

ANÁLISIS TEÓRICO, COMPUTACIONAL Y CINÉTICO DE LA HIDRÓLISIS DEL GRUPO URETANO

**Norma-Aurea Rangel-Vázquez^{1*}, René Salgado-Delgado², Edgar García-Hernández²,
Ricardo Rangel-Vázquez³**

1) Departamento de Metalmecánica del Instituto Tecnológico de Querétaro. Avenida Tecnológico Esq. Mariano Escobedo S/N Col. Centro, CP 89440, Querétaro, Querétaro, México. Correo electrónico: norma_rangel79@yahoo.com.mx

2) División de Estudios de Posgrado e Investigación y Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica del Instituto Tecnológico de Zacatepec. Calzada Instituto Tecnológico 27, Col. Ampliación Plan de Ayala, CP 62780, Zacatepec, Morelos, México

3) Universidad Tecnológica de Altamira, Blvd. de los Ríos Km 3 + 100 Puerto Industrial, CP. 89608. Altamira, Tamaulipas, México.

Recibido: Marzo de 2008; Aceptado: Octubre de 2008

RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudió la hidrólisis del grupo uretano, debido a que este grupo es característico de la síntesis de poliuretanos para diferentes tipos de aplicaciones. La técnica de caracterización utilizada fue la espectroscopia por transformadas de *Fourier* (FTIR) para determinar los grupos funcionales que disminuyen con la hidrólisis, mediante el software *Hyperchem* se analizó la reacción de hidrólisis, determinándose la geometría de optimización, las propiedades QSAR, el espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) en el cual se determinaron las constantes de acoplamiento así como el espectro de Infrarrojo. Finalmente se realizaron los cálculos de las constantes de cinética de la hidrólisis.

Palabras claves: *Hyperchem*, RMN, FTIR, grupo uretano, cinética, hidrólisis.

ABSTRACT

In this investigation work the urethane group hydrolysis was studied, because this group is characteristic of the polyurethane synthesis for different types of applications. The technique of used characterization was the Infrared Spectroscopy *Fourier* Transformed (FTIR) to determine the functional groups that diminish with the hydrolysis, by means of the *Hyperchem* software the hydrolysis reaction was analyzed, being determined the geometry of optimization, the QSAR properties, the nuclear magnetic resonance (NMR) spectrum, in which the joining constants were determined as well as the Infrared spectrum. Finally, the calculations of kinetic constants of the hydrolysis were calculated.

Keywords *Hyperchem*, NMR, IRFT, urethane group, kinetic, hydrolysis.

1. INTRODUCCIÓN

Los programas computacionales disponibles permiten generar y presentar fácilmente datos moleculares incluyendo la energía en función de su geometría, denominado optimización que se obtiene por métodos numéricos [1, 2]. *HyperChem* es una suite completa de modelado molecular que lleva hasta su ordenador todas las herramientas necesarias para la

simulación química y el cálculo y visualización de propiedades moleculares. Incluye una amplia selección de métodos de mecánica cuántica, mecánica molecular y dinámica molecular que se complementan con sofisticadas capacidades de visualización 3D y animación. Con *HyperChem* pueden llevarse a cabo diferentes tipos de cálculos como, (a) cálculos en punto fijos para determinar la energía molecular y las propiedades para una geometría dada, (b) cálculos de optimización de geometrías para localizar estructuras estables, con cinco algoritmos diferentes de minimización, (c) cálculos de frecuencias vibracionales para encontrar los modos vibracionales normales de una estructura optimizada. Pueden mostrarse los espectros vibracionales y ver animaciones de los movimientos vibracionales asociados con transiciones específicas, entre otros [3,4]. El objetivo de este estudio fue comparar los resultados de las hidrólisis de las simulaciones de los métodos cuánticos *Amber* y *MM+* en el grupo uretano de materiales de PU, además de determinar los espectros de infrarrojo y las constantes de *Shielding*, *Shift Tau* calculadas mediante ^{13}C -RMN.

