

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS
SÍNTESIS ORGÁNICA

Introducing Multicomponent Reactions to Polymer Science: Passerini Reactions of Renewable Monomers

Introducción de reacciones multicomponente a la ciencia de los polímeros: reacciones de Passerini de monómeros renovables.

ESTEBAN RAMOS

Contenido de la presentación

1

- Antecedentes

2

- Aportes

3

- Mecanismos de reacción

4

- Conclusiones

5

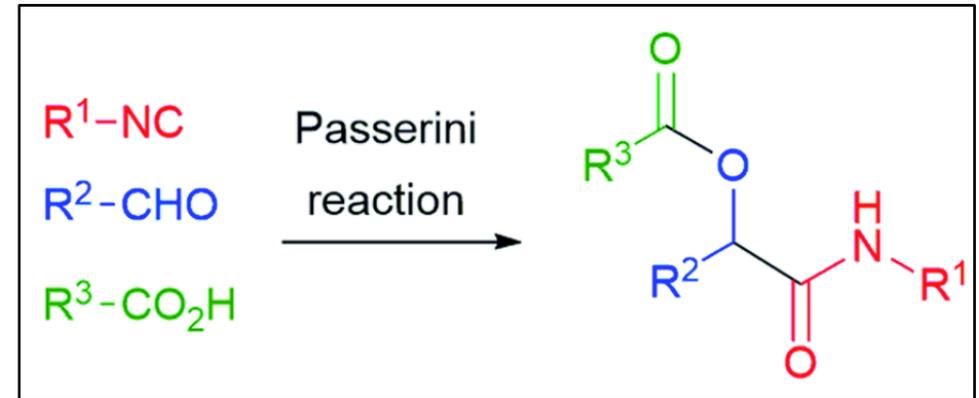
- Bibliografía

Antecedentes

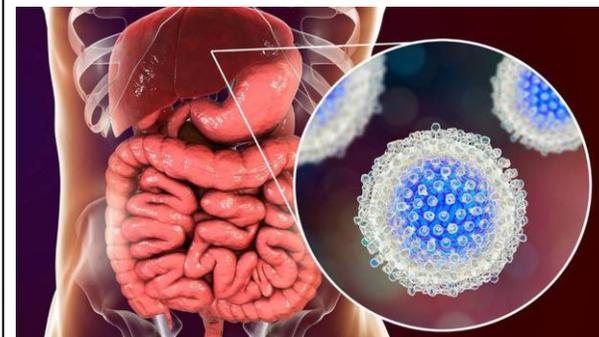
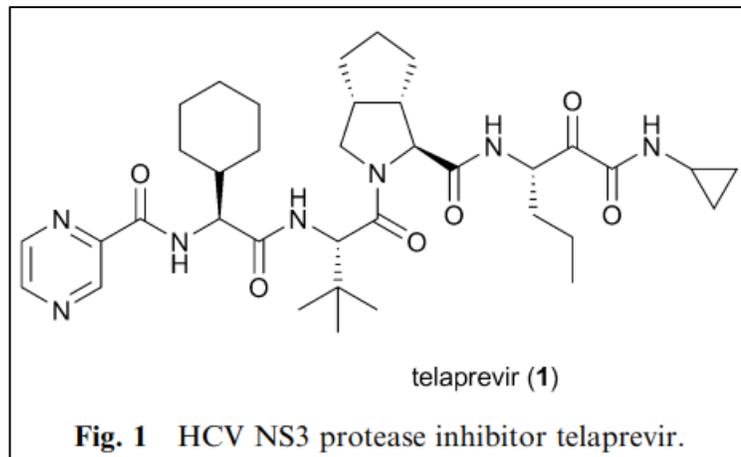
Reacción de Passerini

Combinación de reacción multicomponente con Polimerización de metátesis con dieno acíclico (ADMET) es lo novedoso estudiamos Passerini-3CR

Síntesis de fármacos.

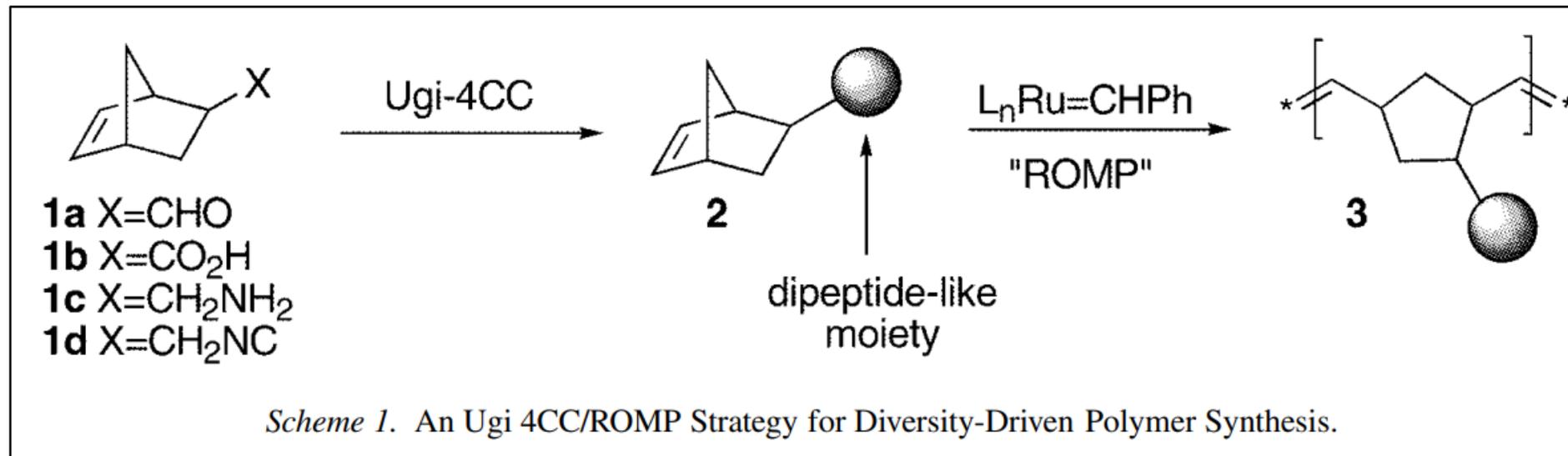


Chem. Sci., 2021,**12**, 15445-15472



A multi-component reaction (MCR) approach to the synthesis of highly diverse polymers with polypeptide-like features

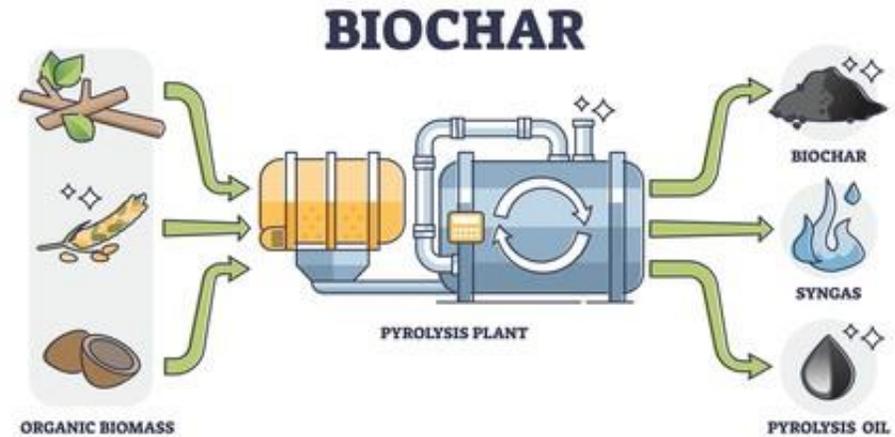
- Reacción de Ugi 4CC y reacción de polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP).
- Convertir en los polímeros mediante exposición al catalizador de Grubbs' de segunda generación.
- Estos polímeros tienen características estructurales que recuerdan a los polipéptidos y el proceso podría extenderse a la preparación de materiales quirales.



