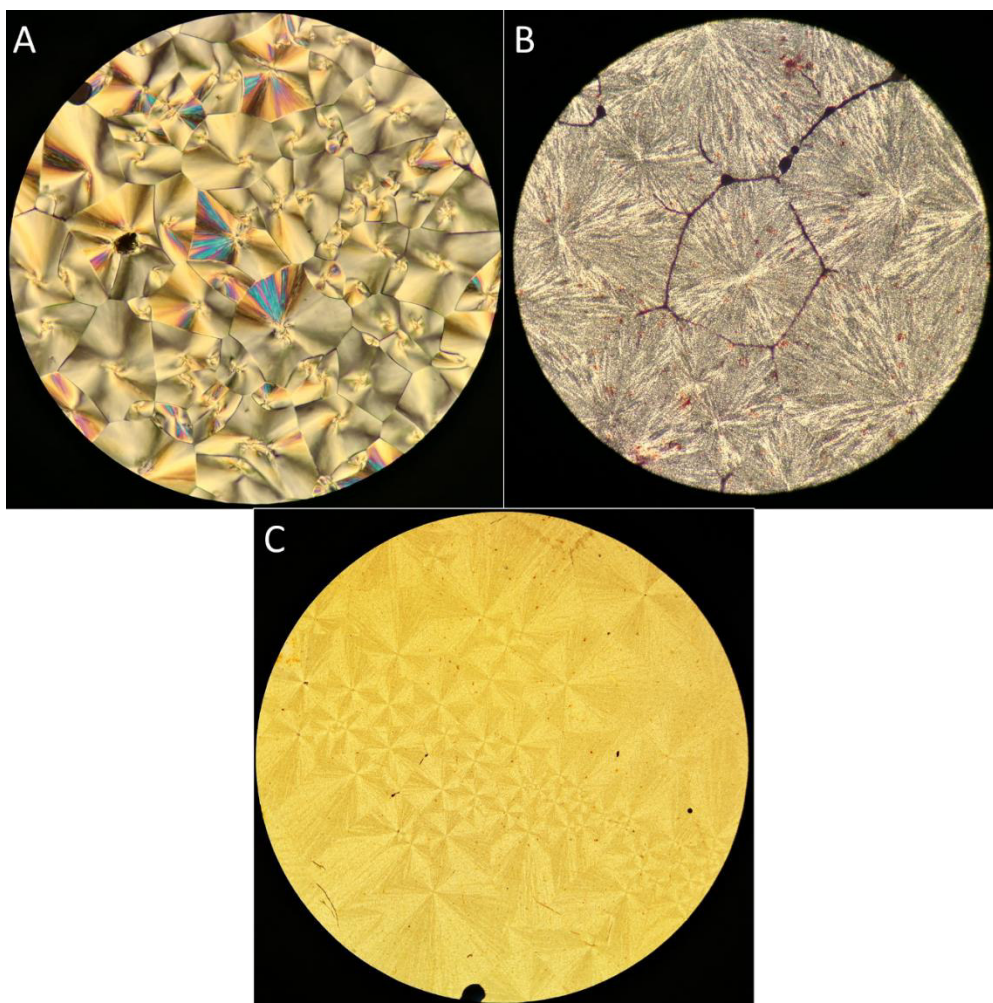
**Esquema 4.8.** Presunta estructura de un bisquelato de Índigo y Cobre [9].

#### 4.6 Caracterización de los Organocatalizadores

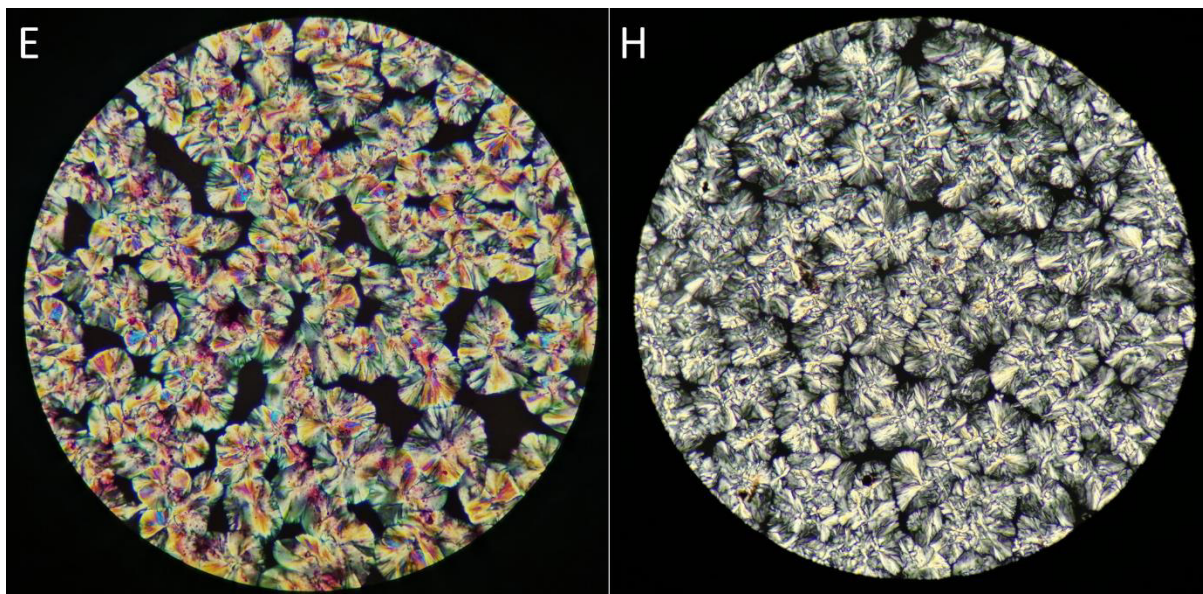
Se intentó un análisis mediante Resonancia Magnética Nuclear en el cual se añadieron los colorantes a Cloroformo deuterado, sin embargo no se disolvieron en este; por lo que se optó por intentar disolver los colorantes en Dimetilsulfóxido Deuterado, los colorantes tampoco se disolvieron, por lo que la caracterización no se pudo llevar a cabo.

#### 4.7 Micrografías en Luz Polarizada

En el análisis de micrografías en luz polarizada es posible observar los microdominios cristalinos, tanto como esferulitas como en cristales de mayor tamaño, así como la ausencia de cristales en algunas muestras; esto es consistente con los resultados obtenidos en los estudios de DSC realizados a los homopolímeros y copolímeros de  $\epsilon$ -Caprolactona y L-Lactida, donde las muestras que muestran puntos de fusión de microdominios cristalinos muestran presencia de cristales y esferulitas.

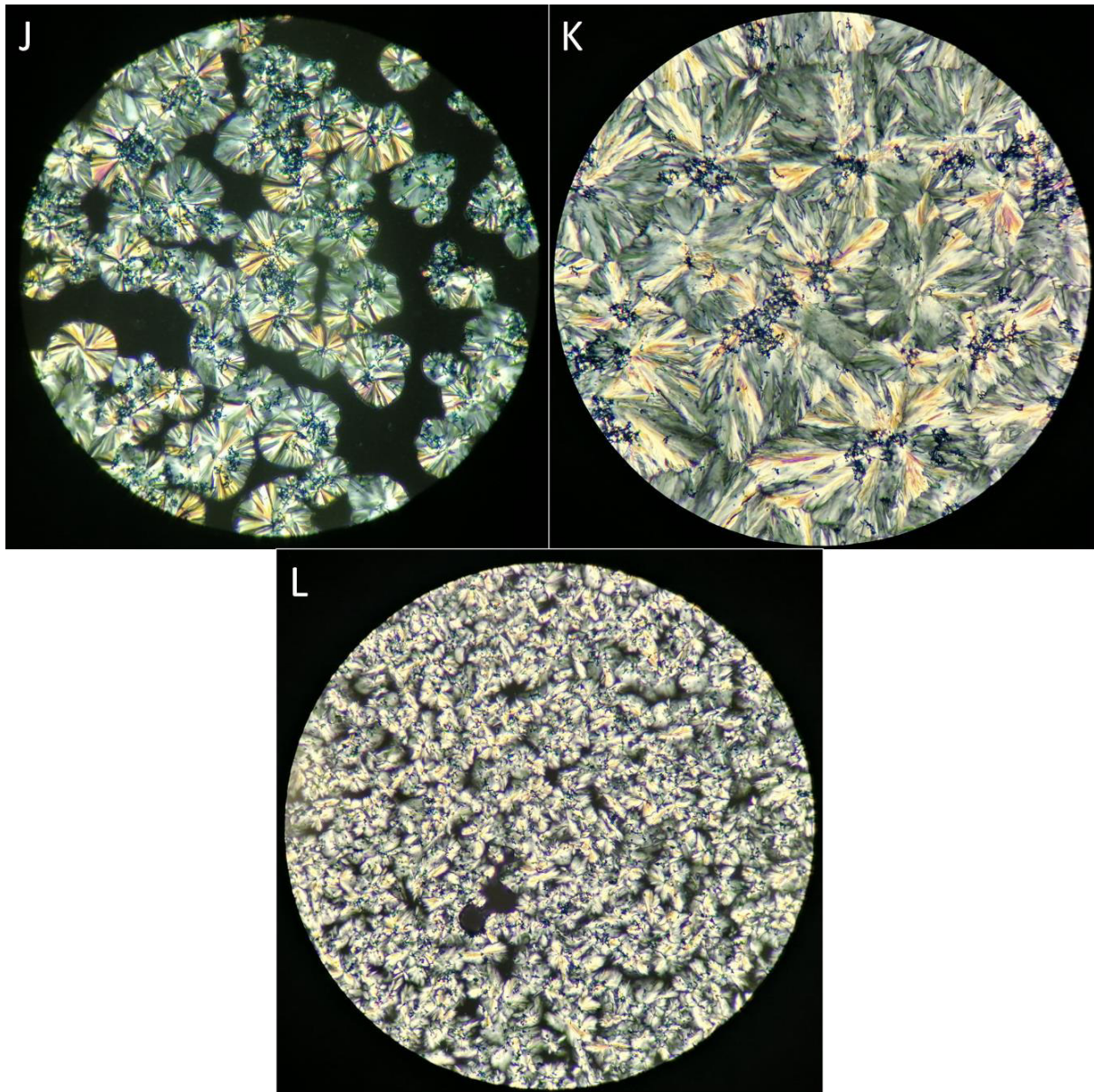


**Figura 4.24.** Micrografías en luz polarizada de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich (Muestras A (40x), B (40x) y C (4x), Tabla 4.2).

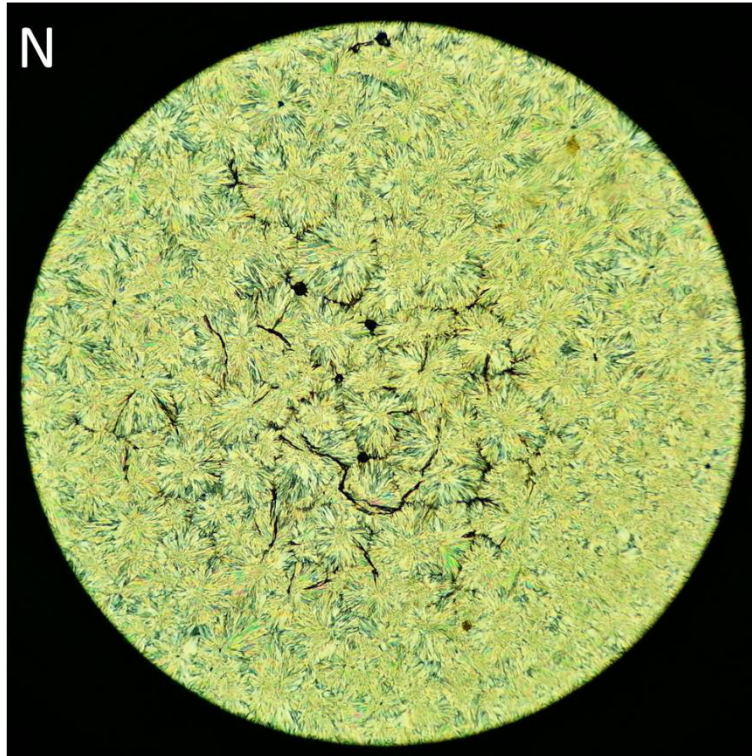


**Figura 4.25.** Micrografías en luz polarizada de PCL organocatalizadas por Ácido Carmínico No-cheztlicalli y Grana Cochinilla pulverizada (Muestras E (40x) y H (40x), Tabla 4.2).



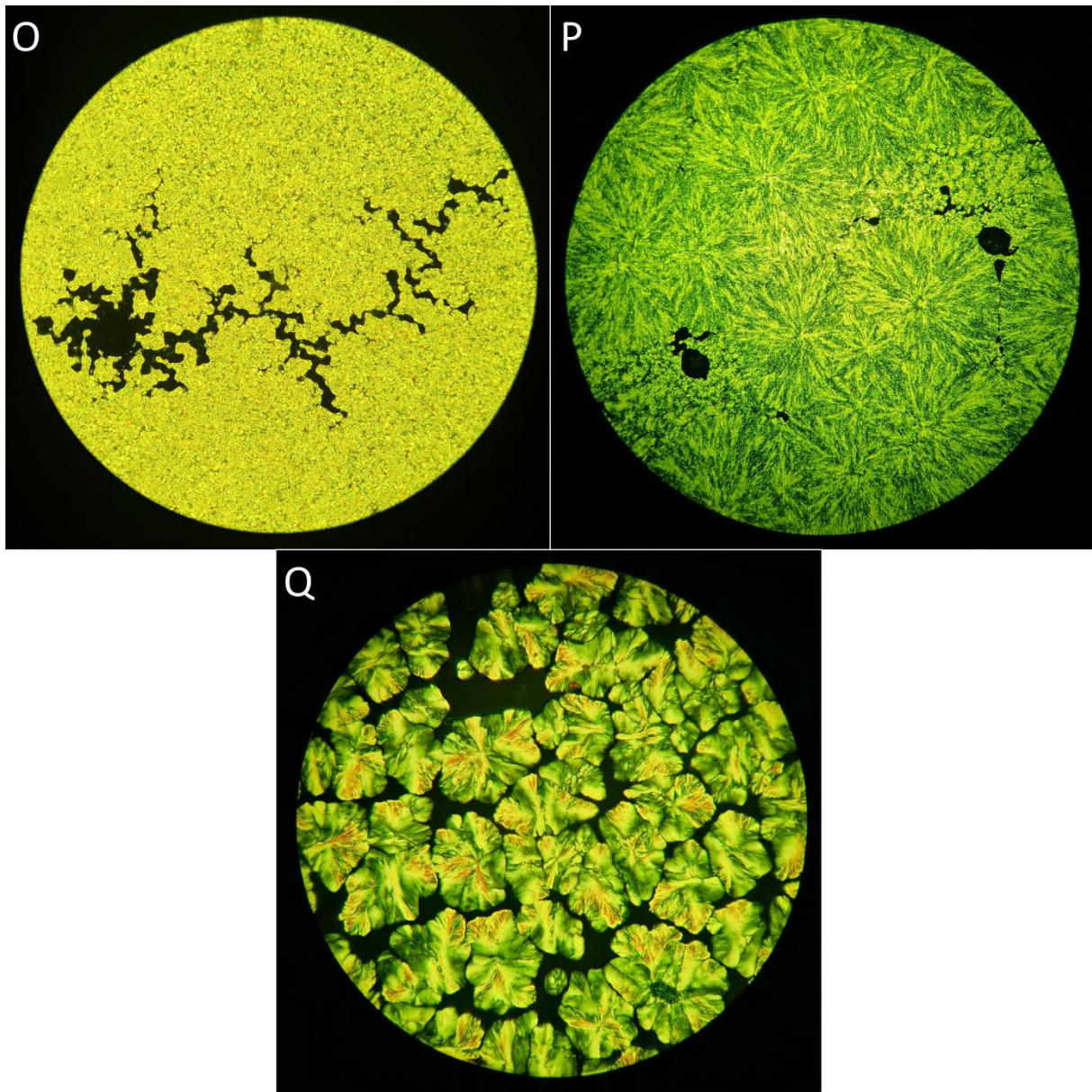


**Figura 4.26.** Micrografías en luz polarizada de PCL organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich (Muestras J (40x), K (40x) y L (40x), Tabla 4.4).