El objetivo de la hidrólisis de los polímeros es de considerable importancia en la ingeniería médica y tecnología farmacéutica. Existen muchas situaciones en las que se emplean polímeros inertes para la construcción de prótesis e implantes en los tejidos del cuerpo donde permanecerán un período de tiempo considerable. Sin embargo, frecuentemente cuando estos polímeros permanecen en el organismo son degradados por el medio fisiológico al que están expuestos. Los poliuretanos (PU's) componen la única familia más versátil de polímeros que existe. Pueden ser elastómeros, pinturas, fibras y adhesivos, por lo que los poliuretanos son quizás los polímeros en mayor uso hoy en día [5]. Después de la obtención de materiales biocompatibles, es necesario efectuar pruebas de estabilidad "in vitro" o "in vivo" para diseñar sus aplicaciones futuras [6,7]. Debido a esto, en el presente trabajo se describe la hidrólisis teórica y experimental del grupo uretano con la finalidad de determinar las diversas propiedades de la reacción.

2. METODOLOGÍA

2.1. Análisis con *Hyperchem*. Los cálculos teóricos de las estructuras electrónicas del poliuretano fueron analizados mediante *HyperChem*. Los análisis se realizaron en una computadora personal (Intel Corel 2, 980 MHz, 1 Gb RAM). Los cálculos de la geometría de optimización y de dinámica molecular se realizaron mediante métodos de mecánica molecular de *Amber* y *MM+* y utilizando el algoritmo de *Polar-Ribiere* [1]. La opción de la dinámica molecular se realizó con una temperatura de simulación de 300 K. Además, se determinaron las propiedades QSAR (log P, refractividad, polarizabilidad, volumen, etc.) del polímero [3].

También se obtuvieron las constantes *Shielding* y *Tau* así como los diversos acoplamientos espín-espín. Finalmente, mediante el método semi-empírico PM3 se determinó el espectro de infrarrojo del polímero

2.2 Análisis mediante FTIR. Para los estudios de FTIR, los grupos uretanos se analizaron de un poliuretano sintetizado con sacarosa, en un espectrómetro de IR por transformadas de *Fourier* marca *Perkin Elmer* modelo *Spectrum One*, mediante la técnica de pastilla con KBr, empleando 200 mg de KBr y 2 mg de muestra a 16 barridos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis de propiedades mediante Hyperchem. La optimización de geometría se emplea para localizar un mínimo de energía en la superficie de energía potencial, y así conseguir la estructura de equilibrio de un sistema molecular. Los algoritmos de la geometría de optimización calculan el gradiente de energía (hacia donde decrece más rápidamente la energía), hasta obtener un punto estable. La opción de dinámica molecular (“*molecular dynamic*”) es un software de simulación computacional que permite actuar recíprocamente átomos y moléculas durante un periodo de tiempo, la simulación de MD emplea métodos numéricos para representa una interfase entre el laboratorio experimenta y la teoría, para determinar así la relación entre la estructura molecular, movimiento y función. La dinámica molecular es un método multidisciplinario [8]. En la Tabla 1, se muestran los valores de la geometría de optimización y dinámica molecular obtenidos a partir de la simulación computacional empleando los modelos de mecánica molecular de *Amber* y *MM+*, respectivamente, en donde los valores de las energías total (*Gibbs*) al ser negativas indican que la hidrólisis en el grupo uretano se lleva a cabo para ambos modelos.

Tabla 1. Energías totales obtenidas mediante los métodos cuánticos de *Amber* y *MM+*.

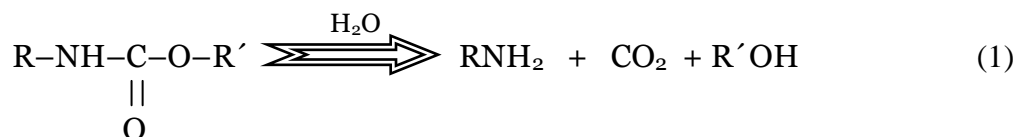
Opción	AMBER	MM+
	Energía total 10 ⁶ J/mol	Energía total 10 ⁶ J/mol
Geometría de optimización	- 11,45	- 11,85
Dinámica molecular	- 11,90	- 12,09

En la Tabla 2 se aprecian los estudios de las Relaciones Cuantitativas Estructura-Actividad (QSAR) los cuales son modelos matemáticos que permiten la predicción de propiedades fisicoquímicas a partir de parámetros estructurales electrónicos determinados para el grupo uretano del PU después de la hidrólisis, en donde al comparar el método *Amber* y el *MM+*, las propiedades resultan ser muy similares. Se observa que la refractividad, indica que a mayor valor de la refractividad mayor será el volumen esférico de los sustituyentes producto de la hidrólisis del grupo uretano del PU.

Tabla 2. Propiedades QSAR del poliuretano determinadas mediante *Amber* y *MM+*.