Aportes

Pirolisis

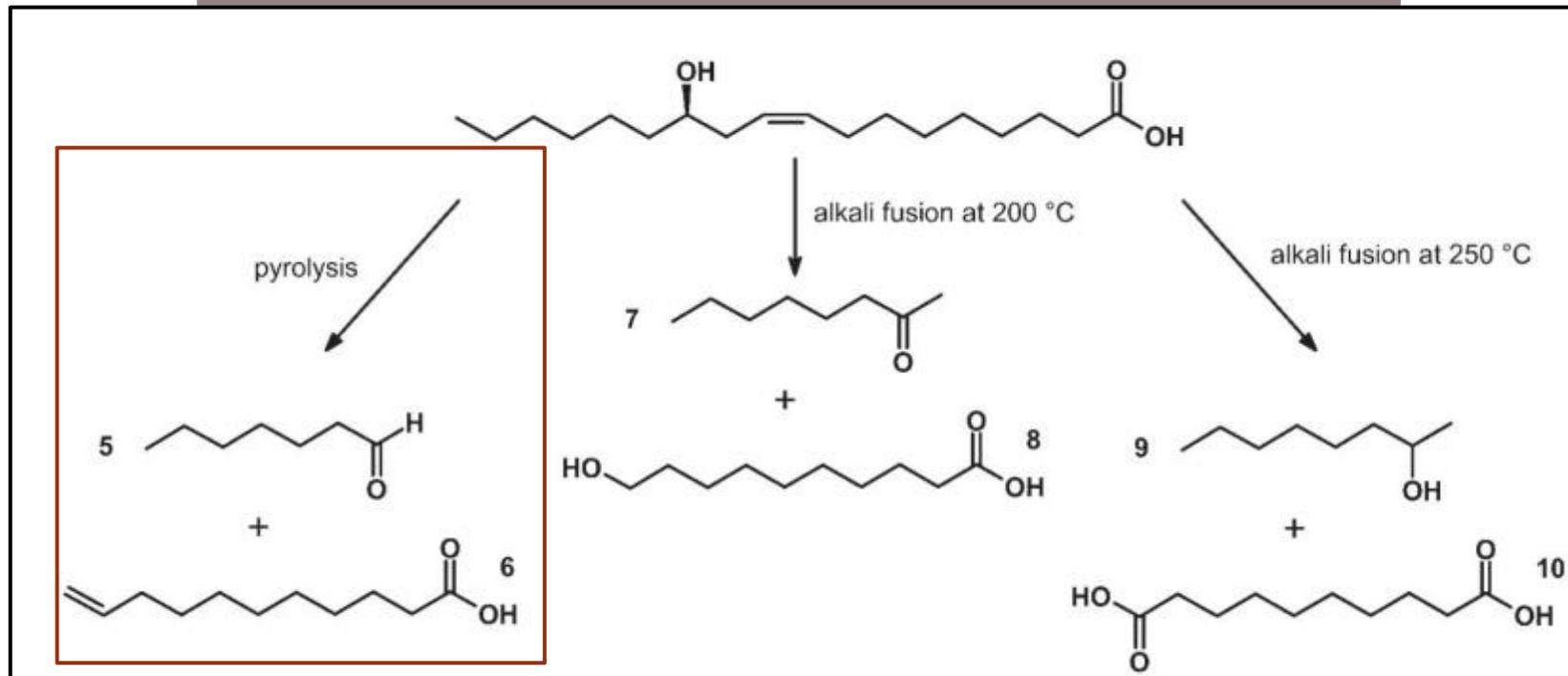
- La pirólisis es un proceso termoquímico que ocurre en ausencia de oxígeno.
- Temperaturas de 400 a 1000°C
- El proceso de pirólisis tiene tres etapas: la dosificación y alimentación de la materia prima, la transformación de la masa orgánica.
- Obtención y separación de los productos (coque, aceite y gas).



shutterstock.com · 2053877981

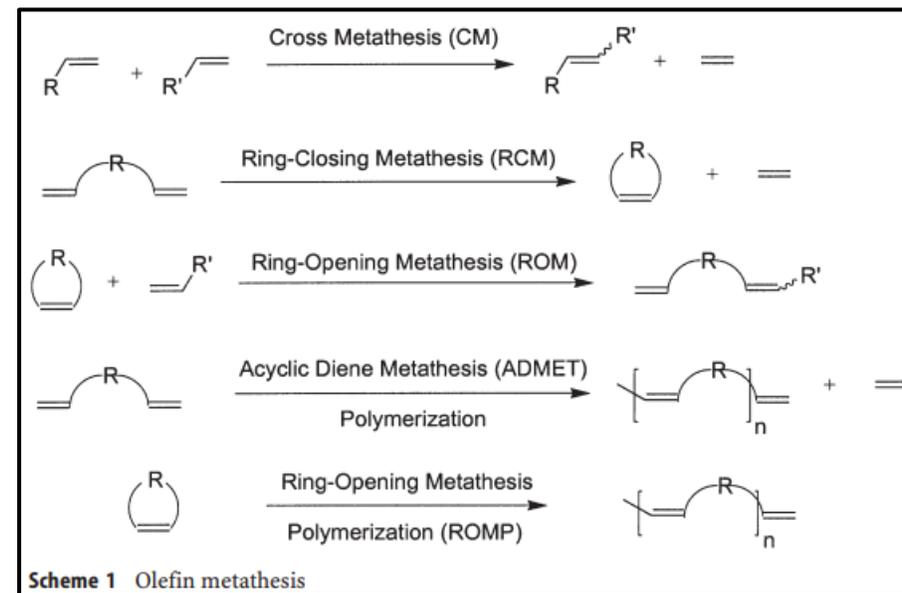
Pirolisis del aceite de ricino

- A temperatura de 400°C
- Productos principales: heptaldehido y ácido 10-undecenoico.
- Uso en cosméticos, farmacología y polímeros.

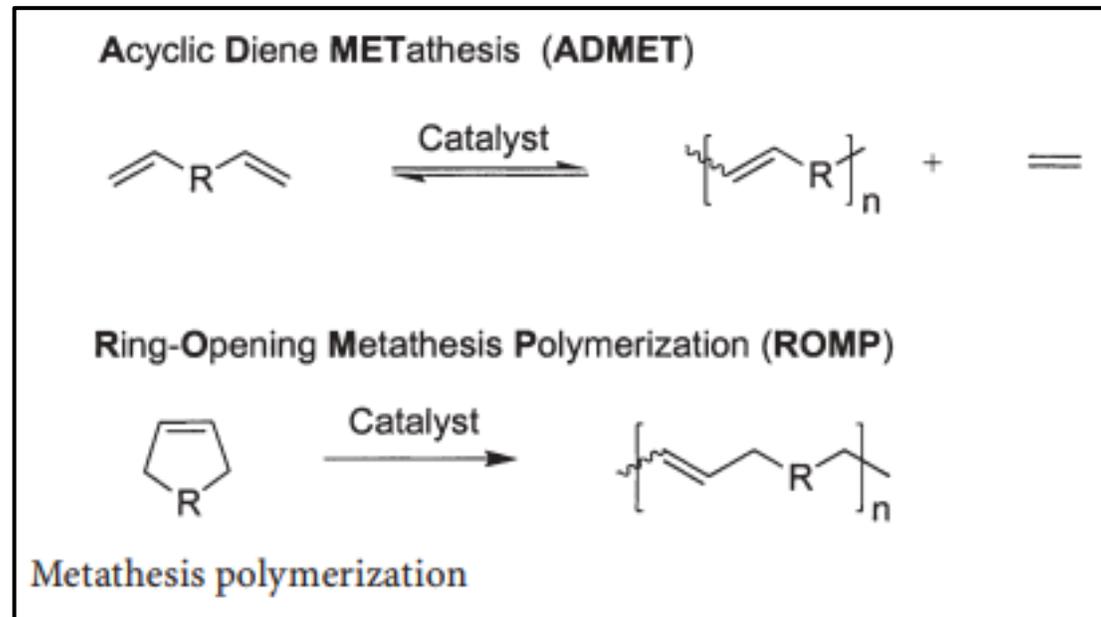


Acyclic diene metathesis (ADMET)/Metátesis de dieno acíclico

- Formación de enlaces C-C, mediante polimerización de α,ω -dienos.
- Formación de copolímeros lineales.
- La preparación telequímica mediante ADMET permite la síntesis de polímeros, nuevos polímeros de aminoácidos y péptidos, así como materiales a base de silicio.
- Una reacción de metátesis se define como una transformación química en la que átomos de diferentes grupos funcionales se intercambian entre sí, lo que da como resultado la redistribución de la funcionalidad y produce patrones de enlace similares para ambas moléculas.