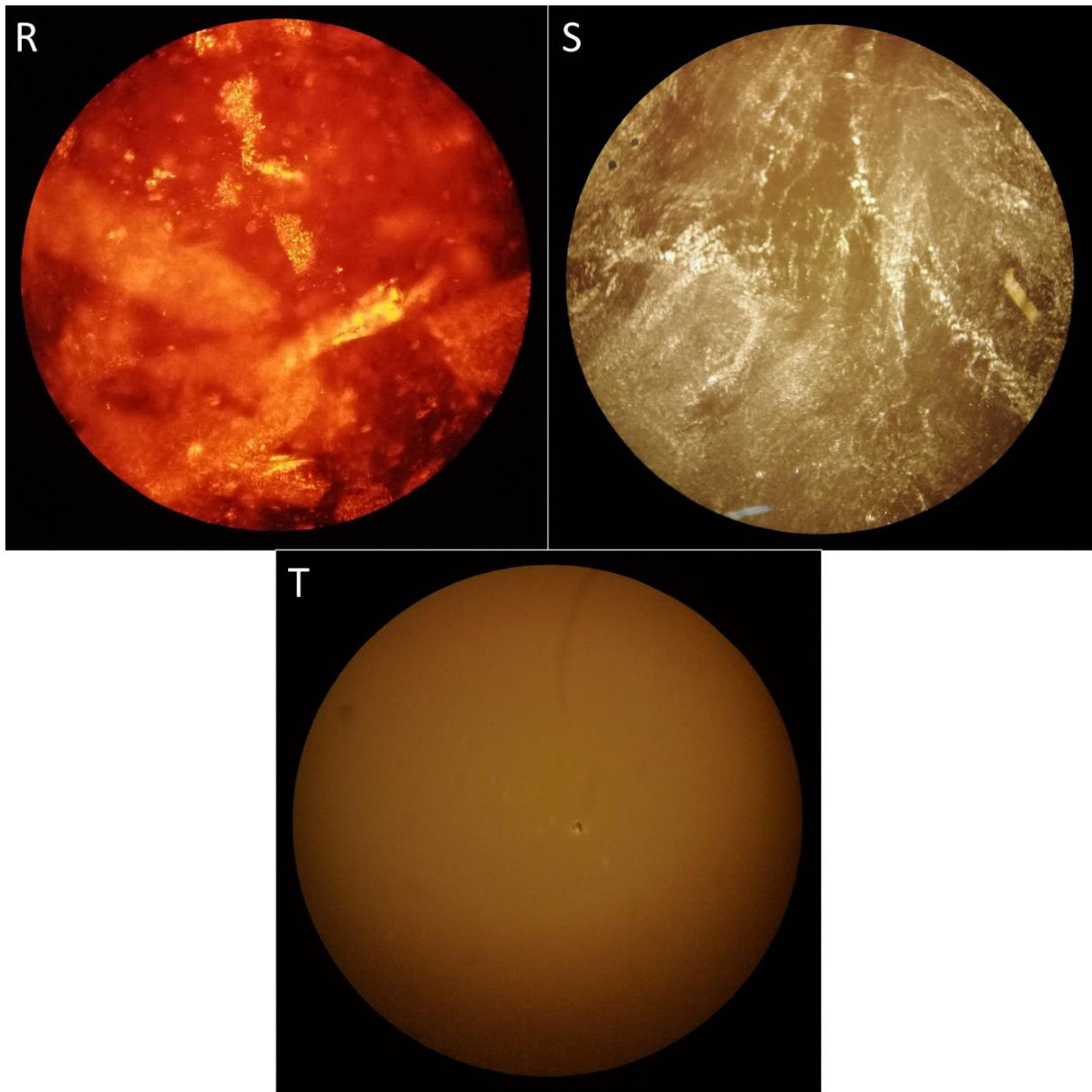


**Figura 4.27.** Micrografía en luz polarizada de PCL organocatalizada por Índigo Nocheztlicalli (Muestra N (10x), Tabla 4.4).



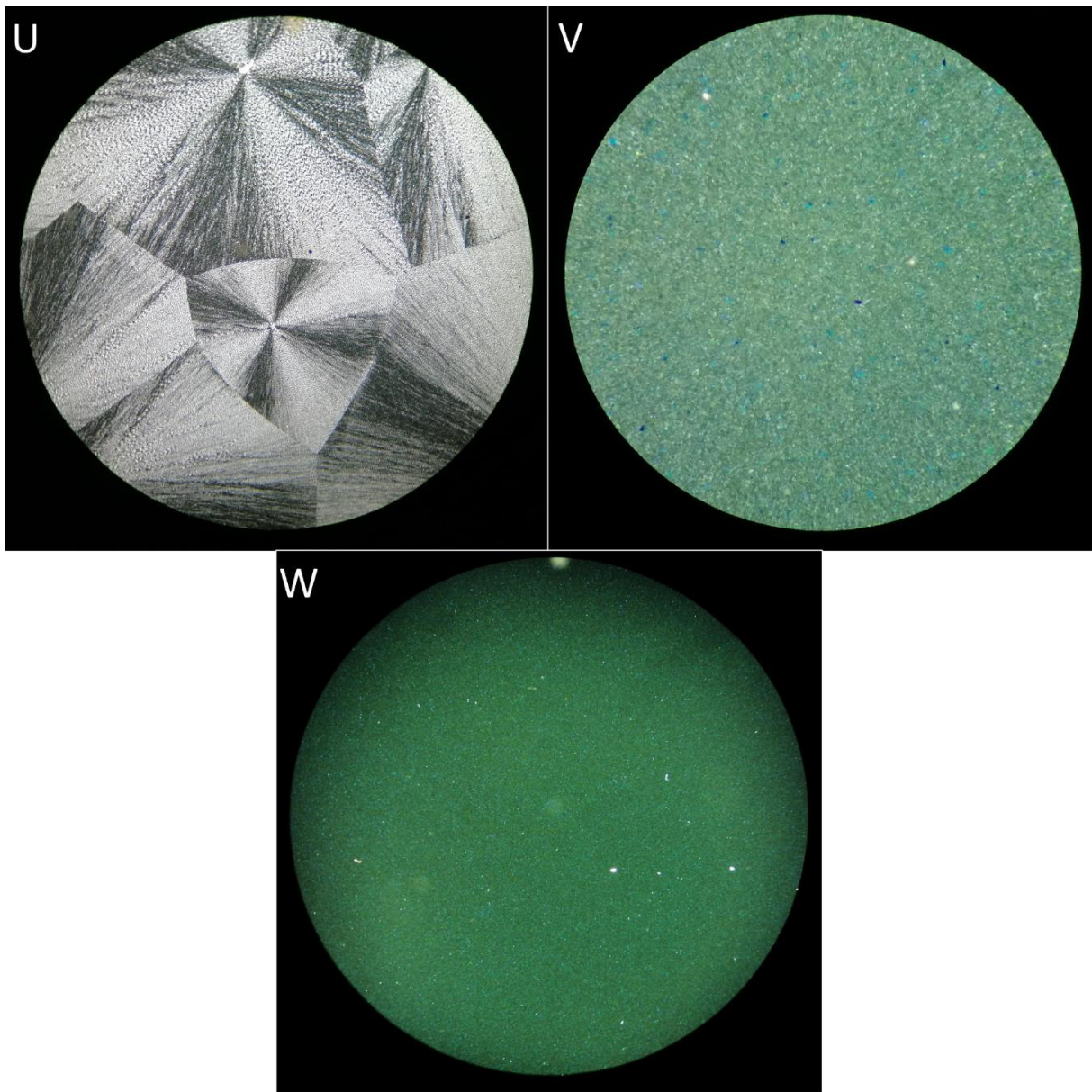


**Figura 4.28.** Micrografías en luz polarizada de PCL organocatalizadas por Curcumina (Muestras O (10x), P (10x) y Q (40x), Tabla 4.6).

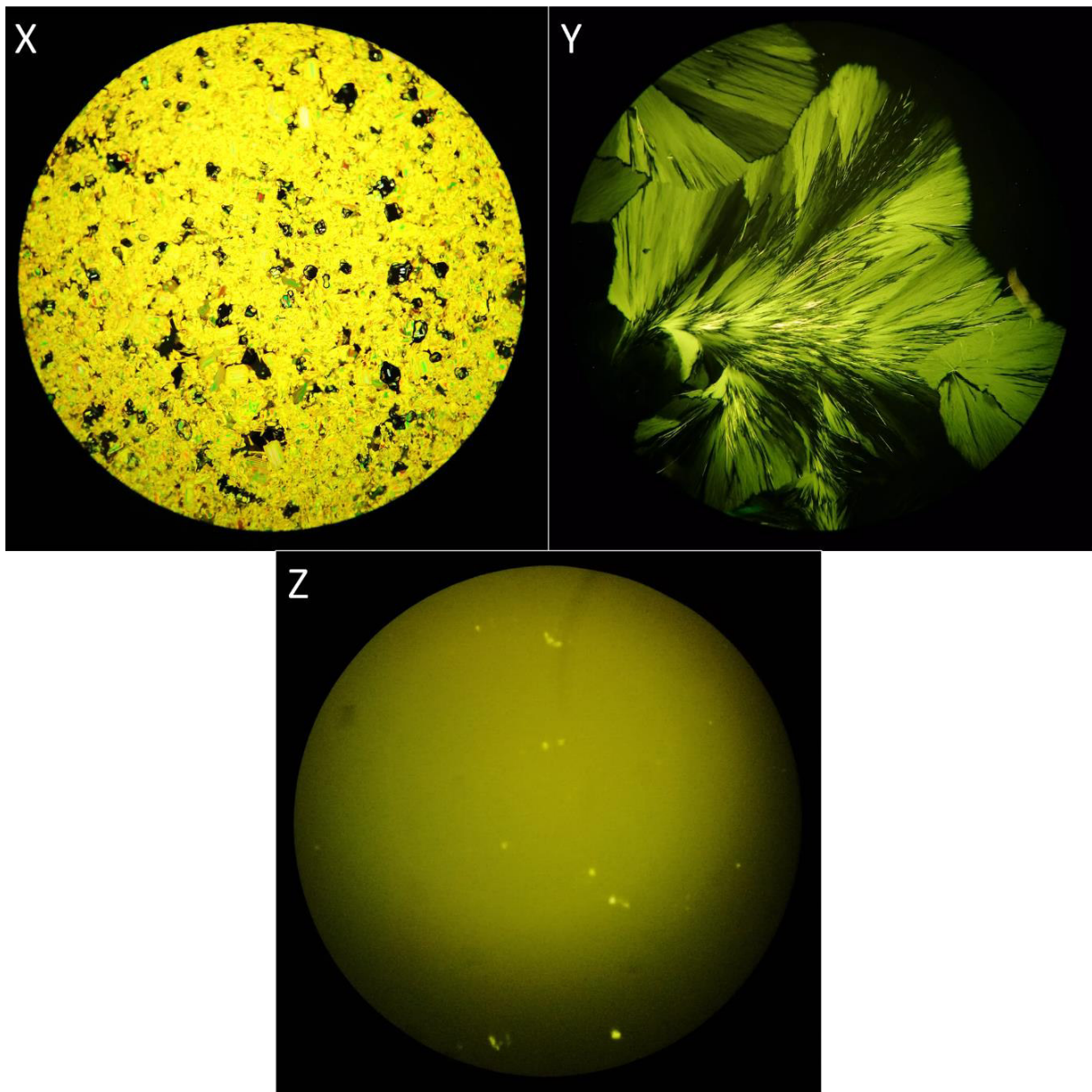


**Figura 4.29.** Micrografías en luz polarizada de PLLA organocatalizadas por Ácido Carmínico Sigma-Aldrich (Muestras R (40x), S (4x) y T (40x), Tabla 4.8).