Propiedades	AMBER	MM+
Área superficial (<i>Grid</i>)	12.253 Å ²	12.295 Å ²
Volumen	13.274 Å ³	18.279 Å ³
log P	6,91	7,021
Refractividad	128,79 Å ³	128,83 Å ³
Polarizabilidad	51,37 Å ³	51,42 Å ³
Energía de hidratación	- 301,00 J/mol	- 292,35 J/mol

3.2. Análisis de Infrarrojo mediante *Hyperchem* y FTIR. En la Figura 1 se muestra el espectro de infrarrojo del grupo uretano del PU obtenido mediante la técnica de KBr, mientras que en la Figura 2 se observan los espectros de infrarrojo determinados mediante los métodos de *Amber* y *MM+*, respectivamente. La existencia del grupo hidroxilo, producto de la hidrólisis del grupo uretano, se corrobora con el pico que aparece a aproximadamente 1050 cm⁻¹ ya que la vibración del estiramiento asimétrico del enlace C-O, acoplado al estiramiento del enlace C-C, aparece para un alcohol primario a 1050 cm⁻¹. Por otro lado, la señal del estiramiento del enlace O-H, presenta un hombro a 3300 cm⁻¹ que puede adjudicarse a la señal de la vibración del estiramiento asimétrico del enlace N-H de la amina, como producto de la hidrólisis, debido a que el estiramiento simétrico de los enlaces H-NR-H aparece a aproximadamente 3290 cm⁻¹ y el estiramiento asimétrico aparece a 3300 cm⁻¹. Una comprobación de la aparición de las señales de la amina como producto de la hidrólisis es la aparición de una señal debido a la deformación tipo tijera, solo para aminas primarias, que aparece aproximadamente en 1615 cm⁻¹ [9,10]. En la reacción 1 se muestra el mecanismo de hidrólisis que se efectúa en el grupo uretano del poliuretano en donde se confirma la presencia de aminas y alcohol como producto de la hidrólisis sufrida.



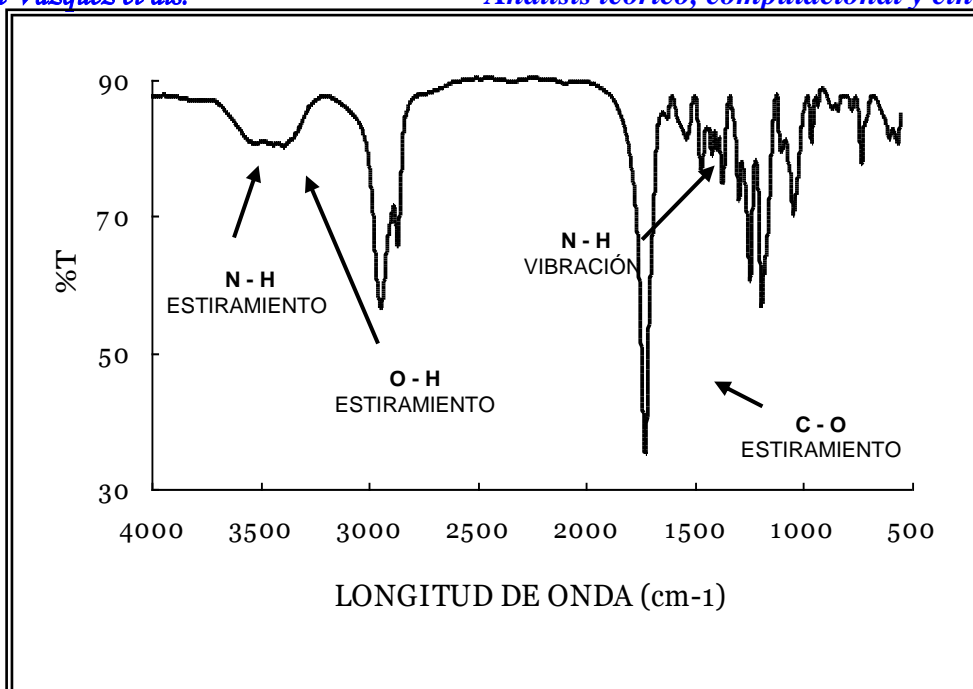


Figura 1. Espectro de infrarrojo obtenido mediante la técnica de KBr del grupo uretano del poliuretano.