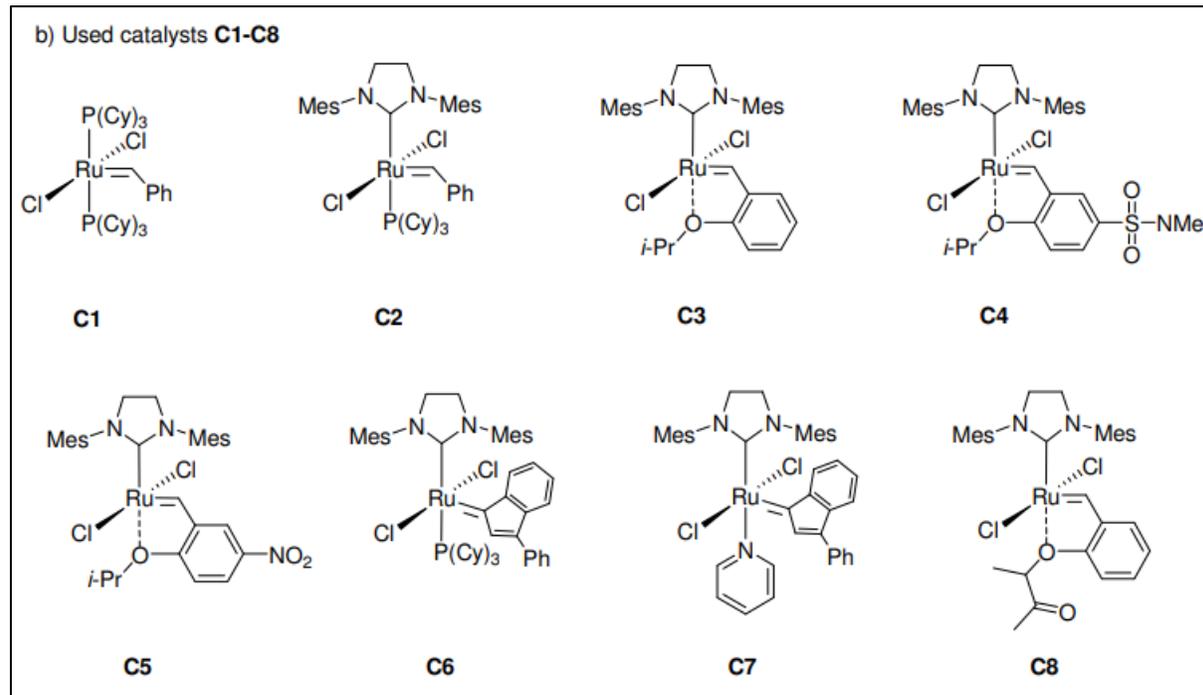


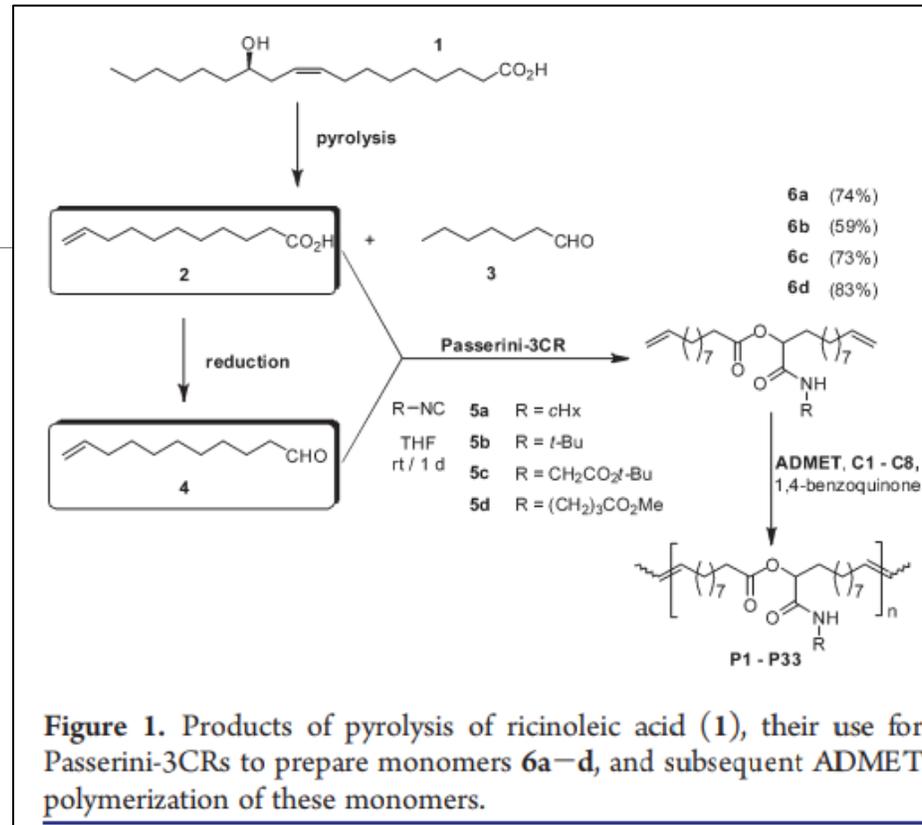
La polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) se usa ampliamente para polimerizar olefinas cíclicas y se realiza con los mismos catalizadores que en las polimerizaciones ADMET.



Catalizadores activos y tolerantes a grupos funcionales como son los catalizadores de segunda generación de Grubbs', estables al aire y que permite su manipulación.

se hacen reaccionar dos dobles enlaces carbono-carbono para formar dos nuevas olefinas

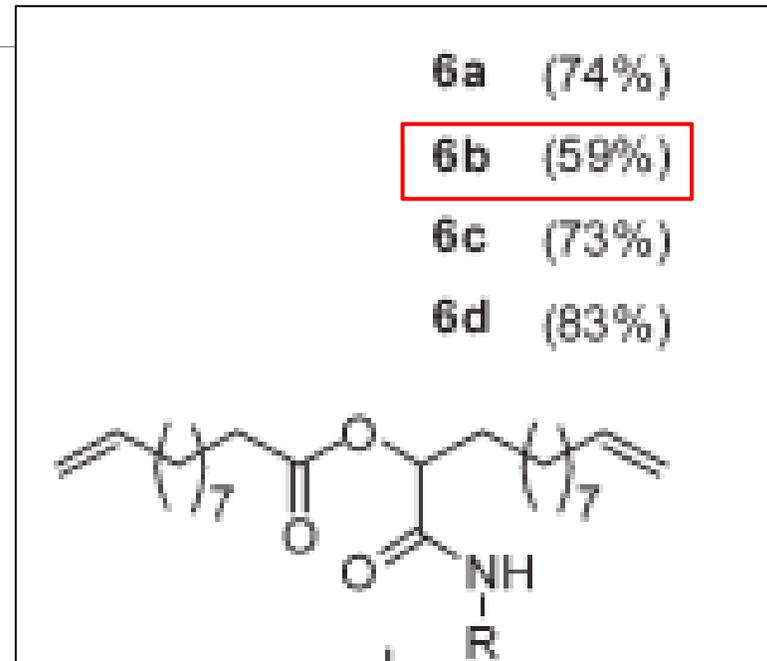




El ácido 10-undecenoico y su producto reducido 10-undecenal se sometieron a Passerini con 4 isonitrilos diferentes.

Agitados los 3 componentes con pequeñas proporciones de THF a temperatura ambiente durante 1 Día.