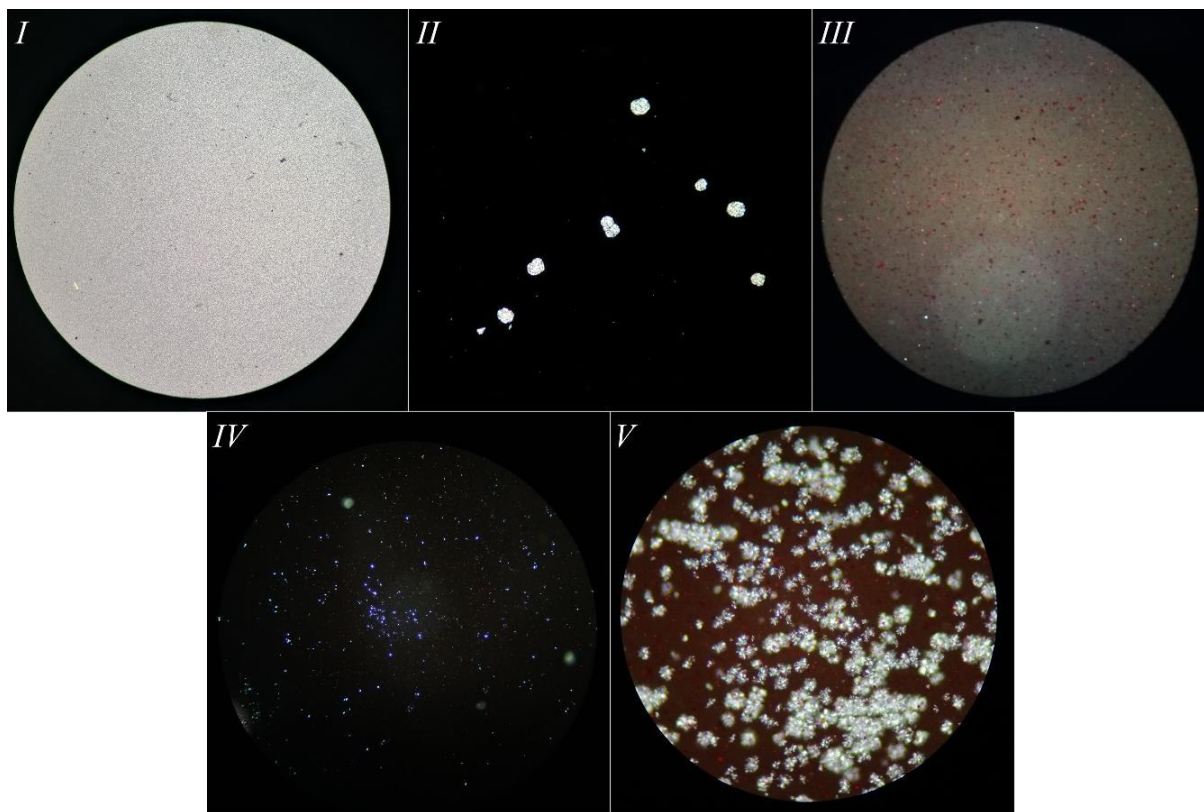




**Figura 4.30.** Micrografías en luz polarizada de PLLA organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich (Muestras U (4x), V (4x) y W (4x), Tabla 4.10).

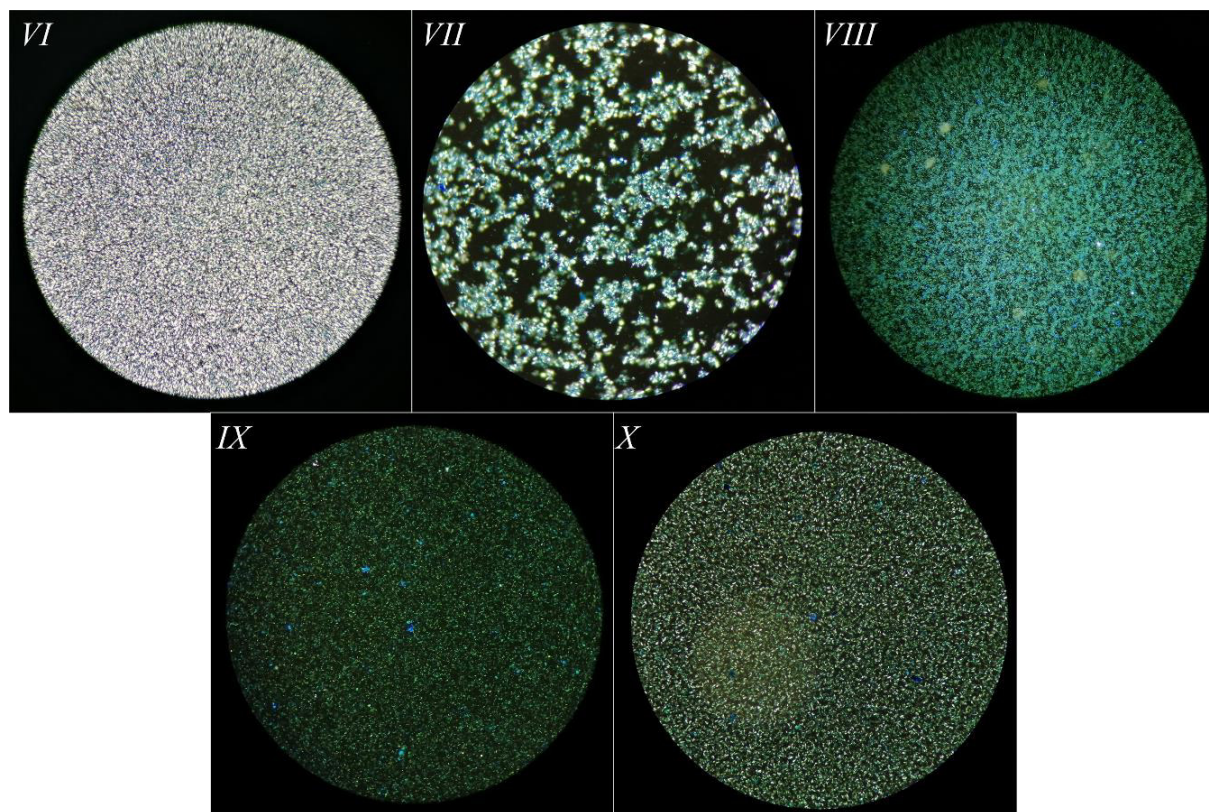


**Figura 4.31.** Micrografías en luz polarizada de PLLA organocatalizadas por Curcumina (Muestras X (4x), Y (10x) y Z (4x), Tabla 4.12).



**Figura 4.32.** Micrografías en luz polarizada de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizadas por Ácido Carmínico Nocheztlicalli (Muestras *I* (4x), *II* (10x), *III* (10x), *IV* (10x) y *V* (40x), Tabla 4.14).





**Figura 4.33.** Micrografías en luz polarizada de Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) organocatalizadas por Índigo Sigma-Aldrich (Muestras VI (10x), VII (40x), VIII (10x), IX (40x) y X (40x), Tabla 4.14).



#### 4.8 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

**Tabla 4.20.** Resultado del análisis de GPC de muestras de PCL y PLLA.

Muestra	Polímero	Iniciador	Catalizador	$M_n$ RMN (Da)	$M_n$ GPC	$M_w/M_n$
<b>GPC-1</b>	PCL	1-heptanol	1	1,150	1,709	1.18
<b>GPC-2</b>	PCL	1-octanol	4	1,300	1,841	1.32
<b>GPC-3</b>	PCL	1-octanol	6	1,440	3,677	1.31
<b>GPC-4</b>	PLLA	1-octanol	4	1,300	676	2.01

Catalizadores: **1:** Ácido Carmínico Sigma-Aldrich, **4:** Índigo Sigma-Aldrich, **6:** Curcumina.

Al comparar los resultados obtenidos presentados en la Tabla 4.20 entre los análisis mediante RMN y GPC podemos observar un aumento en el  $M_n$  de todas las muestras de PCL y una disminución para la PLLA. Al analizar los resultados de GPC, podemos observar que la Polidispersidad (o Índice de Polidispersidad), PD, la cual se describe como la medición de la heterogeneidad de una muestra basada en su tamaño (Mudalige, 2019) [10] (resultado de la división de  $M_w$  entre  $M_n$ ), se encuentra entre 1.2 y 1.3 para las PCL y 2 para la PLLA. Se puede ver un incremento moderado en el  $M_n$  de las muestras GPC-1 y GPC-2, un incremento significativo para la muestra GPC-3 y un decremento grande para la muestra GPC-4.

**Referencias**

- [1] Báez, J. E., Martínez-Rosales, M. y Martínez-Richa, A. (2003). Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by decamolybdate anion. *Polymer*, 44(22), 6767-6772. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.08.027>
- [2] Gorodzha, S. N., Surmeneva, M. A. y Surmenev, R. A. (2015). Fabrication and characterization of polycaprolactone cross-linked and highly-aligned 3-D artificial scaffolds for bone tissue regeneration via electrospinning technology. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 98, Artículo 012024. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/98/1/012024>
- [3] Xu, J., Song, J., Pispas, S. y Zhang, G. (2014). Controlled/living ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone with salicylic acid as the organocatalyst. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 52, 1185-1192. <https://doi.org/10.1002/pola.27104>
- [4] Simón, L. y Goodman, J. M. (2007). The Mechanism of TBD-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *The Journal of Organic Chemistry*, 72(25), 9656-9662. <https://doi.org/10.1021/jo702088c>
- [5] Báez, J. E., Marcos-Fernández, Á. y Galindo-Iranzo, P. (2011). Exploring the effect of alkyl end group on poly(L-lactide) oligo-esters. *Synthesis and characterization. J Polym Res*, 18, 1137-1146. <https://doi.org/10.1007/s10965-010-9517-y>
- [6] Ortiz-Aldaco, M. G., Báez, J. E. y Jiménez-Halla, J. O. C. (2020). Bismuth subsalicylate, a low-toxicity catalyst for the ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide (L-LA) with aliphatic diol initiators: synthesis, characterization, and mechanism of initiation. *RSC Adv.*, 10, 30815-30824. <https://doi.org/10.1039/D0RA05413E>

- [7] Suganuma, K., Matsuda, H., Cheng, H. N., Iwai, M. Nonokawa, R. y Asakura, T. (2014). NMR analysis and tacticity determination of poly(lactic acid) in C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N. *Polymer Testing*, 38, 35-39. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2014.05.018>
- [8] Contreras, J. y Dávila, D. (2006), Ring-opening copolymerization of L-lactide with ε-caprolactone initiated by diphenylzinc. *Polym. Int.*, 55, 1049-1056. <https://doi.org/10.1002/pi.2050>
- [9] Beck, W. y Sünkel, K. (2020), Metal Complexes of Indigo and of Some Related Ligands. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 646, 248-255. <https://doi.org/10.1002/zaac.201900363>
- [10] Mudalige, T., Qu, H., Van Haute, D., Ansar, S.M., Paredes, A. e Ingle, T. (2019). Chapter 11 - Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges en A. López Rubio (Ed.), M. J. Fabra Rovira (Ed.), M. Martínez Sanz (Ed.) y L. Gómez Gómez-Mascaraque (Ed.), *Nanomaterials for Food Applications (Micro and Nano Technologies)* (pp. 313-353). Elsevier <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814130-4.00011-7>

*"You have to be the bravest you've ever been."*

Bluey Heeler – Bluey

---

# Capítulo 5

# Conclusiones

1. Los colorantes Ácido Carmínico, Índigo y Curcumina, así como la Grana Cochinilla (*Dactylopius coccus*) pulverizada presentaron actividad catalítica como organocatalizadores en reacciones de polimerización por apertura de anillo (ROP) de  $\epsilon$ -Caprolactona (CL) y L-Lactida (LLA), obteniendo los poliésteres poli( $\epsilon$ -Caprolactona) (PCL) y poli(L-Lactida) (PLLA), respectivamente.
2. Se sintetizaron poliésteres con grupos terminales  $\alpha$ -hidroxil- $\omega$ -metil PCL,  $\alpha,\omega$ -hidroxil-telequérico PCL,  $\alpha$ -hidroxil- $\omega$ -ácido carboxílico PCL,  $\alpha$ -hidroxil- $\omega$ -metil PLLA,  $\alpha,\omega$ -telequérico PLLA y  $\alpha$ -hidroxil- $\omega$ -ácido carboxílico PLLA.
3. La adición de un iniciador (R-OH o HO-R-OH) a las reacciones de polimerización de monómero y organocatalizador, controla el grado de polimerización (DP), el peso molecular promedio numeral ( $M_n$ ) de los polímeros y, asimismo, se controla la funcionalización de los grupos terminales.
4. La actividad organocatalítica de los 3 organocatalizadores evaluados respecto al porcentaje de conversión (entre 90% y 99%) mostró el siguiente patrón para la ROP de la  $\epsilon$ -Caprolactona a 150°C:

Ácido Carmínico (1 h) > Índigo ( 48 h) > Curcumina (72 h)

5. La actividad organocatalítica de los 3 organocatalizadores evaluados respecto al porcentaje de conversión mostró el siguiente patrón para la ROP de la L-Lactida a 150°C al reaccionar durante 24 horas:

$$\text{Ácido Carmínico (94\%)} \geq \text{Índigo (96\%)} > \text{Curcumina (86\%)}$$

6. La PLLA presenta racemización al polimerizarse usando los organocatalizadores Ácido Carmínico, Índigo y Curcumina, evidenciada en los espectros de RMN <sup>13</sup>C, en donde se muestran señales de arreglos Atácticos y en el análisis de DSC, en el que no se observan puntos de fusión.
7. Los grupos funcionales alcohol presentes en los organocatalizadores Ácido Carmínico y pueden actuar potencialmente como iniciadores de la polimerización de ε-Caprolactona y L-Lactida.
8. La razón molar Organocatalizador/Monómero óptima es de 1:100, aunque las reacciones se pueden llevar a cabo en proporciones inferiores, como 1:800.
9. El Ácido Carmínico obtenido artesanalmente resultó ser un organocatalizador viable a razones Organocatalizador/Monómero de 1:100 en presencia de iniciadores, manteniendo similar velocidad de reacción respecto al Ácido Carmínico grado reactivo para un tiempo de reacción de 4 horas.

10. El Índigo demostró catalizar la reacción de polimerización de la  $\epsilon$ -Caprolactona en 48 horas, incluso en ausencia de un iniciador en la reacción.
11. La Curcumina no ha demostrado catalizar la ROP de la  $\epsilon$ -Caprolactona en 24 o 48 horas, aun cuando se añadieron iniciadores (R-OH o HO-R-OH) a la reacción.
12. El Índigo y la Curcumina favorecieron más la ROP de la LLA (48 horas para el Índigo y 72 para la Curcumina) en comparación con la CL (24 horas para el Índigo y >24 horas para la Curcumina).
13. La ROP de la L-Lactida necesitó tiempos de reacción más largos para el Ácido Carmínico y más cortos para el Índigo y la Curcumina.
14. Los oligómeros con funcionalidad macrodiol obtenidos en esta tesis pueden ser utilizados como precursores de poli(éster-uretanos).
15. La actividad organocatalítica de los colorantes depende del tipo de lactona a la que va a polimerizar.

*“Vivir consiste en construir futuros recuerdos.”*

Ernesto Sábato – El Túnel

---

# Capítulo 6

# Perspectivas



1. La purificación de los polímeros obtenidos por extracción líquido-líquido o precipitación.
2. El estudio cinético de la polimerización por apertura de anillo (ROP) de la L-Lactida (LLA) organocatalizada por Ácido Carmínico e Índigo.
3. Un estudio computacional sobre la actividad organocatalítica de los colorantes utilizados.
4. Una investigación a profundidad de la contribución de las sales de Cobre y Plata en la ROP de  $\epsilon$ -Caprolactona (CL) organocatalizada por Índigo y Curcumina, así como de la actividad de diferentes sales metálicas como cocatalizadores.
5. Un informe de análisis de espectrometría de masas por MALDI-TOF.
6. Una exploración sobre la actividad de la polimerización para discernir el orden de los segmentos de los monómeros CL y LLA en un copolímero Poli( $\epsilon$ -Caprolactona-co-L-Lactida).
7. Estudio de colorantes en una matriz polimérica de PCL o PLLA como indicador del grado de degradación de un poliéster respecto al tiempo (Detección de liberación del colorante a medida que el poliéster se degrada).

