

Polimerización de derivados fenólicos catalizada con oxidoreductasas

Pedro Zaragoza-Gasca, Miquel Gimeno y Eduardo Bárzana,

Facultad de Química, Depto. Alimentos y Biotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D.F. 0410, pedrushko@hotmail.com

Gálico, vainillina, oxidoreductasas, Polifenoles

Introducción. La polimerización enzimática de derivados fenólicos usando oxidoreductasas en una mezcla de un solvente orgánico y un buffer ha sido muy estudiada en los últimos 20 años. Esta vía de síntesis provee una alternativa a los métodos convencionales que involucran pH extremo, materiales tóxicos y cargas de calor considerables. De la misma forma, en los últimos años se ha procurado usar materias primas de origen natural para sintetizar, de forma limpia, nuevos materiales de interés industrial. En este trabajo se usará el ácido gálico, ácido vainílico y vainillina los cuales pueden tener un origen natural al encontrarse en la uva, vainilla; el ácido vainílico es una oxidación directa de la vainillina

Metodología. Los experimentos se llevaron a cabo a 25°C utilizando 1.5 mg de lacasa de *trametes versicolor* o peroxidasa, horseradish (HRP) y 5 mmol de ácido Gálico disueltos en 25 ml de disolventes; las composiciones del medio de reacción se muestran en el cuadro 1. La duración de las reacciones fue de 48 horas en presencia de aire; para el caso de la peroxidasa se goteó H₂O₂ (al 5%) por dos horas. Terminado el tiempo de reacción se precipitó el producto en etanol y se filtró (0.22 µm); el material fue secado bajo vacío por 3 h. Las aguas de filtrado se evaporaron bajo presión reducida, el residuo sólido fue analizado al igual que el filtrado.

Resultados y discusión. El polímero de ácido gálico es soluble en solventes polares, su solubilidad en agua es de 2 mg/mL a 25 °C. EL mejor rendimiento se obtuvo con una mezcla de (66:34 vol %) de Buffer pH5/ DMSO. Como demuestran las entradas 2 y 3 ya que el agua promueve la solubilidad del producto y el DMSO es el que presenta el mayor rendimiento.

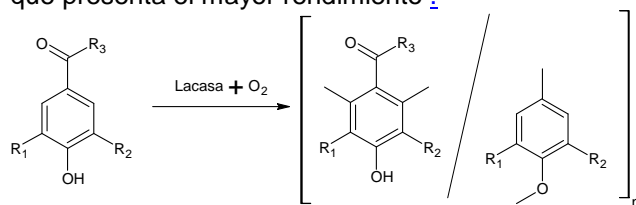


Fig. 1 Esquema de polimerización del ácido gálico, para ácido Gálico: R₁=R₂=R₃=OH, ácido vainílico R₁=H, R₂=OCH₃, R₃=OH, vainillina R₁=R₃=H, R₂=OCH₃

Como se aprecia en las entradas 2 y 3, al aumentar un 16% la cantidad de agua se consigue un incremento del 5% en el rendimiento debido a que con este incremento

el polímero es más soluble en el medio de reacción. El peso molar del polímero siempre fue el mismo independientemente del pH y del solvente. Para el caso de la vainillina y el ácido vainílico el mejor rendimiento se obtuvo después de 96 horas de reacción siendo solubles los polímeros en DMF y DMSO.

Cuadro 1. Polimerización de compuestos fenólicos catalizada con oxidoreductasas

	pH Buffer	Solvente	Composición %*	Rendimiento	Monomero /enzima
1	5	Acetona	66	0	Ga/P
2	5	Acetona	50	15	Ga/L
3	5	Acetona	66	20	Ga/L
4	5	DMSO	66	23	Ga/L
5	5	Etanol	66	20	Ga/L
6	5	Metanol	66	17	Ga/L
7	6	Acetona	66	19	Ga/L
8	7	Acetona	66	12	Ga/L
10	8	Acetona	66	18	Ga/L
11	5	Acetona	50	35	AV/L
12	5	Acetona	50	20	VA/L
13	5	Acetona	50	30	AV/P
14	5	Acetona	50	50	VA/P

Ga=ácido Galico, AV=ácido Vainílico, VA=Vainillina, La=Lacasa *trametes versicolor*, Pe=HRP. *porcentaje de Buffer

Conclusiones. Es posible obtener polímeros a partir de monómeros de origen natural y biocatalizadores, usando métodos de síntesis amigables con el ambiente. La solubilidad de poligálico en agua lo convierte en un compuesto de gran interés.

Agradecimiento. CONACyT proyecto No 48641.

Bibliografía.

- Ikeda, R, Uyama, H y Kobayashi, S. (1995). Novel Synthetic Pathway to Poly(Phenylene oxide). Lacasse-Catalyzed oxidative polymerization of Syringic acid. *Macromol.* 29: 3053-3054.
- Mita, N., Maruichi, N., Tonami, H., Nagahata, R., Tawaki, S-I., Uyama, H., Kobayashi, S. (2003) Enzymatic oxidative polymerization of p-t-butylphenol and characterization of the product polymer. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 76 : 375-379.
- Kobayashi, S., Higashimura, H.(2003) Oxidative polymerization of phenols revisited, *Prog. Polym. Sci.* 28: 1015-1048