R-NC	5a	R = cHx
THF	5b	R = <i>t</i> -Bu
rt / 1 d	5c	R = CH ₂ CO ₂ ^t -Bu
	5d	R = (CH ₂) ₃ CO ₂ Me

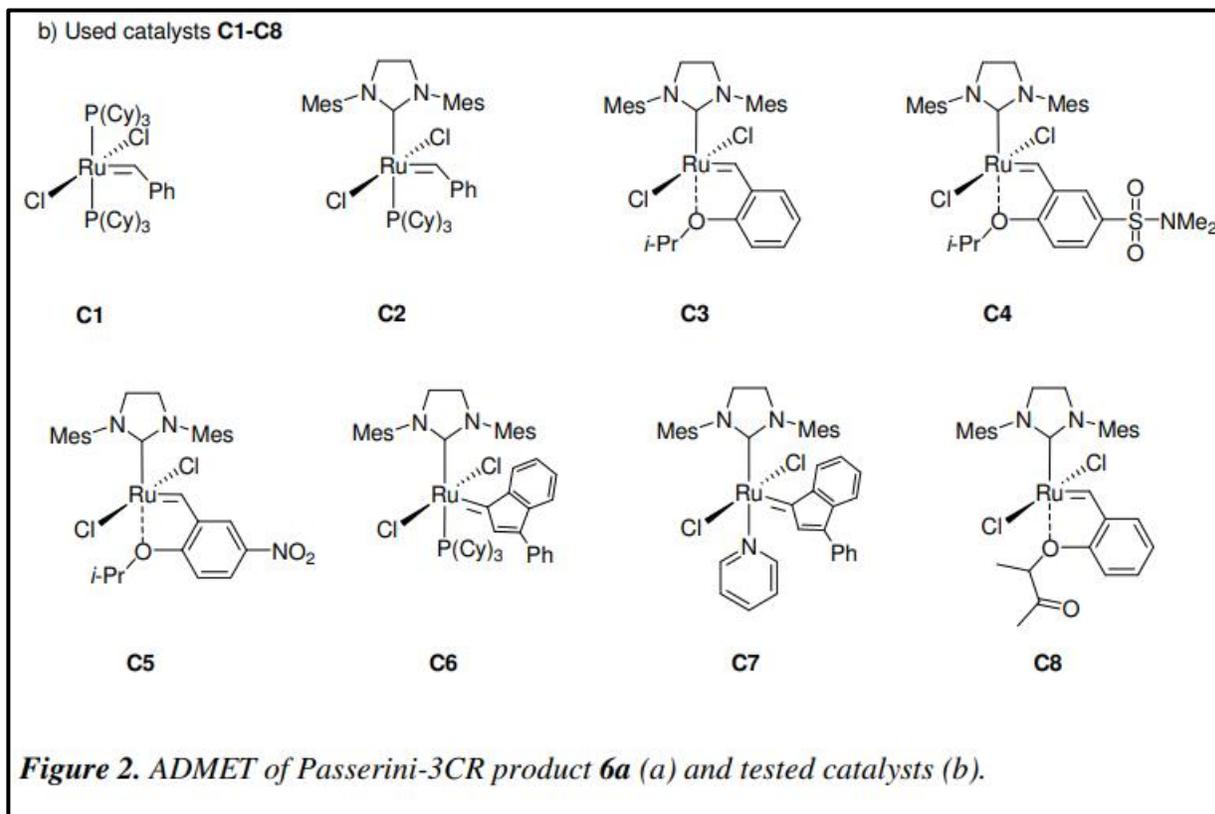


6a Cristales incoloros

6b Aceite incoloro (Purificación en cromatografía en columna CC)

6c,d Interesantes ofrecen mayor posibilidad de derivatización debido a su grupo éster

ADMET

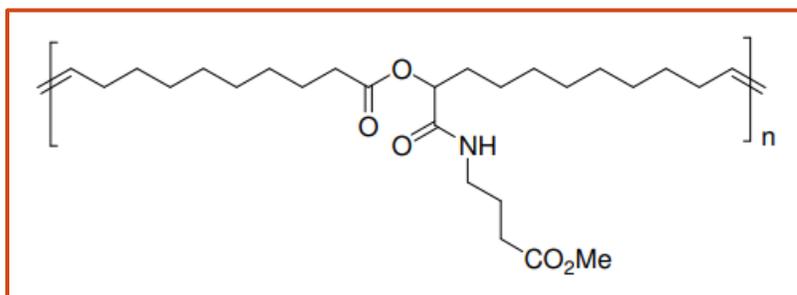


- Se probó con **6** a todos los catalizadores para probar la tolerancia del grupo funcional.
- ADMET tolera dobles enlaces con alta distancia a los grupos funcionales
- Temperatura de 80/100/120 °C
- Catalizador **2**, **1** y **0.5%**
- **C3, C4** y **C8** Dio pesos moleculares altos.

Table 1. GPC Results (after Precipitation) of ADMET Polymerizations of Monomers 6a–d with 1% Loading of C3^a

entry	monomer	M_n , g/mol	PDI (M_w/M_n)
P10	6a	21 650	1.35
P28	6b	16 500	1.45
P30	6c	11 450	1.40
P32	6d	17 800	1.44

^a Conditions: neat/1,4-benzoquinone (3 equiv per Ru catalyst)/80 °C/4 h reaction time/N₂-purged.

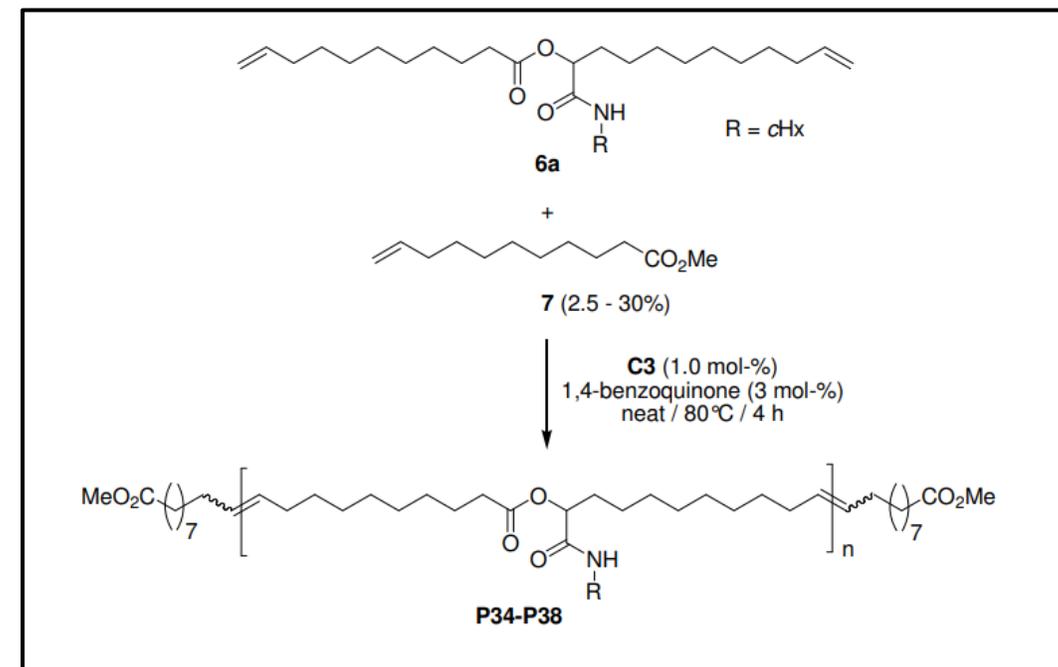
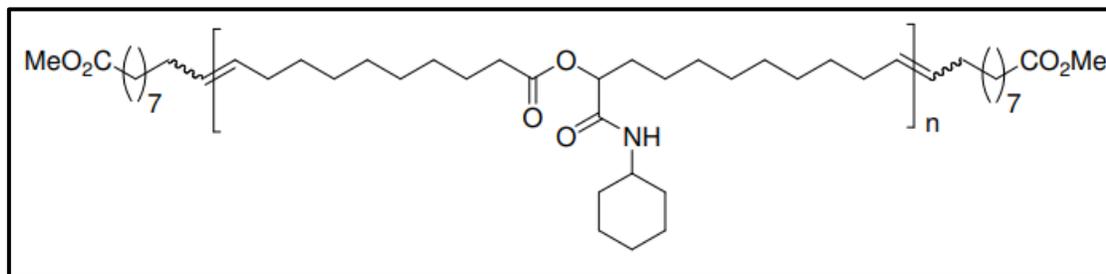


- Los productos obtenidos fueron sustancias gomosas y pegajosas con buena solubilidad en THF, CHCl₃ y CH₂Cl₂.
- Pesos moleculares de 11 y 18 KDa.
- Índice de polidispersión (PDI) entre 1.4 y 1.5 (Cromatografía de permeación en gel).

Siete se utilizó como tope de cadena para producir telequéricos con grupos finales definidos generando pesos moleculares significativamente más altos que los determinados en GPC Como se muestra en la tabla.