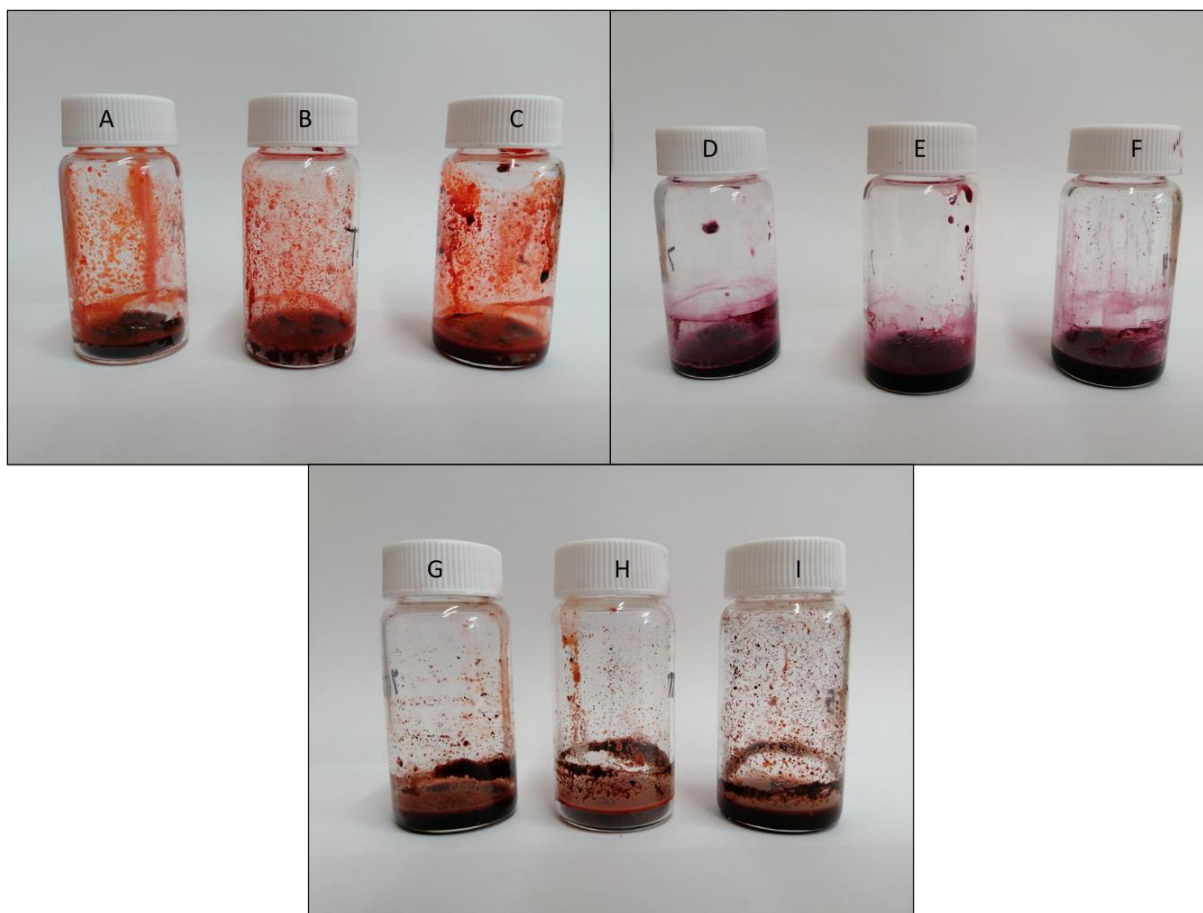
8. Analizar el efecto de la adición de pequeñas fracciones de LLA en el incremento de la actividad organocatalítica del Índigo en la copolimerización de CL por el Índigo.

*“When every path you can walk has been created for you long in advance, death becomes meaningless, making life the same.”*

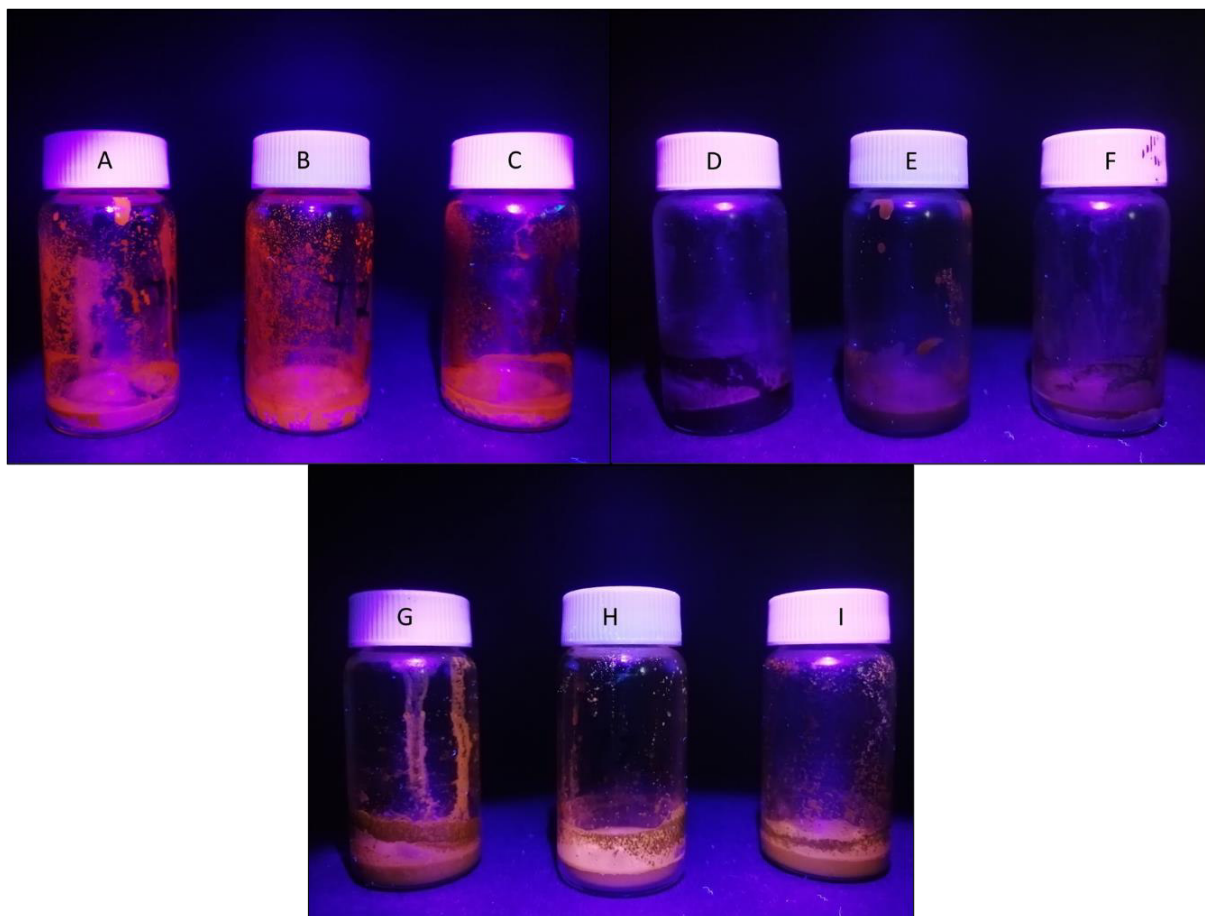
Female Narrator – The Stanley Parable

---

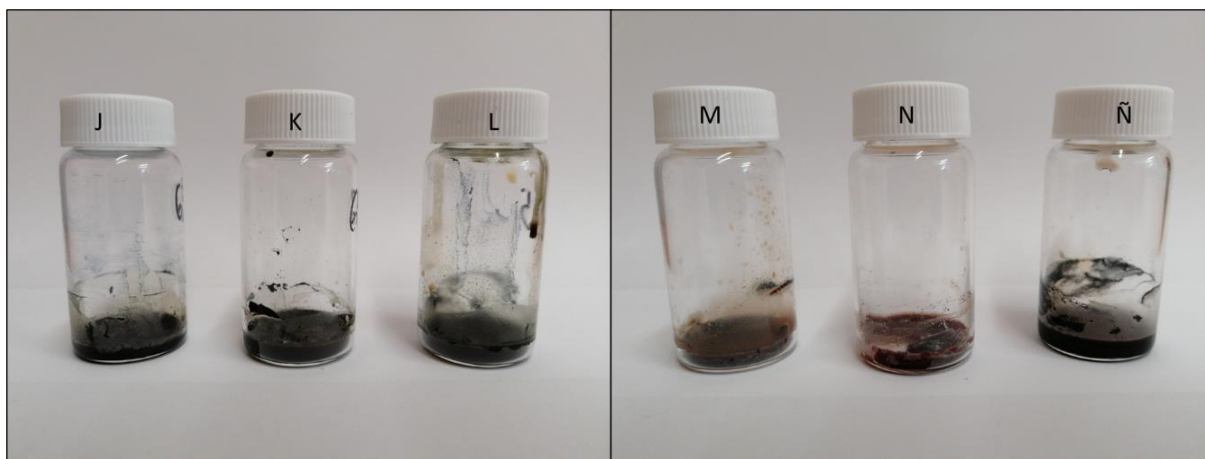
# Anexos



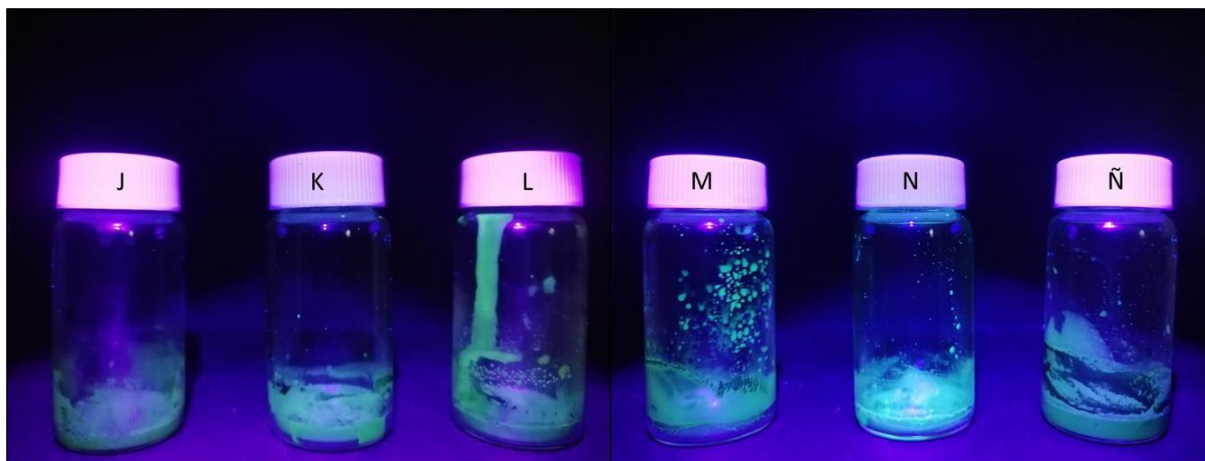
**Figura A1.** Polímeros de CL (PCL) organocatalizados por Ácido Carmínico (Muestras A, B, C, D, E, F, G, H e I Tabla 4.2).



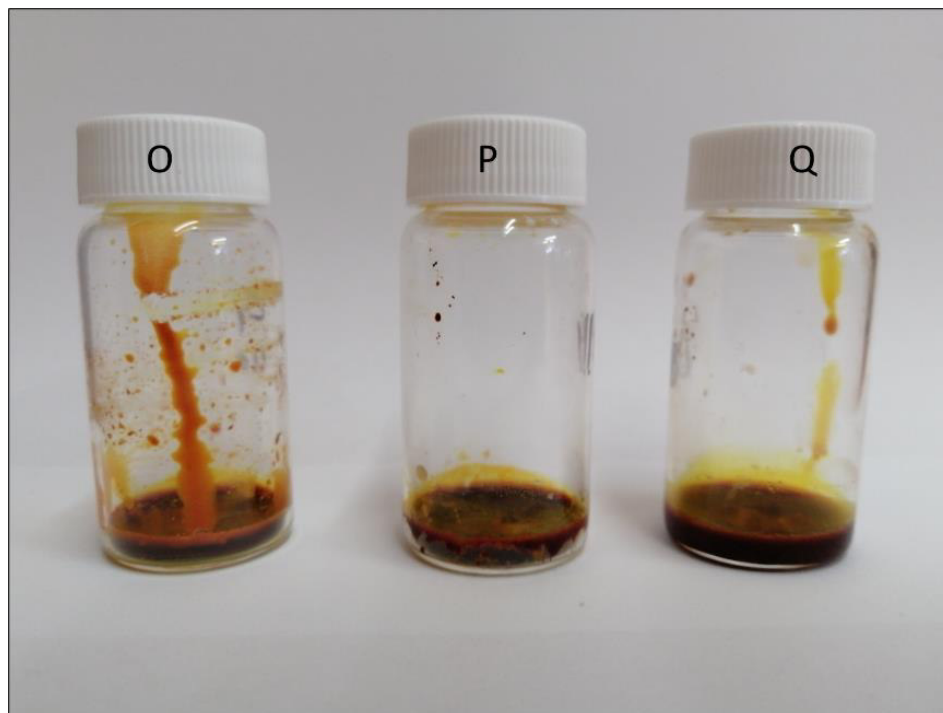
**Figura A2.** Polímeros de CL (PCL) organocatalizados por Ácido Carmínico vistos bajo luz Ultravioleta onda larga (Muestras A, B, C, D, E, F, G, H e I Tabla 4.2).