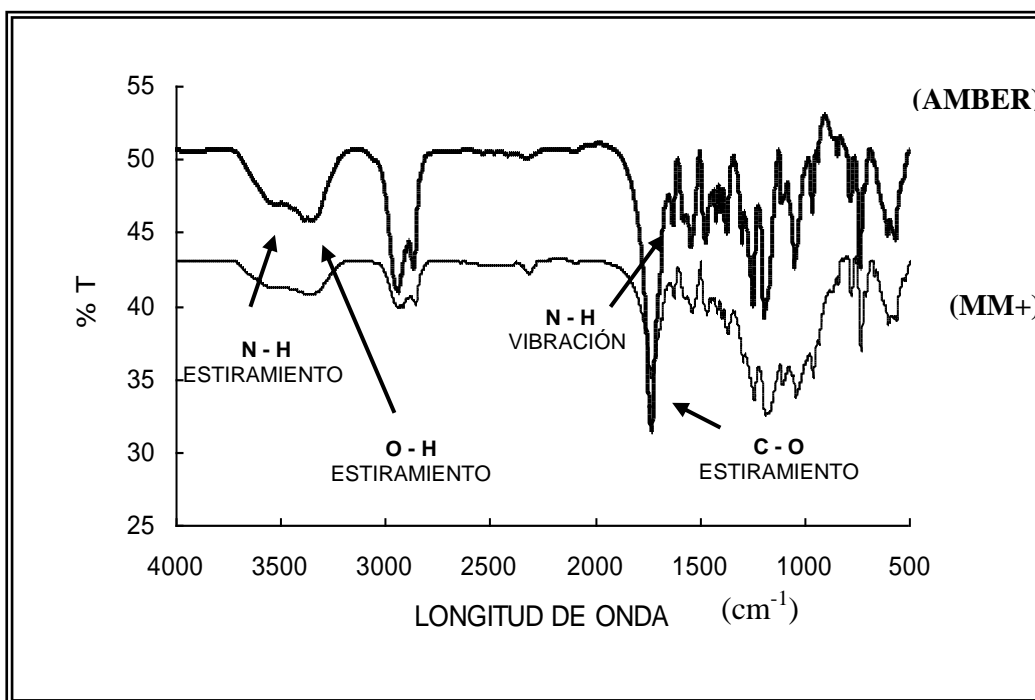


Figura 2. Espectro de infrarrojo obtenido mediante *HyperChem* empleando método cuántico de (a) *AMBER* y (b) *MM+*, del grupo uretano del poliuretano.

3.3. Análisis de Resonancia Magnética Nuclear de ¹³C con *Hyperchem*. En la Tabla 3 se muestran los resultados del análisis de ¹³C-RMN, en donde se observa que los datos de las constantes de *Shielding*, *shift* y *Tau* del grupo uretano analizado mediante los

métodos AMBER y MM+, se aprecia que los valores de las constantes de los carbonos (1-1) al (1-6) corresponden a los enlaces C-C de los CH₂, los cuales son los enlaces característicos de la cadena principal del polioli (sacarosa). Los carbonos (1-22) al (1-30) son causados por los enlaces C-C del los CH₂. Mientras que los carbonos (1-43) al (1-57) representan los enlaces C-C de los CH₂ característicos de la cadena principal del HDI, el carbón (1-58) es atribuido al carbono del CO₂, finalmente, los carbonos (1-59) y (1-60) son atribuidos al grupo uretano. Comprobándose que los análisis de estructura, infrarrojo y determinación de constantes mediante ambos métodos son similares en la hidrólisis del grupo uretano del PU.

Tabla 3. Constantes de *Shielding*, *Shift* y *Tau* de dos tipos de poliuretanos obtenidos mediante los métodos *Amber* y MM+, respectivamente.