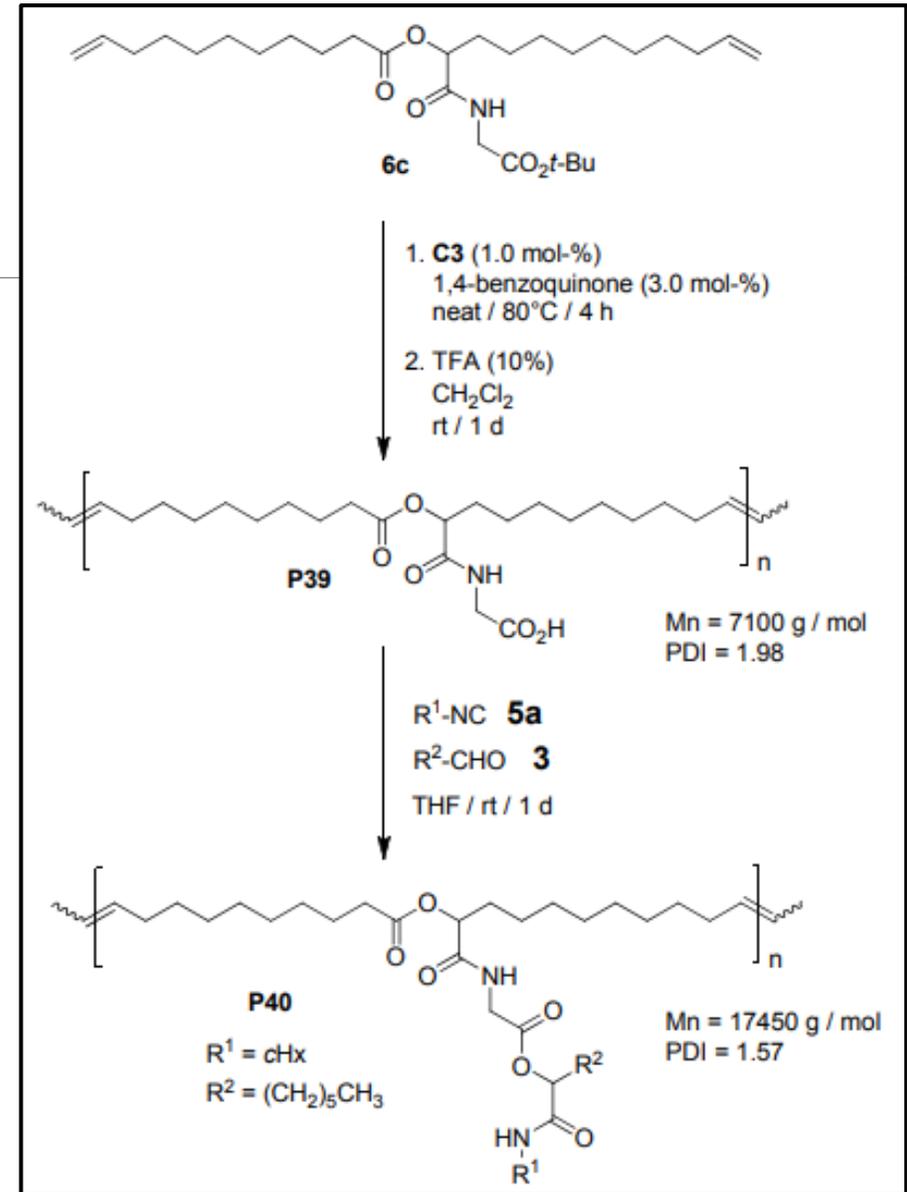
Table 3: Results of ADMET with Passerini-3CR products **6a** and different amounts of chain stopper **7**.

entry	amount of chain stopper (mol-%)	polymerisation degree n	M_n (calc.) [g / mol]	M_n [g / mol] precipitated	PDI M_w / M_n
P34	30	~14	6450	5300	1,48
P35	20	~17	7750	8300	1.43
P36	10	~31	13600	9100	1.54
P37	5.0	~42	18600	10550	1.59
P38	2.5	~117	51150	12850	1,66

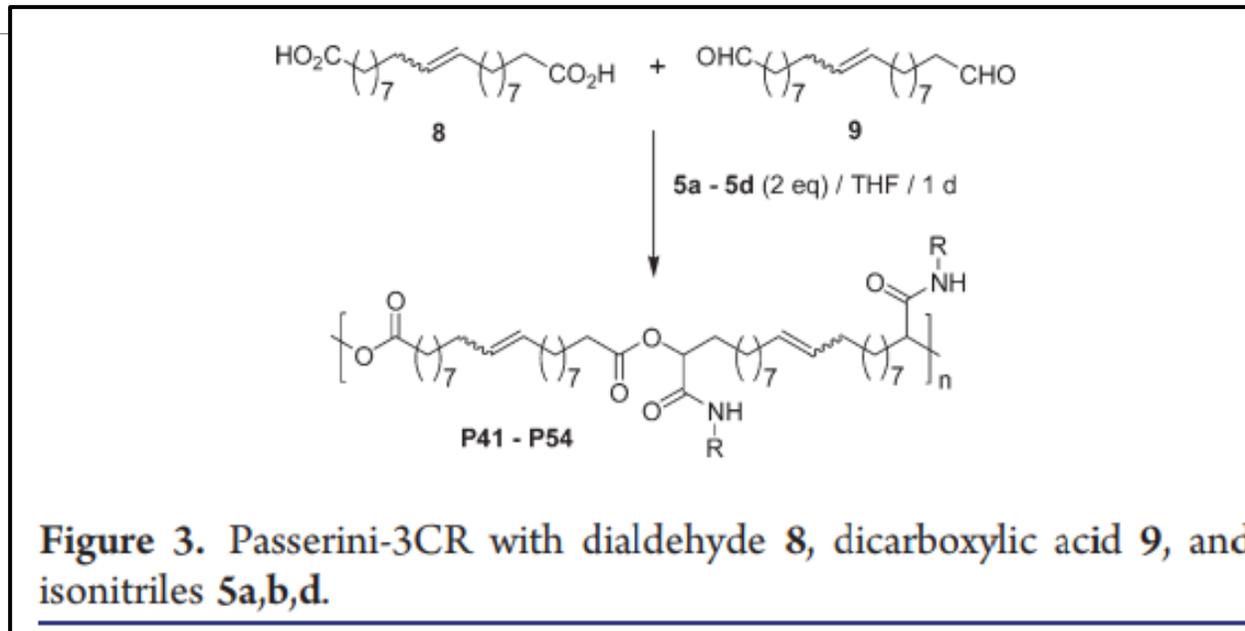


Alternativas posmodificaciones, se hidrolizó el éster butílico de P33 con ácido trifluoroacético (TFA) para obtener derivados del ácido policarboxílico P39.

Las reacciones multicomponentes también puede utilizarse para reacciones de injerto eficientes.



Paserrini como método de polimerización directa.



La arquitectura polimérica es diferentes, ya que ADMET permite adiciones cabeza cola, cabeza-cabeza y cola-cola. la reacción de **8** y **9** con isonitrilos conduce a una estructura de unidades repetitivas más regular.

Los experimentos de polimerización demostraron que la reducción de la cantidad de disolvente conducía a la formación de polímeros de mayor peso molecular.

Table 2: Results of ADMET with Passerini-3CR products 6b – d.