**Figura A3.** Polímeros de CL (PCL) organocatalizados por Índigo (Muestras J, K, L, M, N y Ñ, Tabla 4.4).

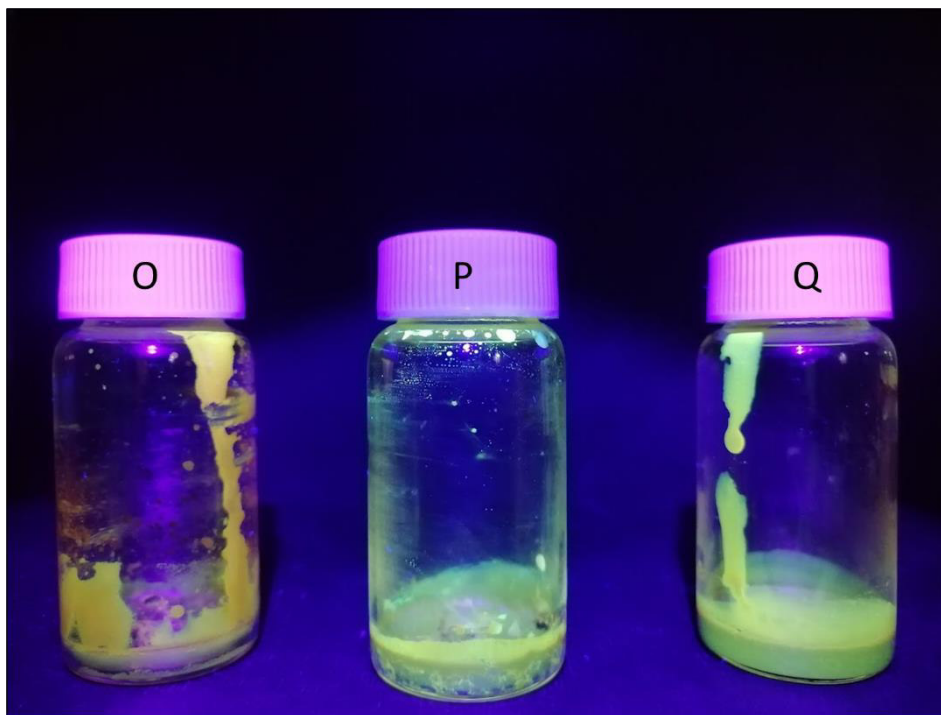


**Figura A4.** Polímeros de CL (PCL) organocatalizados por Índigo vistos bajo luz Ultravioleta onda larga (Muestras J, K, L, M, N y Ñ, Tabla 4.4).



**Figura A5.** Polímeros de CL (PCL) organocatalizados por Curcumina (Muestras O, P y Q, Tabla 4.6)

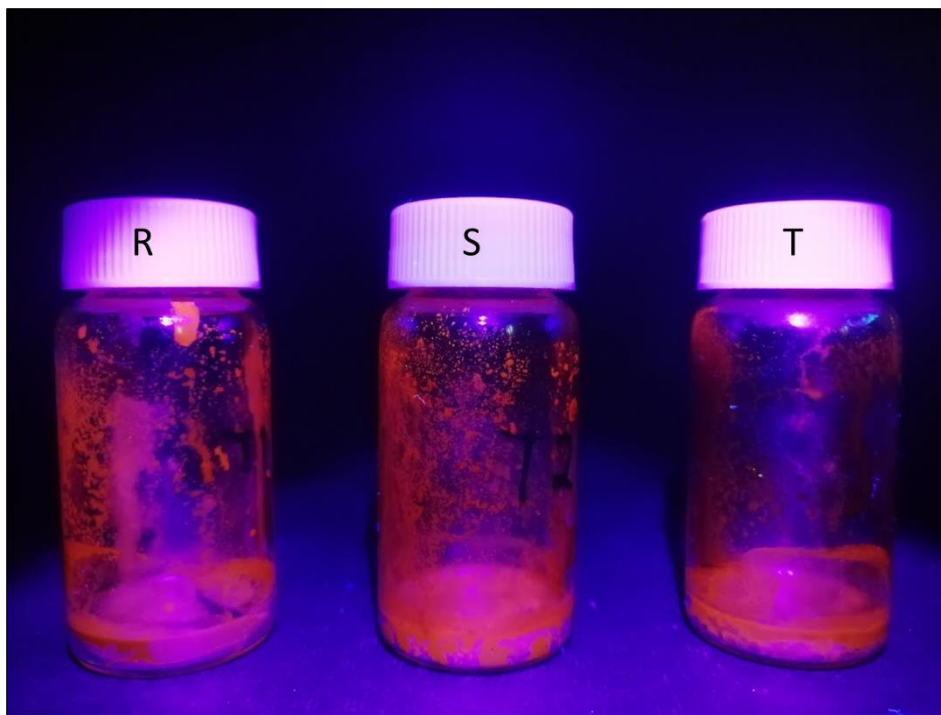




**Figura A6.** Polímeros de CL (PCL) organocatalizados por Curcumina vistos bajo luz Ultravioleta onda larga (Muestras O, P y Q, Tabla 4.6).



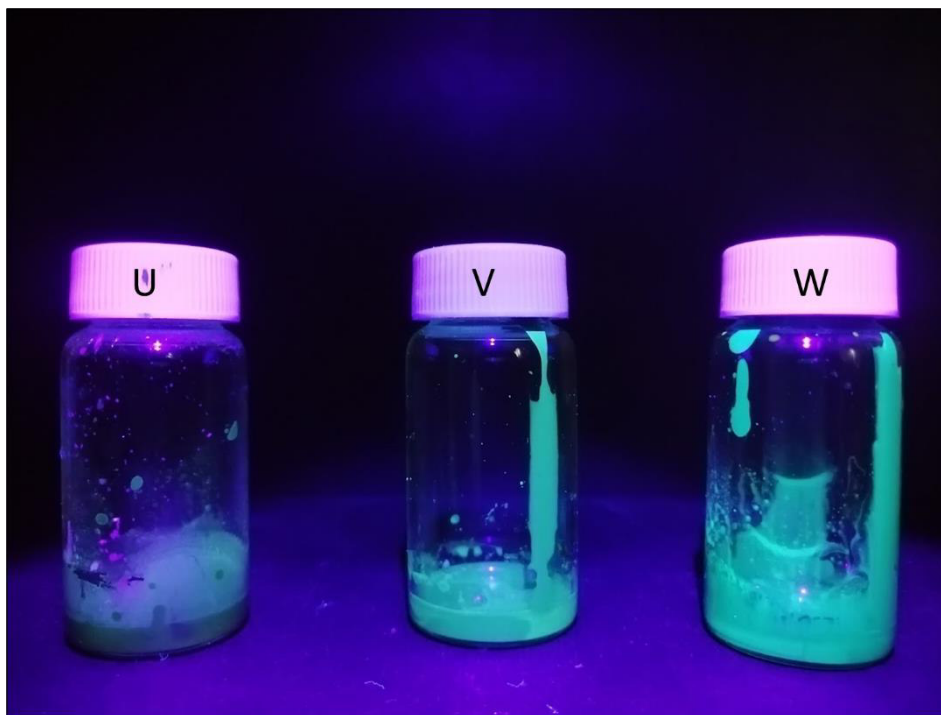
**Figura A7.** Polímeros de LLA (PLLA) organocatalizados por Ácido Carmínico (Muestras R, S y T, Tabla 4.8).



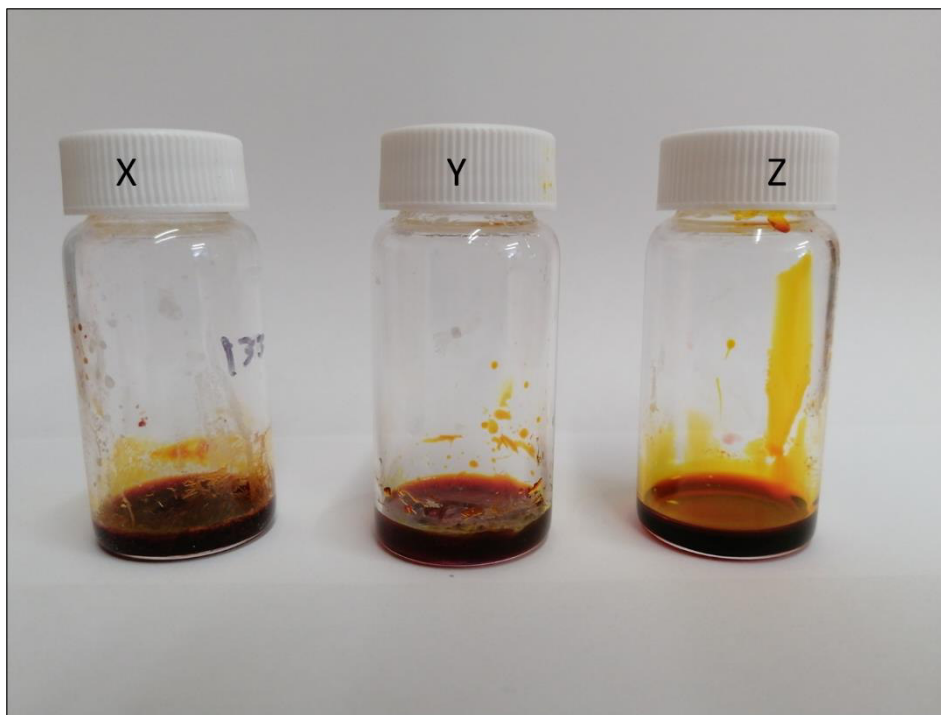
**Figura A8.** Polímeros de LLA (PLLA) organocatalizados por Ácido Carmínico vistos bajo luz Ultravioleta onda larga (Muestras R, S y T, Tabla 4.8).



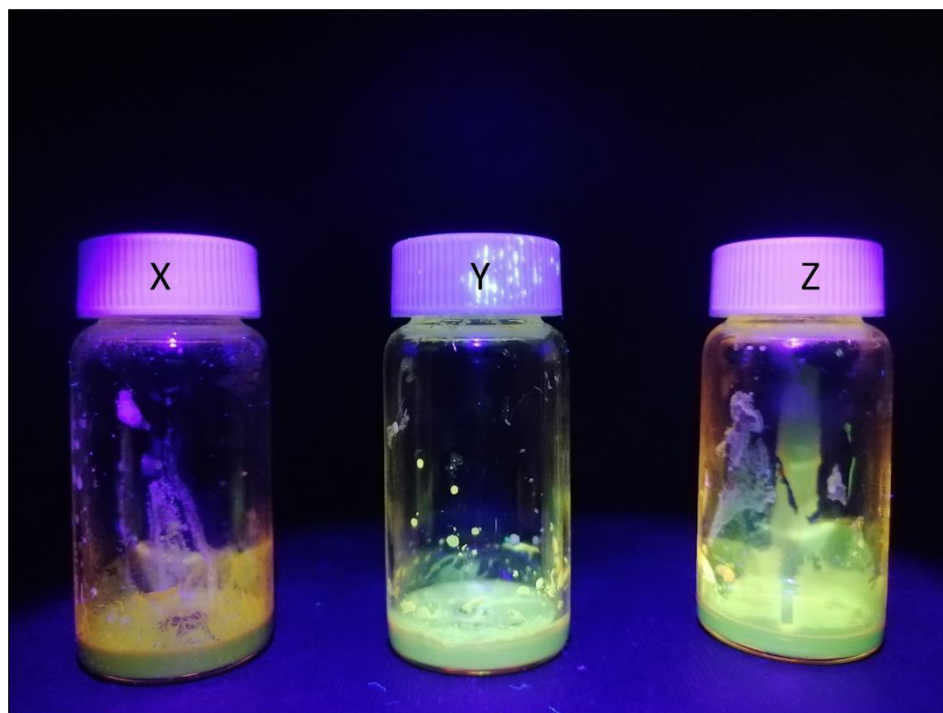
**Figura A9.** Polímeros de LLA (PLLA) organocatalizados por Índigo (Muestras U, V y W, Tablas 4.10).



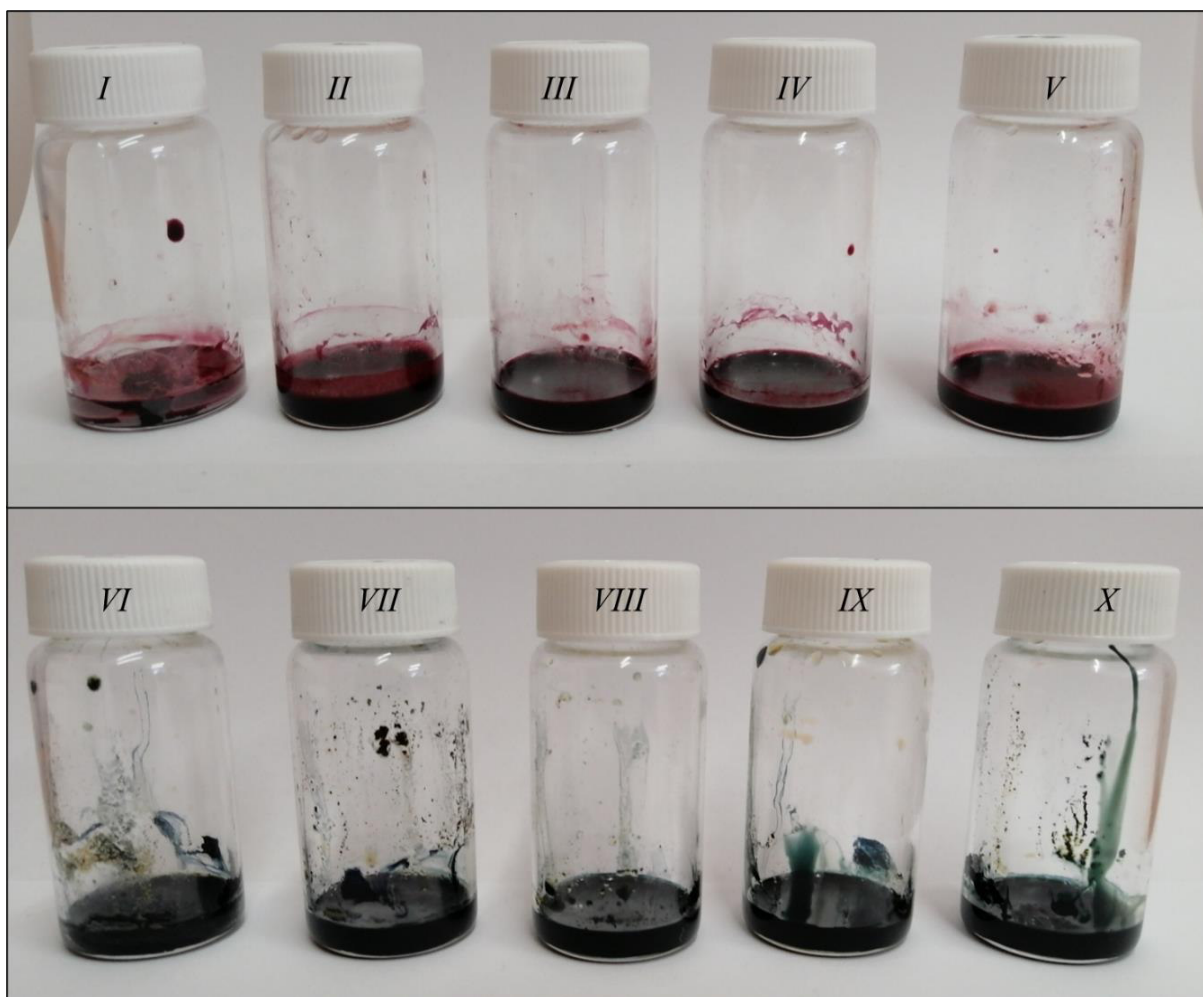
**Figura A10.** Polímeros de LLA (PLLA) organocatalizados por Índigo vistos bajo luz Ultravioleta onda larga (Muestras U, V y W, Tablas 4.10).