		<i>AMBER</i>			<i>MM+</i>	
<i>Índice</i>	<i>Shielding</i>	<i>Shift</i>	<i>Tau</i>	<i>Shielding</i>	<i>Shift</i>	<i>Tau</i>
1-1 (C)	34,537	14,058	34,537	34,540	14,061	34,540
1-2 (C)	23,935	24,66	23,935	23,938	24,69	23,938
1-3 (C)	5,79	42,805	5,79	5,793	42,809	5,793
1-4 (C)	12,801	35,794	12,801	12,804	35,796	12,804
1-5 (C)	25,072	23,523	25,072	25,075	23,526	25,075
1-6 (C)	19,453	29,142	19,453	19,457	29,146	19,457
1-22 (C)	-260,497	309,092	-260,497	-260,502	309,097	-260,502
1-25 (C)	-61,648	110,243	-61,648	-61,651	110,246	-61,651
1-26 (C)	1,074	47,521	1,074	1,076	47,523	1,076
1-27 (C)	16,644	31,951	16,644	16,649	31,958	16,649
1-28 (C)	20,523	28,072	20,523	20,526	28,075	20,526
1-29 (C)	-0,533	49,128	-0,533	-0,538	49,133	-0,538
1-30 (C)	-243,564	292,159	-243,564	-243,567	292,161	-243,567
1-43 (C)	-35,243	83,838	-35,243	-35,245	83,840	-35,245
1-44 (C)	11,824	36,771	11,824	11,829	36,776	11,829
1-45 (C)	24,897	23,698	24,897	24,902	23,703	24,902
1-46 (C)	-47,876	96,471	-47,876	-47,878	96,473	-47,878
1-56 (C)	-35,05	83,645	-35,05	-35,09	83,649	-35,09
1-57 (C)	2,023	46,572	2,023	2,027	46,576	2,027
1-58 (C)	-6,681	55,276	-6,681	-6,684	55,279	-6,684
1-59 (C)	-5,111	53,706	-5,111	-5,115	53,710	-5,115
1-60 (C)	3,036	45,559	3,036	3,042	45,565	3,042
1-61 (C)	-142,263	190,858	-142,263	-142,268	190,863	-142,268

En la Figura 3 se presentan los espectros de ^{13}C -RMN de la hidrólisis del grupo uretano del poliuretano determinados mediante modelos cuánticos de *Amber* y *MM+*.

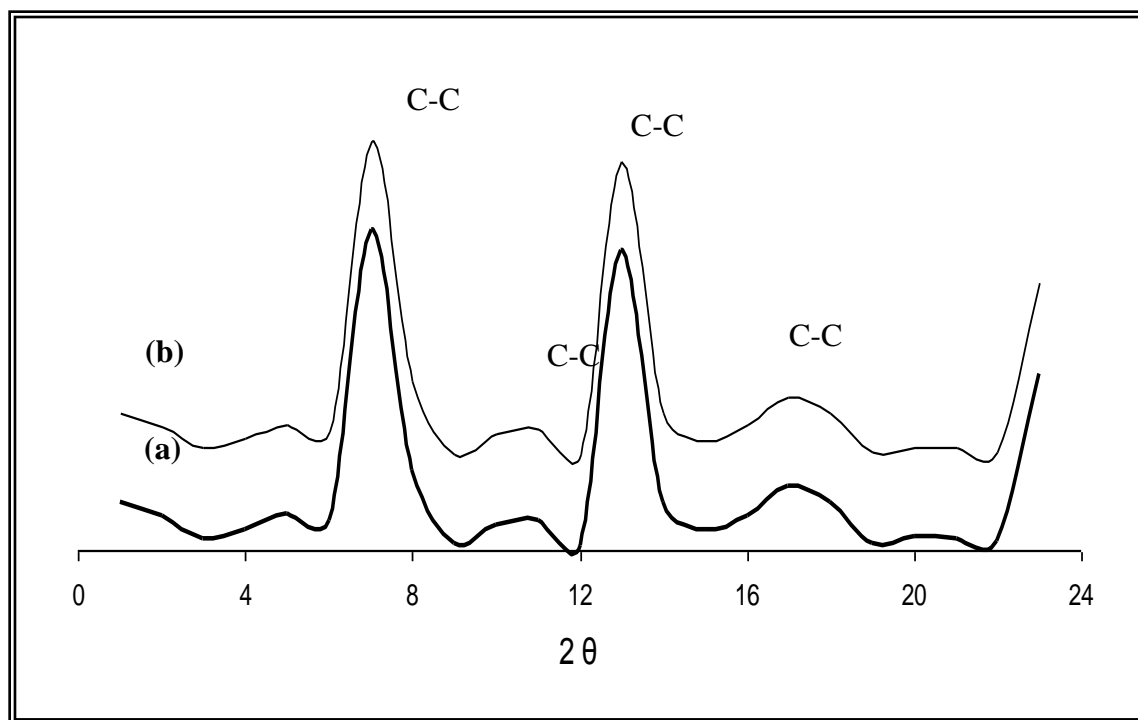


Figura 3. Espectros de ^{13}C -RMN del grupo uretano mediante *HyperChem* empleando los métodos cuánticos de (a) *AMBER* y (b) *MM+*, del grupo uretano del poliuretano.