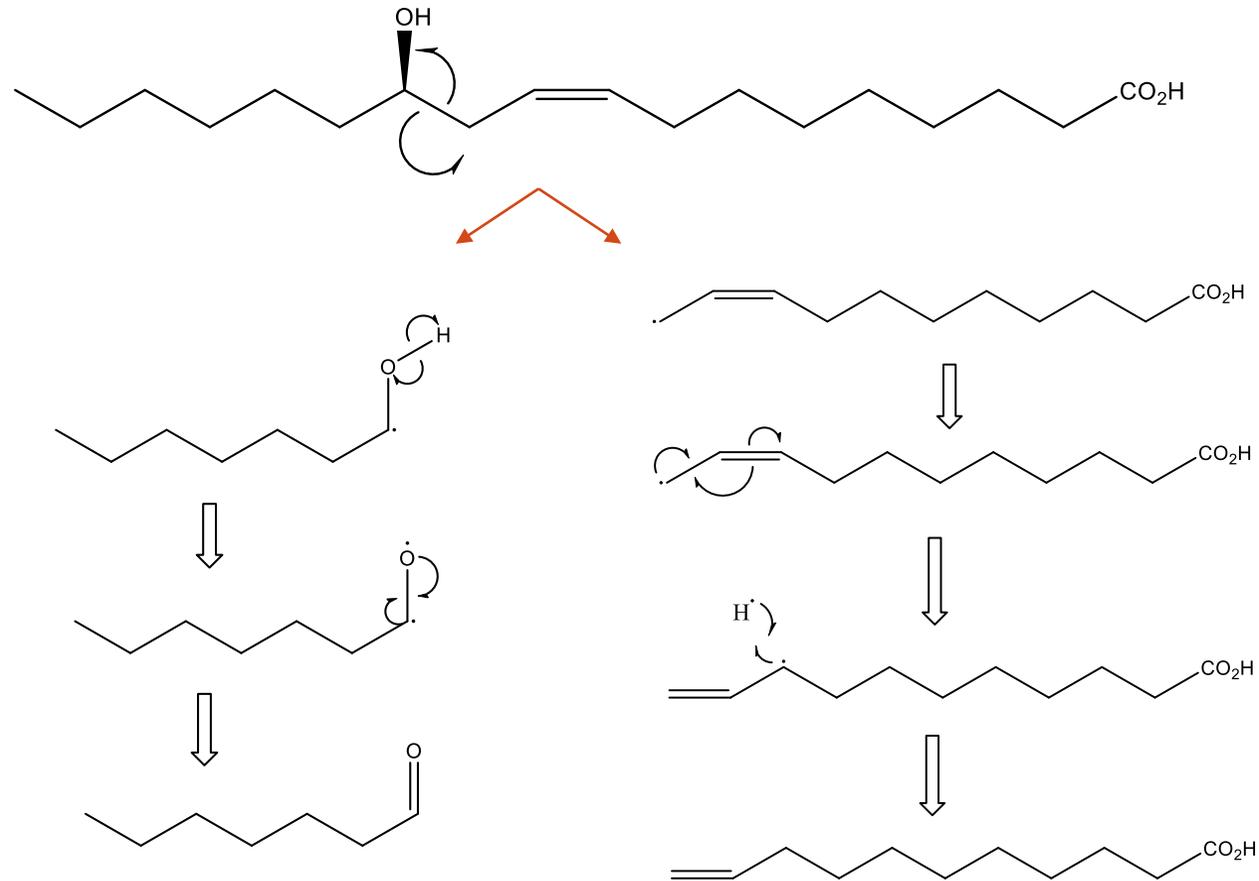
entry	monomer	catalyst type	M _n [g / mol]	PDI M _w / M _n
P28	6b	C3	16500	1.45
P29	6b	C8	14100	1.50
P30	6c	C3	11450	1.40
P31	6c	C8	15500	1.41
P32	6d	C3	17800	1.43
P33	6d	C8	13900	1.44

Conditions: neat / 1.0 mol-% of Ru-catalyst / 1,4-benzoquinone (3 eq. per Ru-catalyst) / 80°C / 4 hours reaction time / N₂-purged.

El poli-Passerini-3CR parece ser un nuevo enfoque muy potente para la síntesis de polímeros, partiendo de dos bloques de construcción bifuncionales, en este caso de origen renovable. El aumento de la temperatura a 50 °C dio lugar a polímeros con pesos moleculares más bajos.

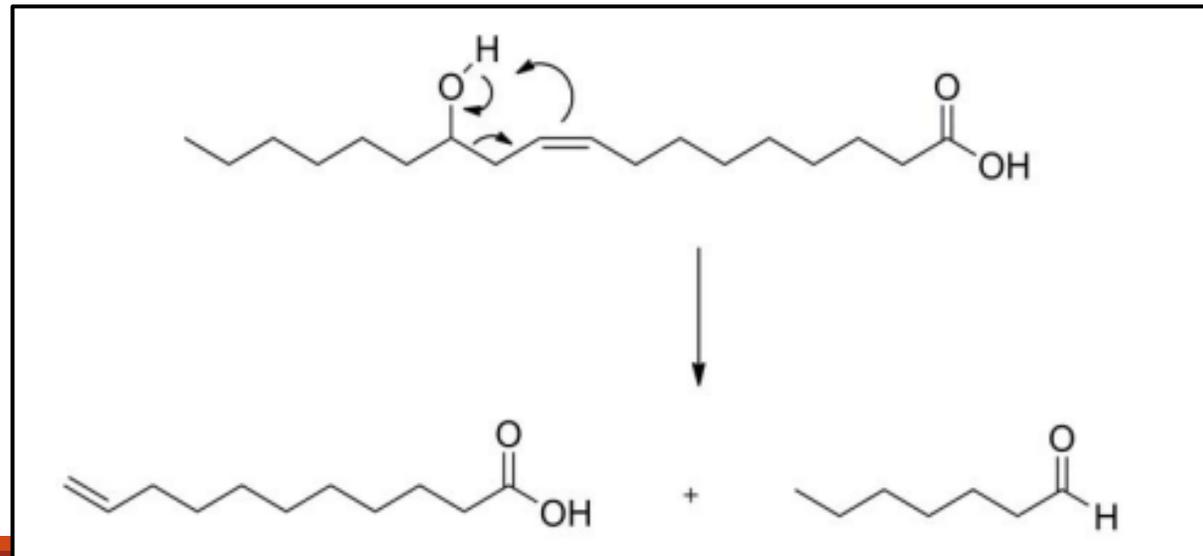
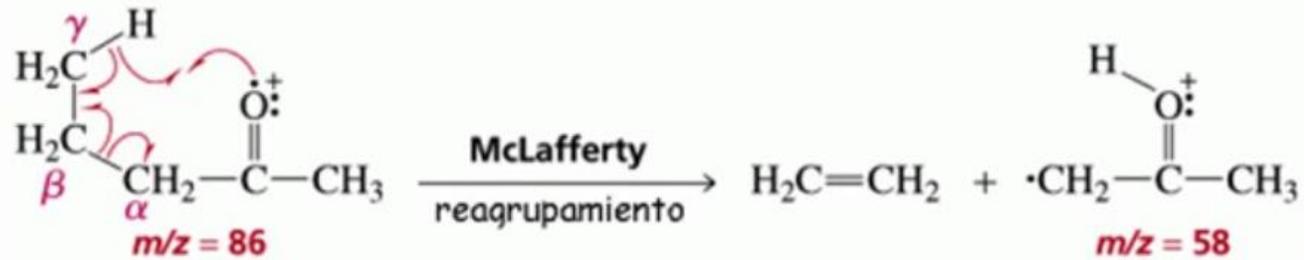
Mecanismo de pirolisis, por radicales libres.

High Yield Synthesis of Green Pyrolytic Oil via Thermal Cracking of Ricinoleic Acid Methyl Ester. *ChemistrySelect*, 8(33). <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/slct.202204680>



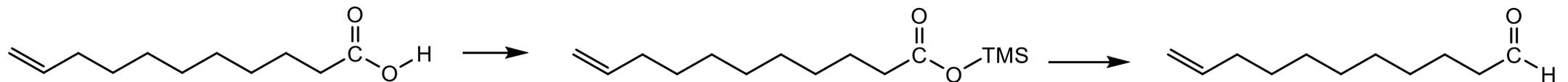
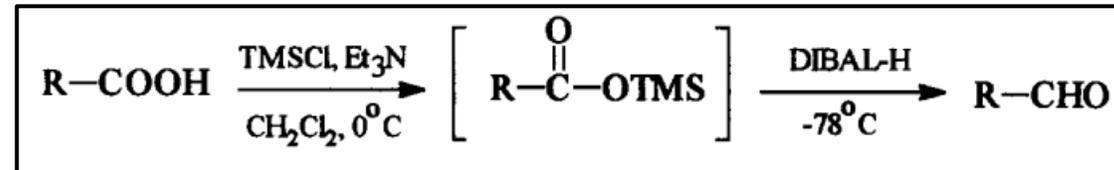
Mecanismo de pirolisis, por rearrreglo tipo McLafferty