**Figura A11.** Polímeros de LLA (PLLA) organocatalizados por Curcumina (Muestras X, Y y Z, Tabla 4.12).

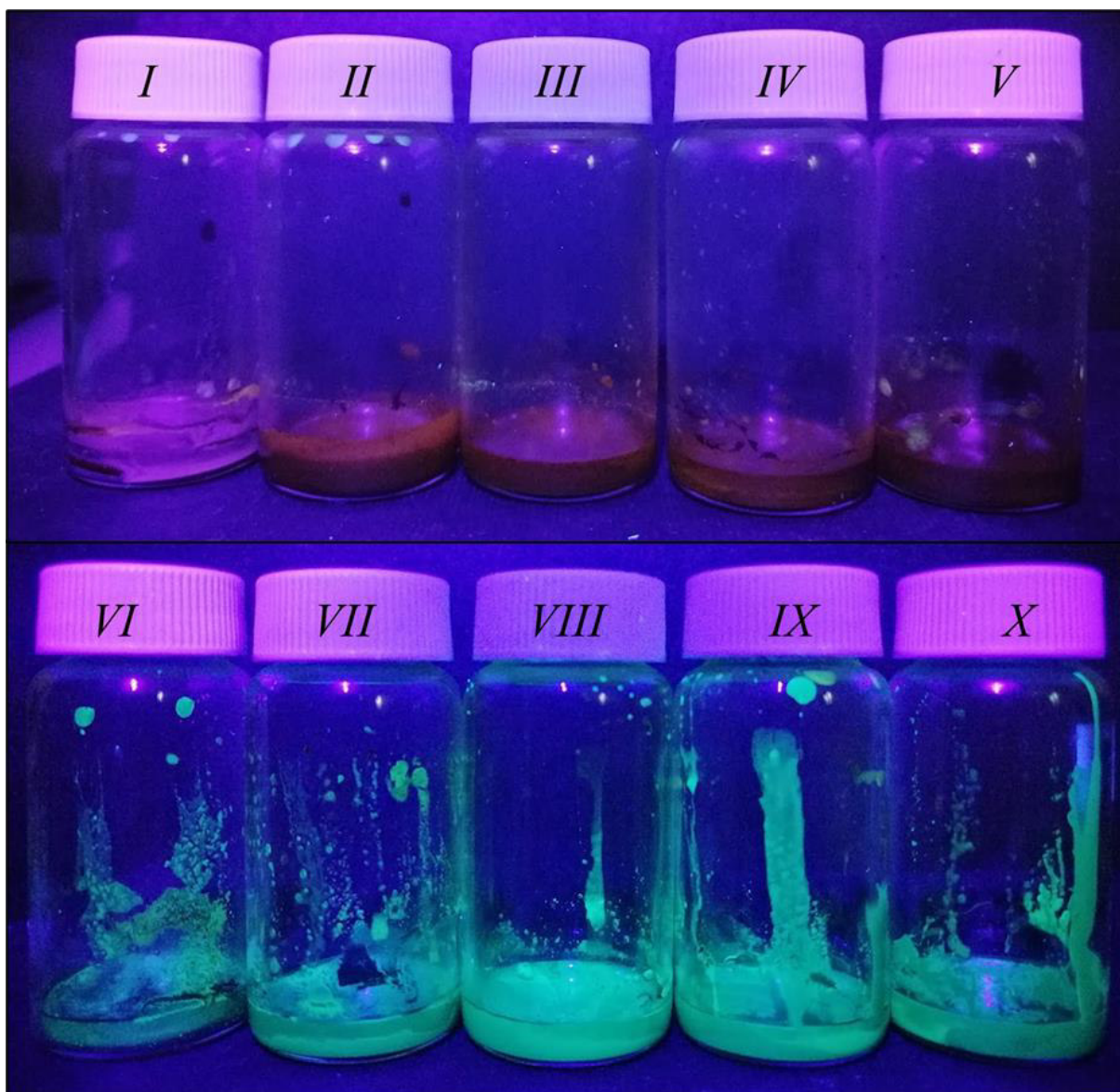


**Figura A12.** Polímeros de LLA (PLLA) organocatalizados por Curcumina vistos bajo luz Ultravioleta onda larga (Muestras X, Y y Z, Tabla 4.12).

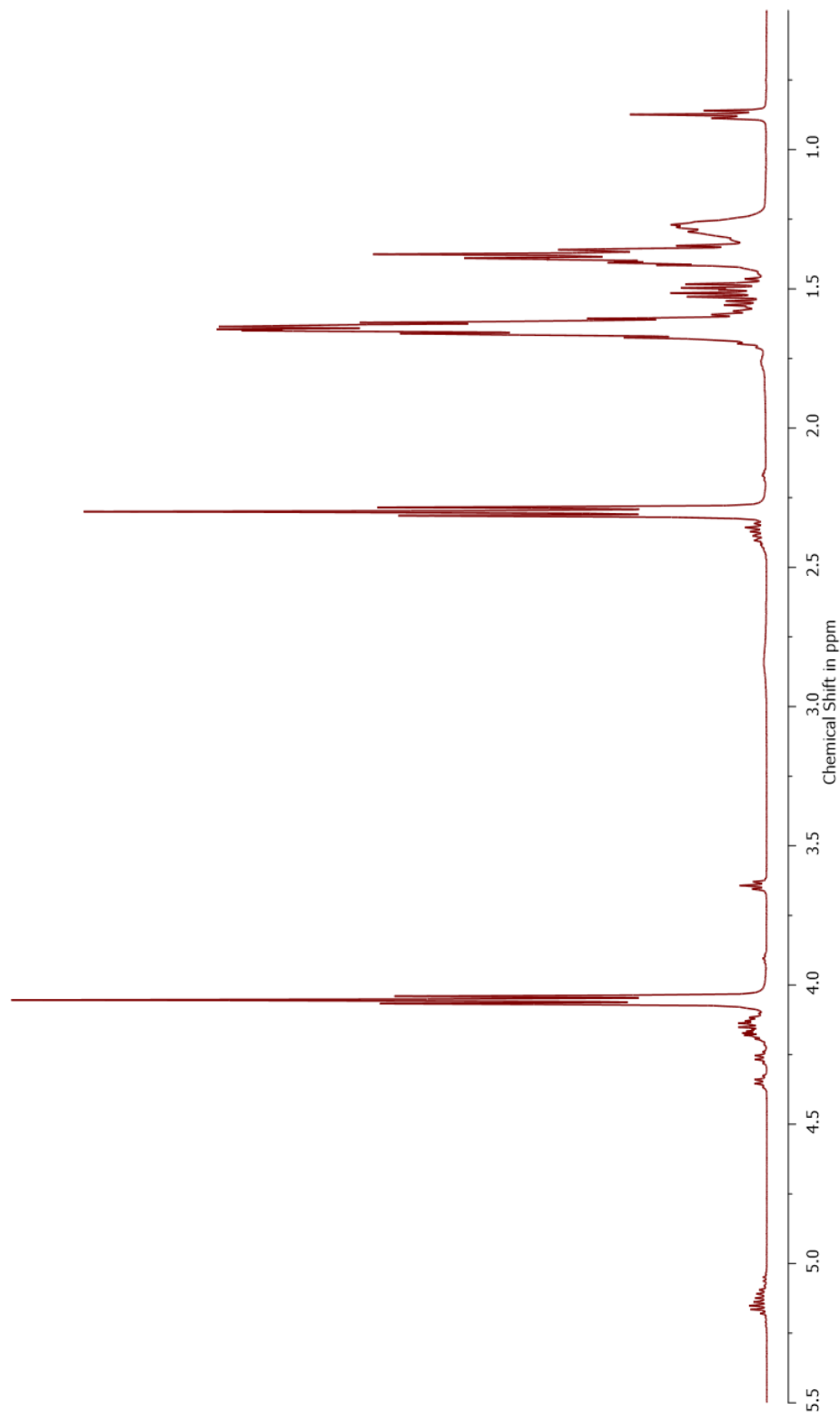


**Figura A13.** Copolímeros poli( $\epsilon$ -Caprolactona-co-L-Lactida) obtenidos (Muestras *I*, *II*, *III*, *IV*, *V*, *VI*, *VII*, *VIII*, *IX* y *X*, Tabla 4.14).

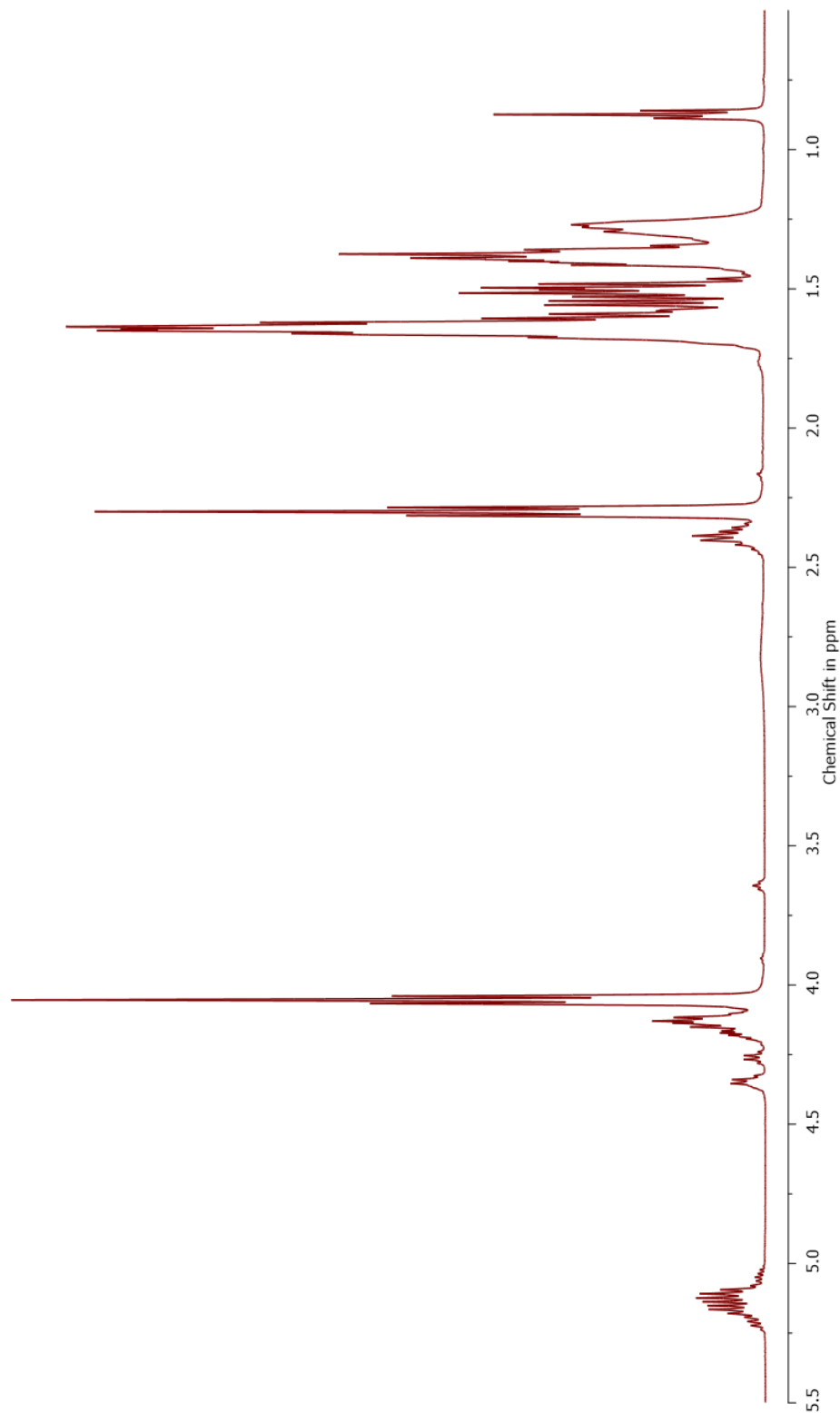




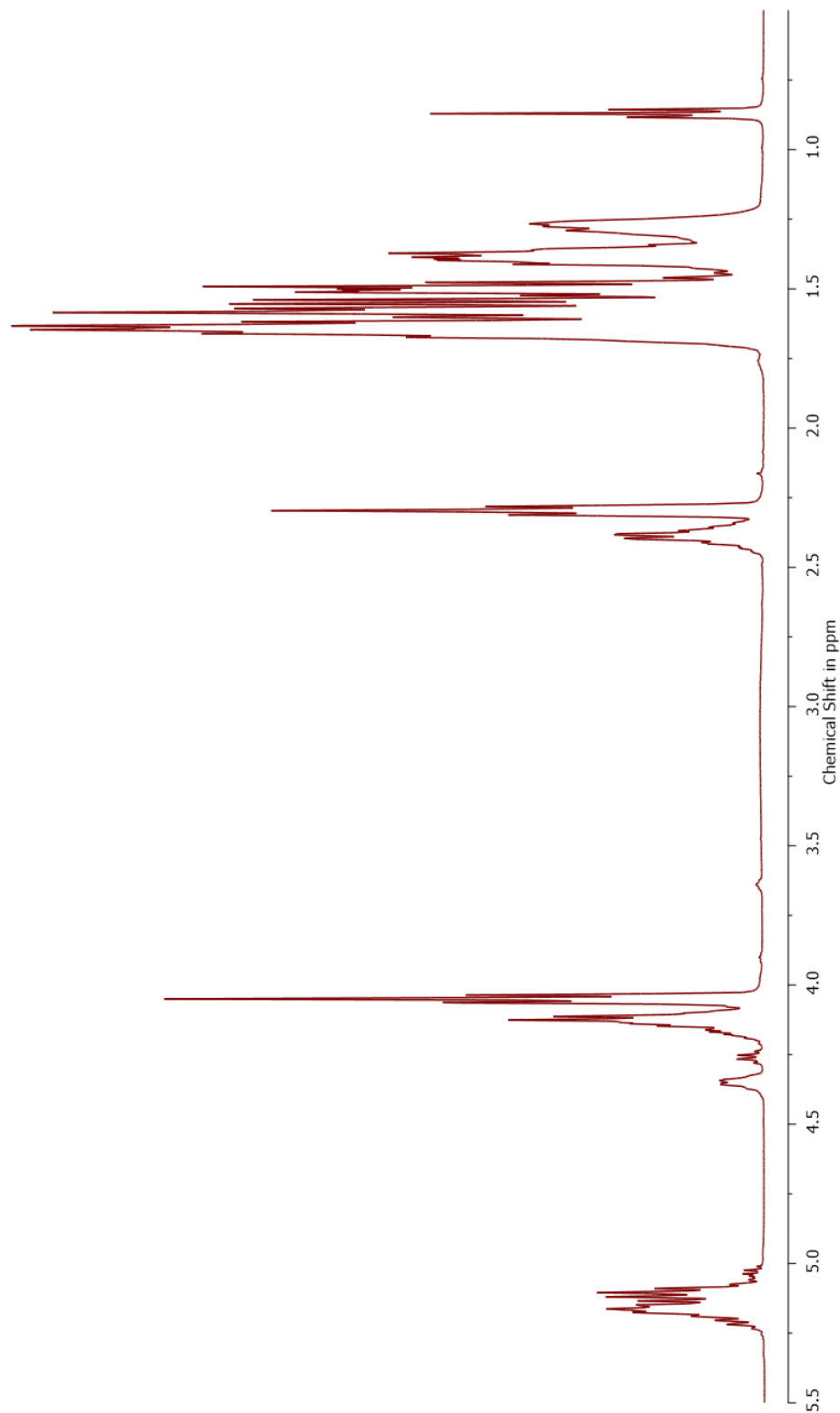
**Figura A14.** Copolímeros poli( $\epsilon$ -Caprolactona-co-L-Lactida) obtenidos vistos bajo luz Ultravioleta onda larga (Muestras *I*, *II*, *III*, *IV*, *V*, *VI*, *VII*, *VIII*, *IX* y *X*, Tabla 4.14).