En la Tabla 4 se muestra los resultados de los cálculos de la constante de velocidad de reacción mediante el método diferencial en donde se aprecia que los valores de las constantes no varían para orden uno y para el orden dos se presentan cambios al comparar los diversos cálculos.

Finalmente, en la Tabla 5 se aprecian los valores del orden de reacción determinados mediante *Hyperchem*, en donde se aprecia que la reacción corresponde a orden uno para la hidrólisis del grupo uretano.

Tabla 4. Constantes de velocidad de reacción determinados mediante el método diferencial en la hidrólisis del grupo uretano.

Tiempo	N = 1	N = 2
0	0,06823	0,07281
5	0,06829	0,07319
10	0,06831	0,07362

Tabla 5. Resultados del orden de reacción de la hidrólisis del grupo uretano determinado mediante *Hyperchem*.

Método	Tipo	Orden de reacción
AMBER	Mecánica estadística	0,996
MM +	Mecánica estadística	0,995
PM3	Cuántico semiempírico	0,998
AM 1	Cuántico semiempírico	0,995
MNDO	Cuántico semiempírico	0,997
MNDO D	Cuántico semiempírico	0,994

4. CONCLUSIONES.

La química computacional es utilizada para analizar la química teórica así como comparar las estructuras y propiedades. Mediante el cálculo de las energías libres de *Gibbs* de la estructura del poliuretano sintetizado, se determinó que al ser negativas en ambos métodos, la síntesis se lleva a cabo. La hidrólisis mediante los métodos *Amber* y *MM+* se corroboró por IR, en donde se aprecian disminuciones y desplazamientos del grupo uretano cuya banda aparecen aproximadamente a 1732 cm^{-1} , respectivamente. Además se muestran las principales bandas de la hidrólisis que se forman, de 1310 a 1240 cm^{-1} del estiramiento C-O, de 1100 a 1000 cm^{-1} debido al estiramiento del enlace C-O-C del uretano. Por lo tanto en este estudio se determinó que los polímeros que presentan el grupo uretano en su estructura son vulnerables a las reacciones de hidrólisis. También, se confirmó que las constantes de *Shielding*, *Shift* y *Tau* determinadas mediante el análisis de RMN, permanecen sin cambios en los métodos de *Amber* y *MM+*, respectivamente. Finalmente, se estudió la cinética mediante método diferencial y el software en donde en ambos casos se determinó el orden uno para la hidrólisis del grupo uretano.

Agradecimientos. Al Departamento de Metalmecánica del Instituto Tecnológico de Querétaro, Querétaro, México. A la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Instituto Tecnológico de Zacatepec, México y al Departamento de Electromecánica de la Universidad Tecnológica de Altamira, Tamaulipas, México por todas las facilidades otorgadas para el desarrollo de la investigación.

6. BIBLIOGRAFÍA

- 1) Xiao J, Poulsen M, Feng DQ, Reddy DJM, Takacs J, Zhang S, Ducharme M, Dowben PA, J. *Phys. Condensed Matter*, **18** (13), L155 (2006)
- 2) Zayzoune S, Mazroui M, Boughaleb Y, *The Moroccan Statistical Physical and Condensed*

- Matter Society*, **6(1)**, 83 (2005)
- 3) Freyhult E, Gustafsson K; *Biophysical J.*, **84**, 2264 (2003)
 - 4) Park JH, Ye M, Park K, *Molecules*, **10**, 151 (2005)
 - 5) Burugapalli, K, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 217 (2001)
 - 6) Rangel NA, De Alva H, Romero J, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **8(2)**, 99 (2007)
 - 7) Rangel VNA, De Alva SHE, Romero GJ, Salgado-Delgado R, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **9(1)**, 25 (2008)
 - 8) Billeter SR, Webb SP, Agarwal PK, Iordanov T, Hammes-Schiffer S, *J. Amer. Chem. Soc.* **123**, 11262 (2001)
 - 9) Siebum B, Van Luyn JA, Gallego XJ, Poot AA, Grijpma DW, Feijen J, *Tissue Engineering*; **9(5)**, 981 (2003)
 - 10) Guo L, Huang M, Zhang X, *J. Materials Science: Materials in Medicine*, **14**, 817 (2003)