•Una cetona con H en gama

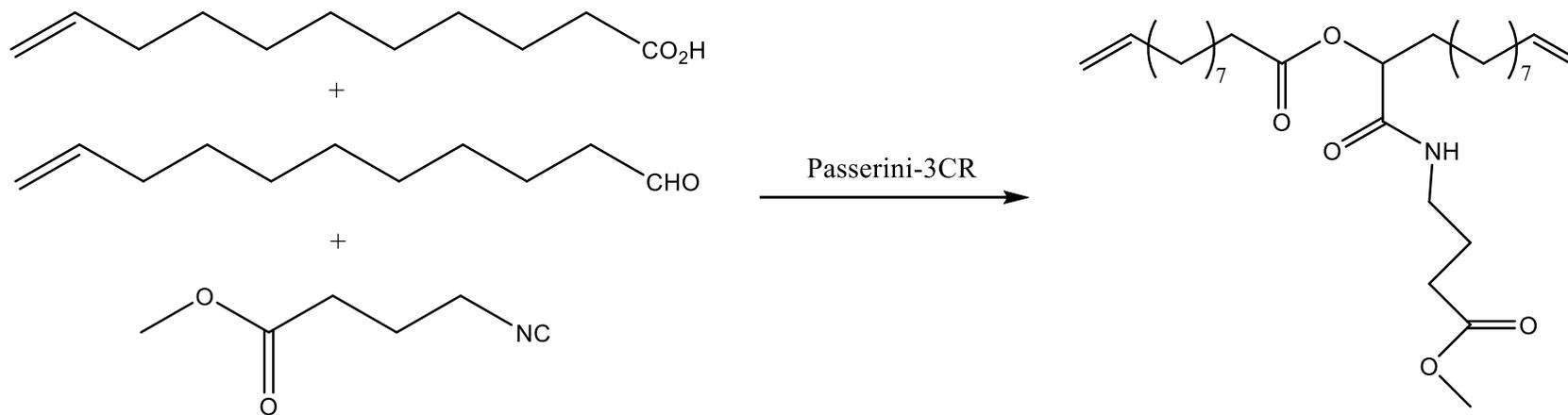


Reacción de reducción

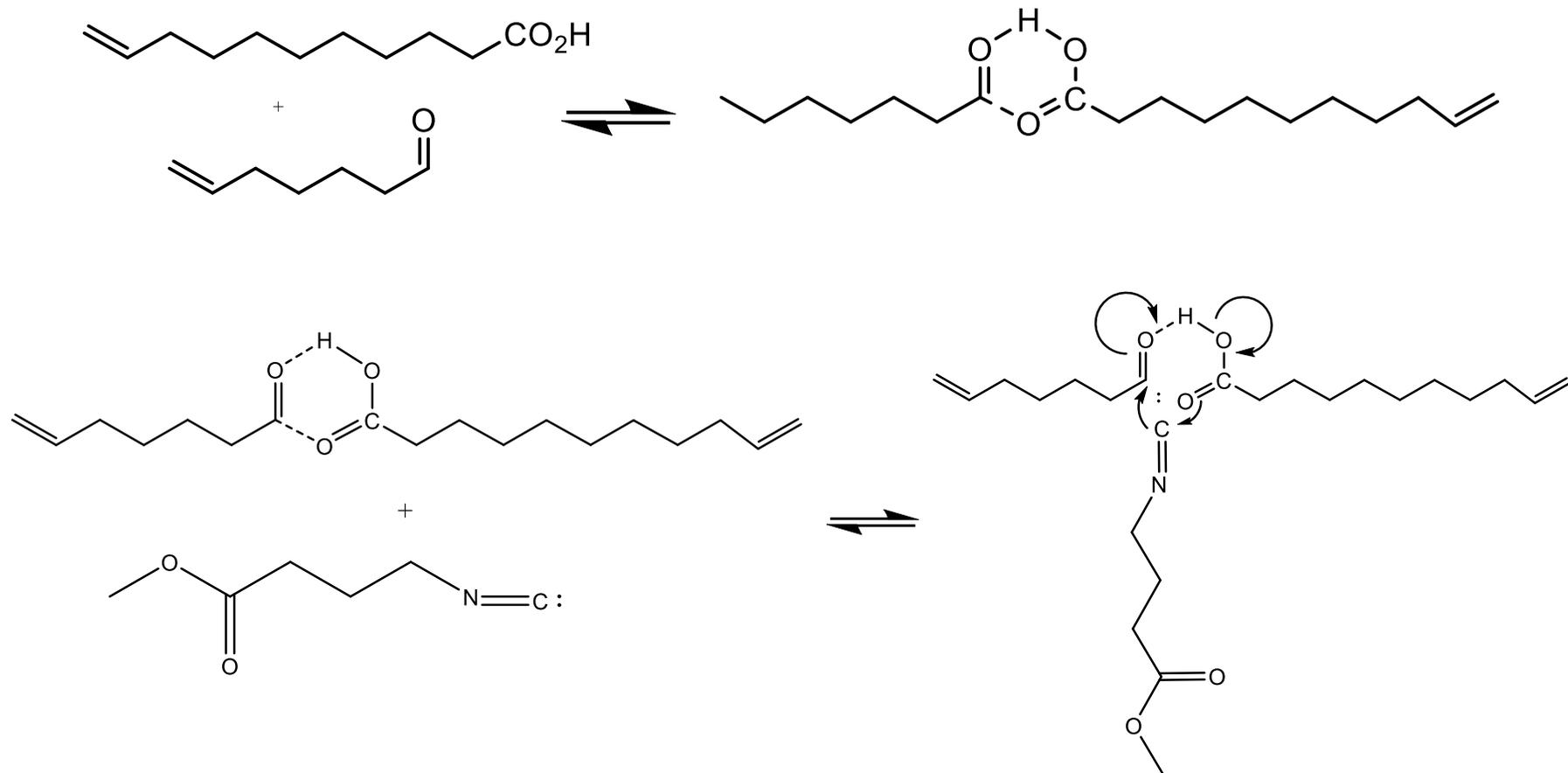
M. Suresh Kumar, Srivari Chandrasekhar, B. Muralidhar. One pot conversion of carboxylic acids to aldehydes with DIBAL-H. *Tetrahedron Letters*. 1998;39:909-910.
<https://search-ebshost-com.pbidi.unam.mx:2443/login.aspx?direct=true&db=edsair&AN=edsair.doi.....f0f0decb07d83fba9b5ee26127d715cd&lang=es&site=eds-live>