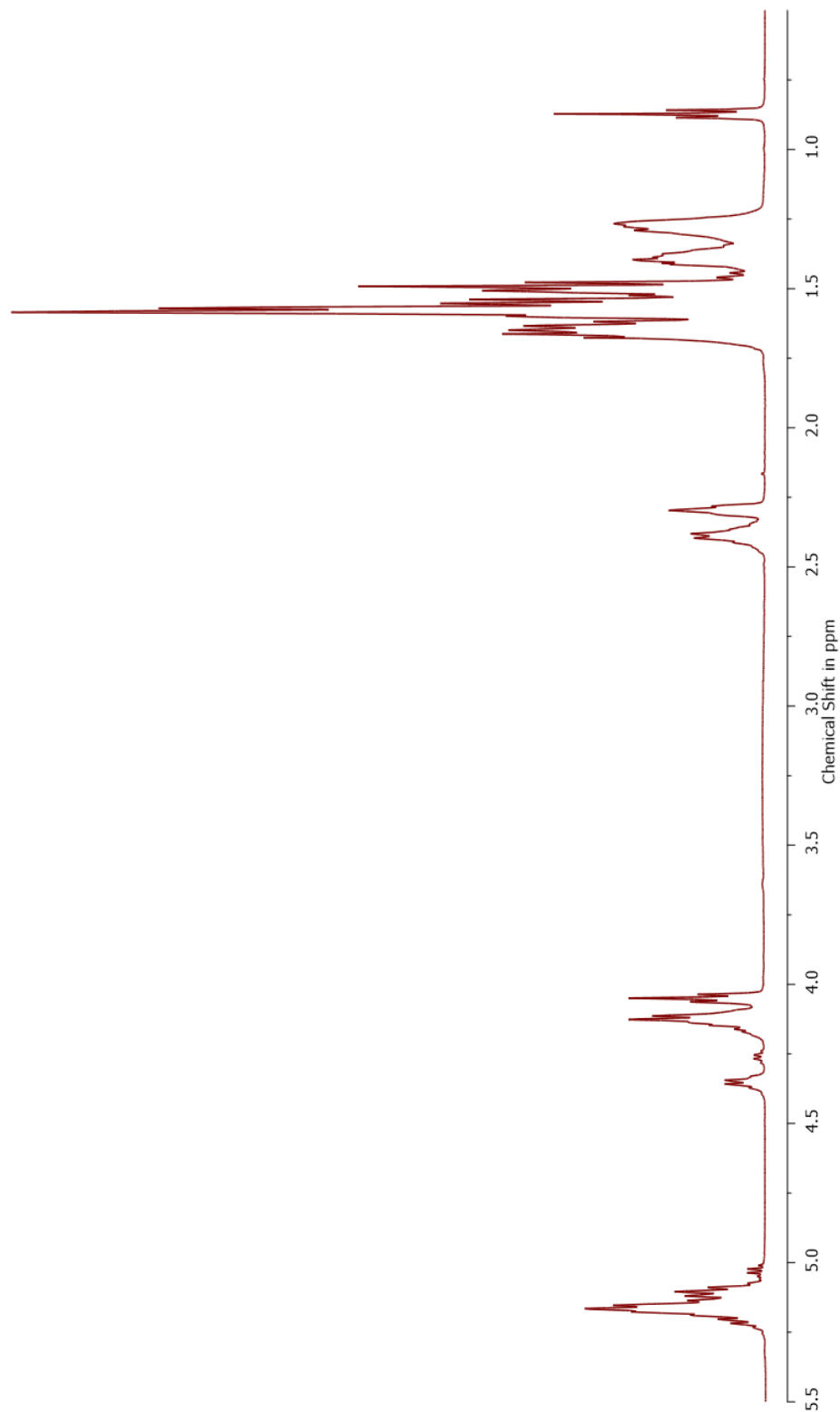
**Figura A15.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-co-L-Lactida) 9:1 mmol CL:LLA organocatalizado por Ácido Carmínico Nocheztlicalli en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra I, Tabla 4.14).



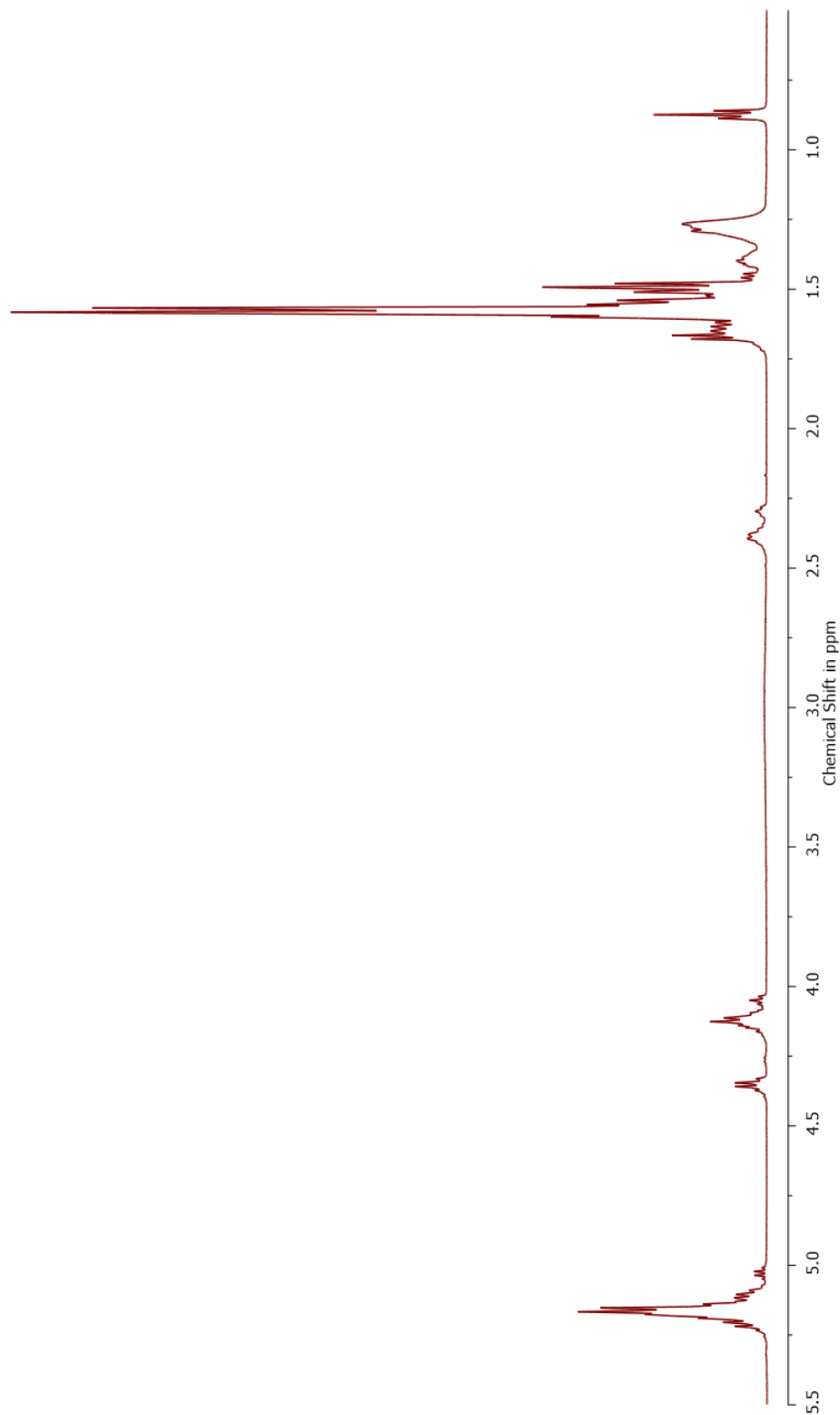
**Figura A16.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) 7:3 mmol CL:LLA organocatalizado por Ácido Carmínico Nocheztlicalli en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra II, Tabla 4.14).



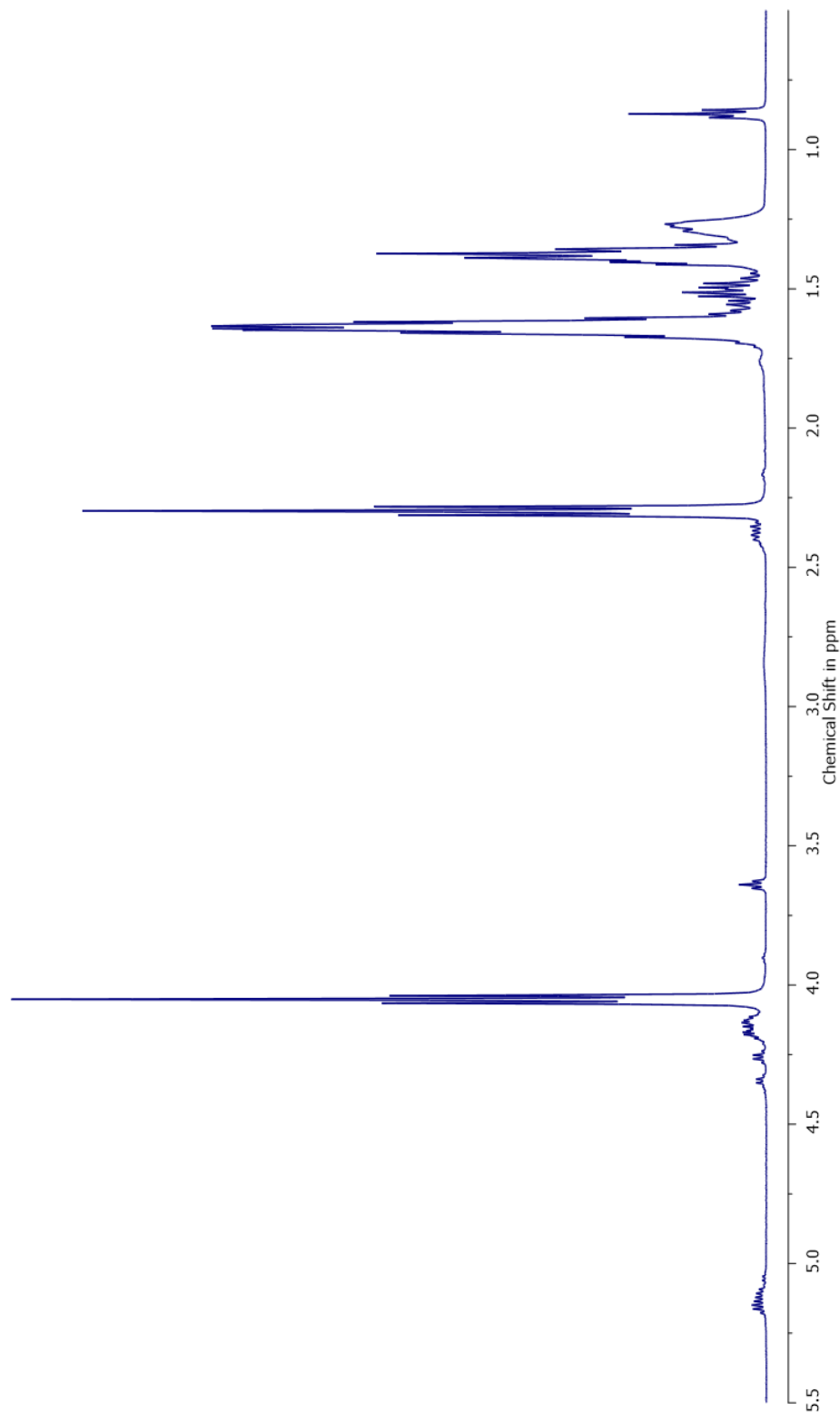
**Figura A17.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) 5:5 mmol CL:LLA organocatalizado por Ácido Carmínico Nocheztlicalli en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra III, Tabla 4.14).