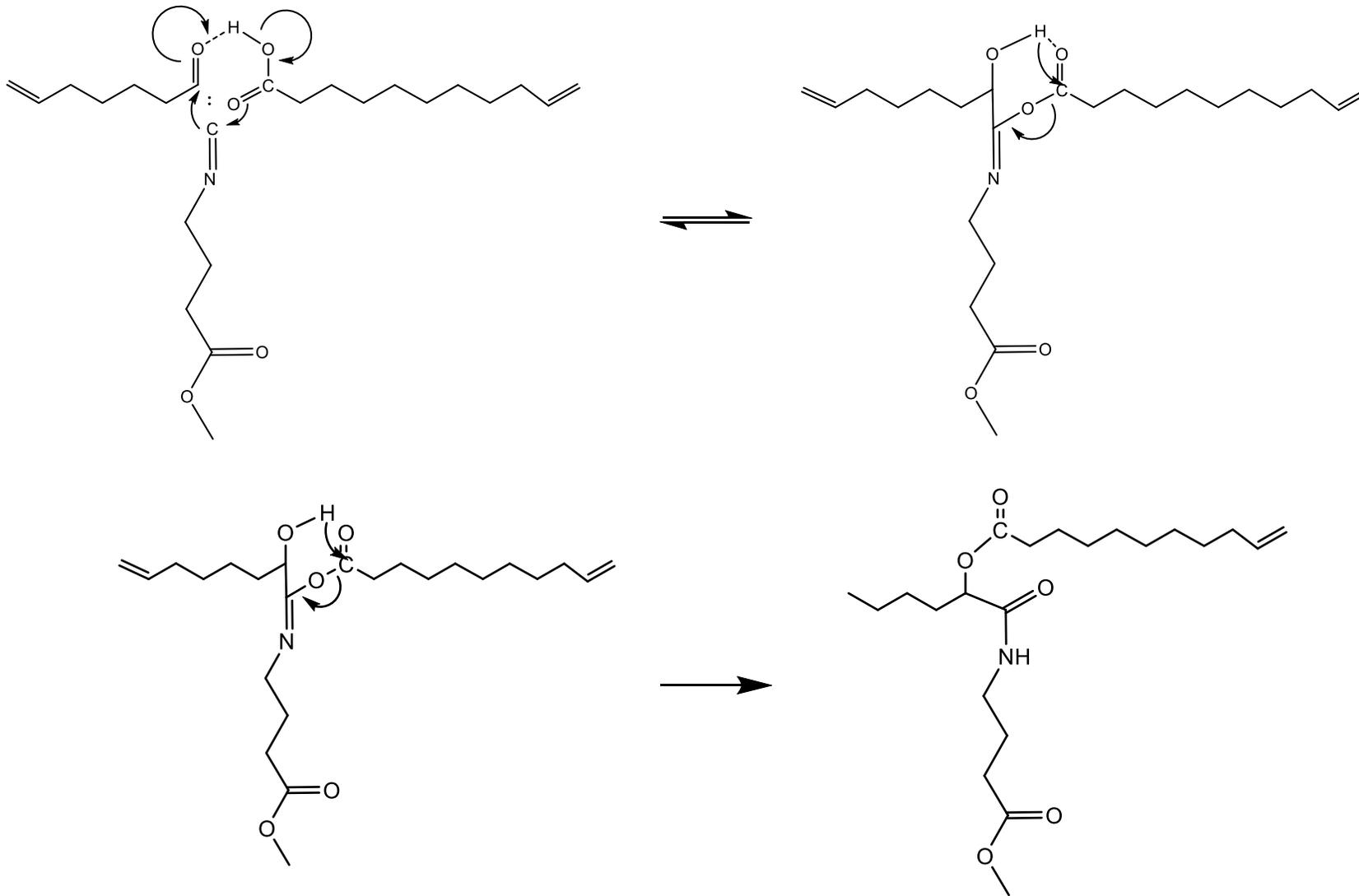


Reacción de Passerini 3RC



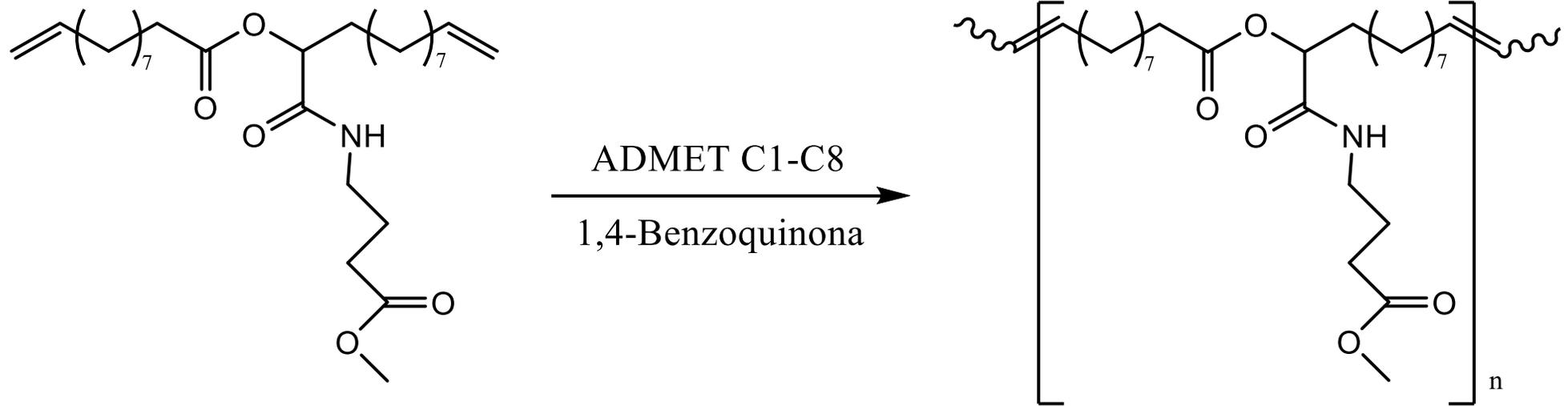
Mecanismo



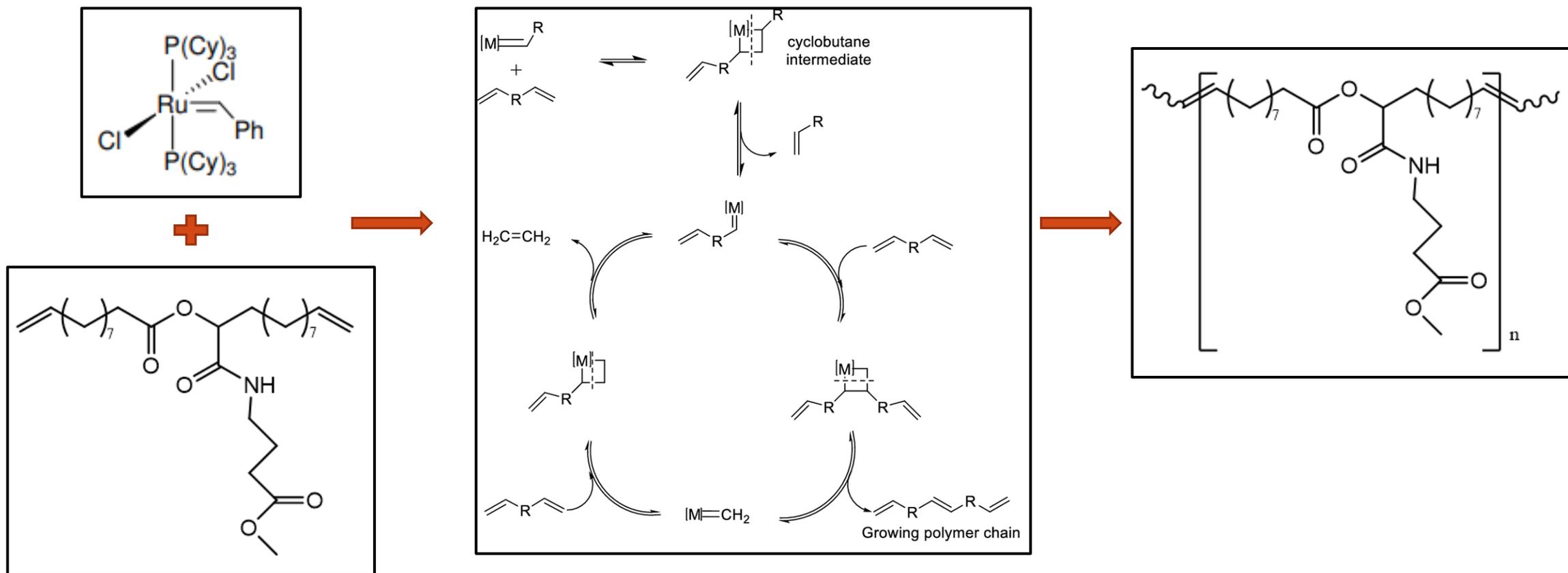


Monómero

Polimerización ADMET



Mecanismo ADMET



Conclusiones

- Passerini 3RC ofrece varias posibilidades para la química de los polímeros, demostrado por la obtención de monómeros y reacciones injerto, así como polimerizaciones directas.
- Poliéster interesante por su cadena lateral de amida.
- Polímeros preparados de material renovable y contribuye al desarrollo sostenible.
- Proyección: generalizar a otros ácidos carboxílicos y di aldehídos.
- Variación del isonitrilo es interesante para ajustar propiedades de los polímeros.

Bibliografía

Karla Vilca, Stephani Rodríguez, Ulvio Atarama, et al. Pirólisis: una revisión de conceptos y aplicaciones en la gestión de residuos sólidos. *Revista de Investigación de Agroproducción Sustentable*. 2022;6:43. <https://search-ebsohost-com.pbidi.unam.mx:2443/login.aspx?direct=true&db=edsair&AN=edsair.doi.....fc8593fe2d7b46b37ed17064de594c4e&lang=es&site=eds-live>

Kreye, O., Meier, M. A. R., & Tóth, T. (2011). Introducing multicomponent reactions to polymer science: Passerini reactions of renewable monomers. *Journal of the American Chemical Society*, 133(6), 1790-1792-1792. <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1021/ja1113003>

Robotham, C.V., Baker, C., Cuevas, B. *et al.* A multi-component reaction (MCR) approach to the synthesis of highly diverse polymers with polypeptide-like features. *Mol Divers* 6, 237-244 (2003). <https://doi.org/10.1023/B:MODI.0000006777.63423.40>

Travis W. Baughman, Kenneth B. Wagener. Recent Advances in ADMET Polymerization. February 2005. <https://search-ebsohost-com.pbidi.unam.mx:2443/login.aspx?direct=true&db=edsair&AN=edsair.doi.....eeaab4104fc0d6cb3a08c4640dcf4e0d&lang=es&site=eds-live>

Virginia Cádiz, Marina Galià, Juan C. Ronda, & Gerard Lligadas. (2010). Oleic and Undecylenic Acids as Renewable Feedstocks in the Synthesis of Polyols and Polyurethanes. *Polymers*, 2(4), 440-453. <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.3390/polym2040440>

Yogesh Dhanuskar, S., Modak, A., Mhatre, D., Pant, K. K., & Naik, S. N. (2023). High Yield Synthesis of Green Pyrolytic Oil via Thermal Cracking of Ricinoleic Acid Methyl Ester. *ChemistrySelect*, 8(33). <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/slct.202204680>