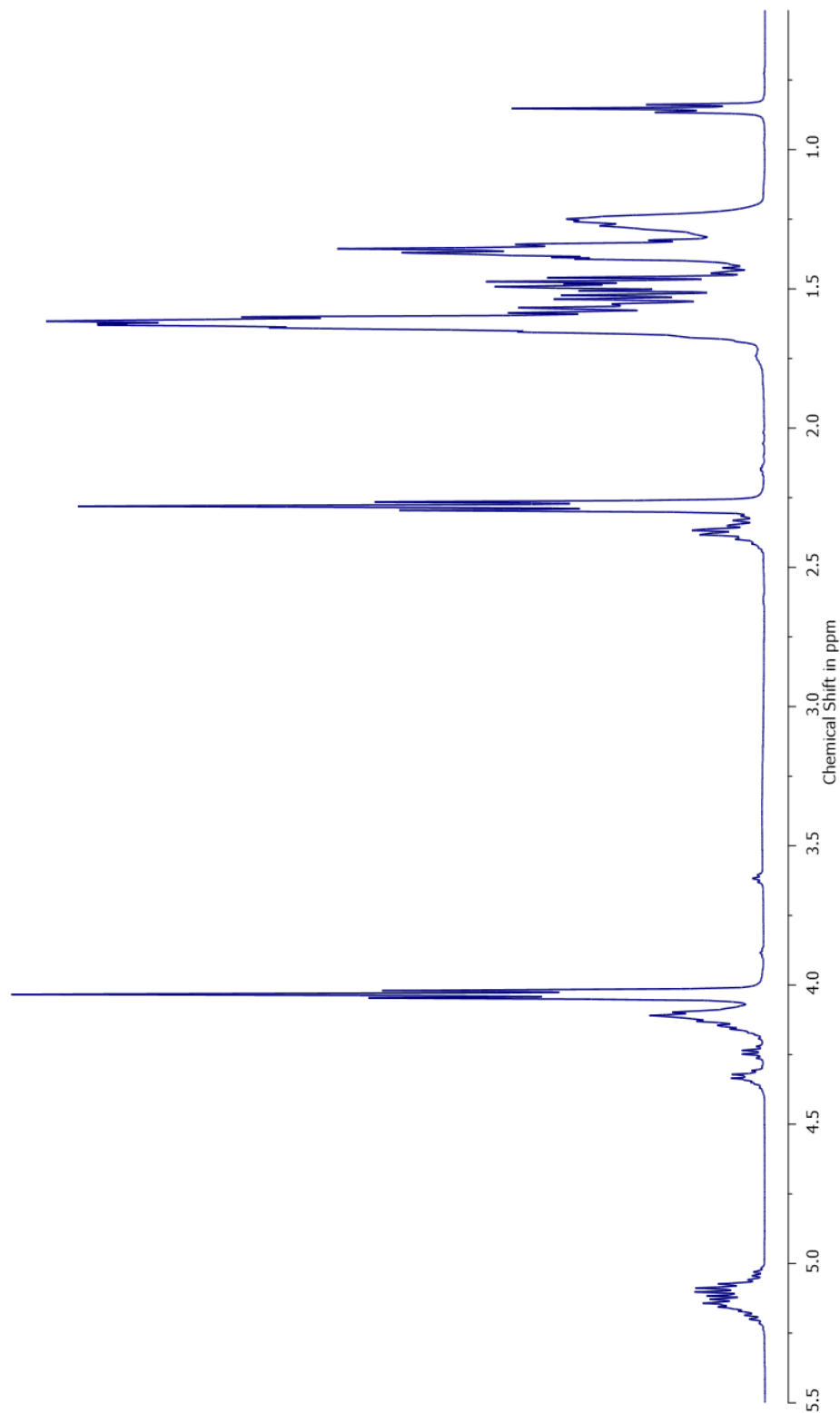
**Figura A18.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) 3:7 mmol CL:LLA organocatalizado por Ácido Carmínico Nocheztlicalli en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra IV, Tabla 4.14).



**Figura A19.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) 1:9 mmol CL:LLA organocatalizado por Ácido Carmínico Nocheztlicalli en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra V, Tabla 4.14).

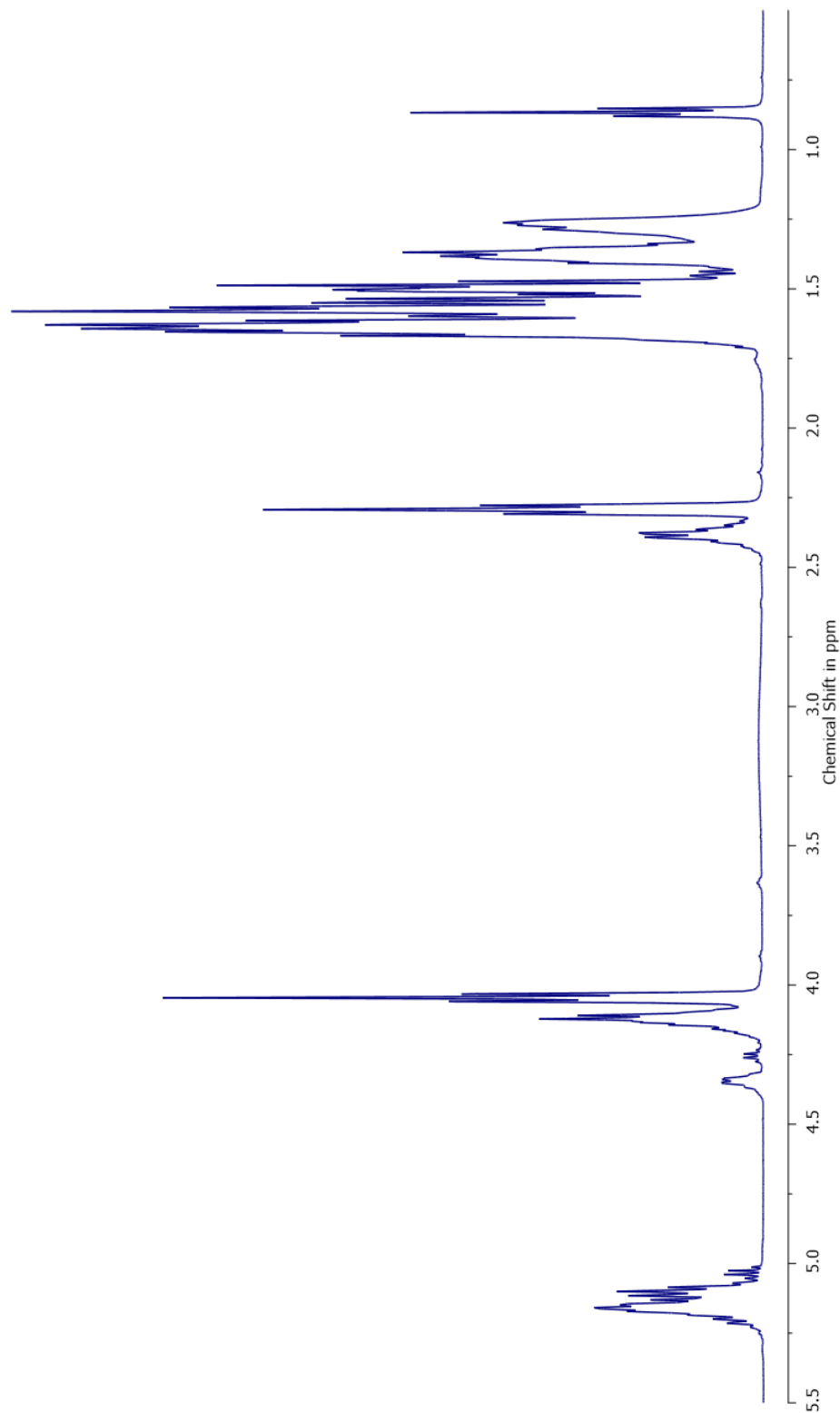


**Figura A20.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) 9:1 mmol CL:LLA organocatalizado por Índigo Sigma-Aldrich en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra VI, Tabla 4.14).

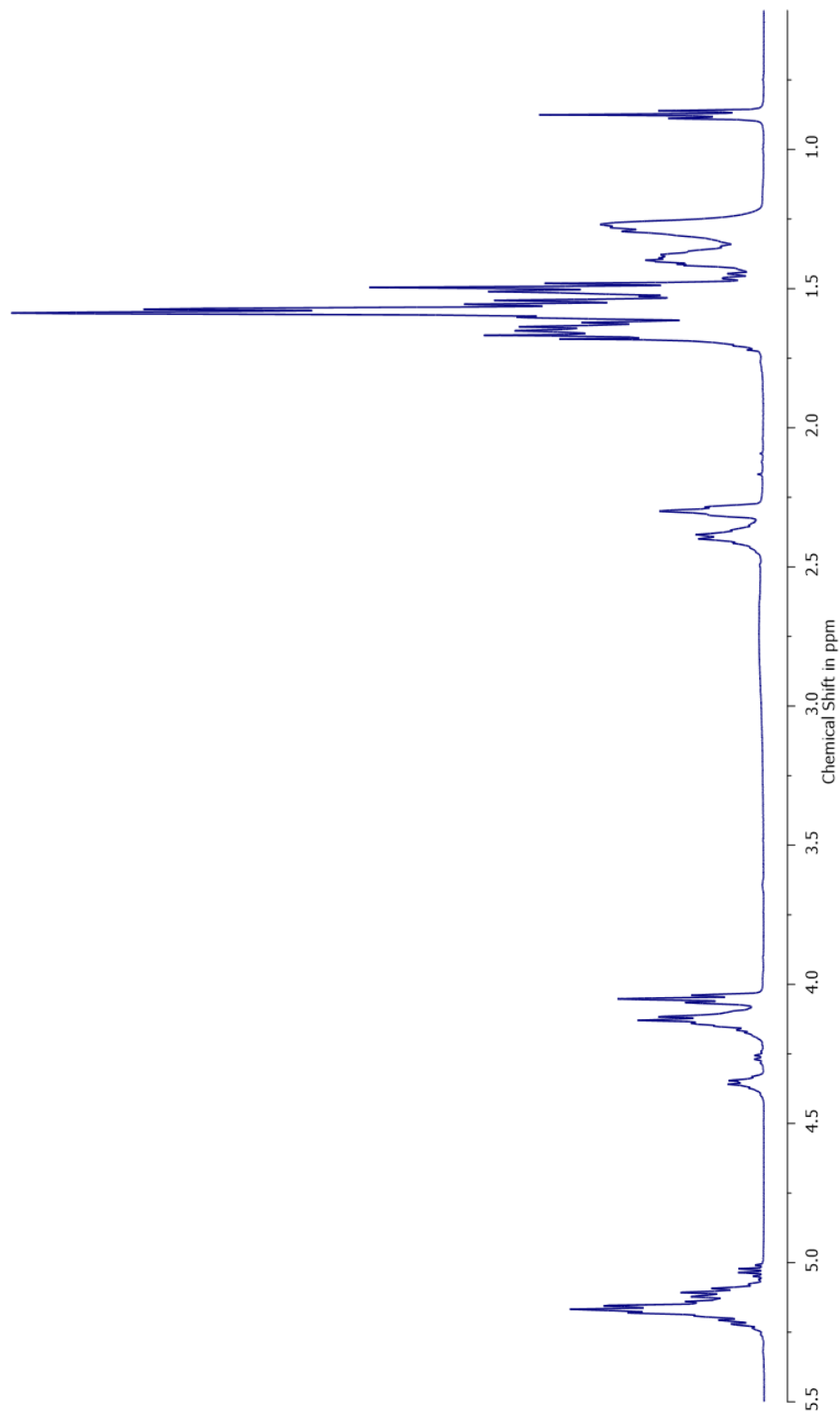


**Figura A21.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) 7:3 mmol CL:LLA organocatalizado por Índigo Sigma-Aldrich en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra VII, Tabla 4.14).

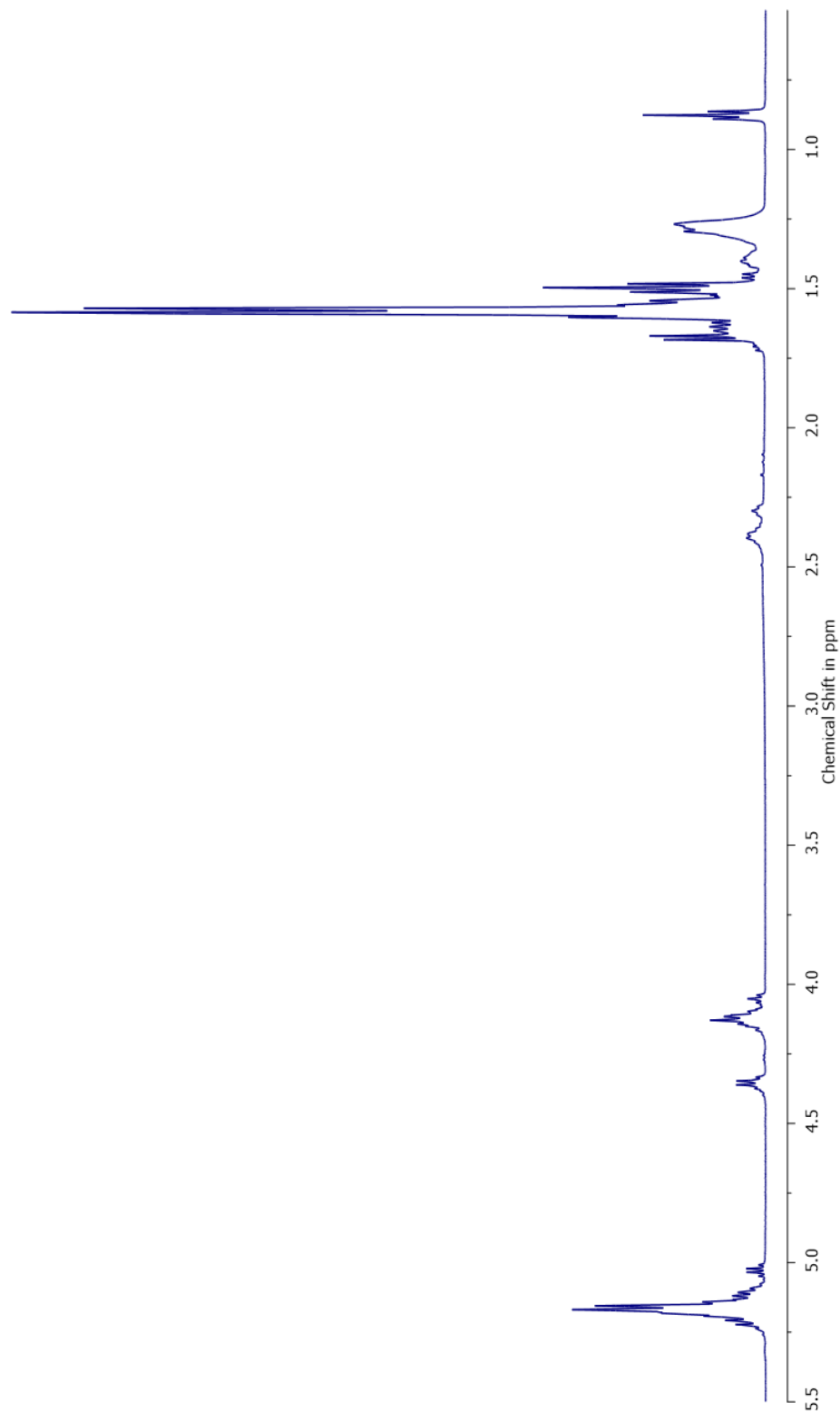




**Figura A22.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) 5:5 mmol CL:LLA organocatalizado por Índigo Sigma-Aldrich en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra VIII, Tabla 4.14).



**Figura A23.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) 3:7 mmol CL:LLA organocatalizado por Índigo Sigma-Aldrich en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra IX, Tabla 4.14).



**Figura A24.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de poli( $\epsilon$ -Caprolactona-*co*-L-Lactida) 1:9 mmol CL:LLA organocatalizado por Índigo Sigma-Aldrich en  $\text{CDCl}_3$  (Muestra X, Tabla 4.14).

*“Esta canción va dedicada a todos los [...] que están en este momento [...] en las Universidades, para que lo logren.”*

Dënver – Los Adolescentes