

# SINTESIS DE POLIMEROS TELEQUELICOS DE 2-ETIL-2-OXAZOLINA CON GRUPOS FUNCIONALES VINILO Y AMONIO CUATERNARIO

Juan Carlos Rueda<sup>a</sup>, Aurelio Contreras<sup>a</sup>

## RESUMEN

Se sintetizaron nuevos polímeros telequéllicos (MKA-1 y MKA-2) de 2-etil-2-oxazolina (Etoxa) conteniendo grupos terminales vinilo y amonio cuaternario. La síntesis se llevó a cabo mediante la polimerización catiónica por apertura de anillo de Etoxa, en acetonitrilo y a 75°C, siendo iniciada la misma por el *para*-clorometilestireno y terminada por la N,N'-dimetildodecilamina. Los polímeros telequéllicos fueron caracterizados estructuralmente mediante resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN) y por espectrometría infrarroja (FTIR). Se determinó mediante el análisis cuantitativo del espectro <sup>1</sup>H-RMN que los grados de polimerización de los polímeros telequéllicos MKA-1 y MKA-2 fueron de 21,4 y 9,2 unidades, respectivamente. Estos valores concordaron con la razón molar inicial Etoxa/CMS para MKA-1 y MKA-2 (21,1 y 9,0, respectivamente). Así mismo, mediante <sup>1</sup>H RMN se determinó que los grados de funcionalización, con grupos amonio cuaternarios, de los telequéllicos MKA-1 y MKA-2 fueron de 98 y 99%, respectivamente. Los pesos moleculares de MKA-1 y MKA-2, obtenidos a partir de los grados de polimerización, fueron de 2455 y 1243 g/mol, respectivamente.

**Palabras clave:** 2-etil-2-oxazolina, polímeros telequéllicos, polimerización catiónica "viva".

## SYNTHESIS OF TELECHELIC POLYMERS OF 2-ETHYL-2-OXAZOLINE WITH VINYL AND QUATERNARY AMMONIUM FUNCTIONAL GROUPS

New telechelic polymers (MKA-1 and MKA-2) of 2-ethyl-2-oxazoline (Etoxa) containing vinyl and quaternary ammonium terminal groups were synthesized. The synthesis was carried out by cationic ring-opening polymerization of Etoxa in acetonitrile at 75°C, initiated by *para*-chloromethylstyrene and terminated by N,N'-dimethyldodecylamine. The telechelic polymers were structurally characterized by nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR) and by infra red spectrometry (FTIR). Quantitative analysis of the <sup>1</sup>H-NMR spectra determined that the degrees of polymerization of the telechelic polymers MKA-1 and MKA-2 were 21,4 and 9,2 units, respectively. These values were in agreement with the initial molar ratio Etoxa/CMS for MKA-1 and MKA-2 (21,1 and 9,0, respectively). Likewise, <sup>1</sup>H-NMR determined that the degrees of functionalization with quaternary ammonium groups of the telechelic MKA-1 and MKA-2 were 98 and 99%, respectively. The molecular weights of MKA-1 and MKA-2, obtained from the degrees of polymerization, were 2455 and 1243 g/mol, respectively.

---

<sup>a</sup>\* Pontificia Universidad Católica del Perú, [jrueda@pucp.edu.pe](mailto:jrueda@pucp.edu.pe)

**Keywords:** 2-ethyl-2-oxazoline, telechelic polymers, “living” cationic polymerization.

## INTRODUCCIÓN

Las 2-oxazolinas son compuestos denominados endoimino éteres que pueden ser polimerizados vía polimerización catiónica por apertura de anillo produciendo polímeros lineales<sup>1,2</sup>. La polimerización de las 2-oxazolinas es iniciada por sustancias electrofílicas tales como, por ejemplo, triflato de metilo, tosilato de metilo, clorometilestireno, etc.<sup>3,4</sup>. Las 2-oxazolinas se caracterizan porque su polimerización transcurre de forma “viva”, esto significa que en esta polimerización solo existen la reacción de iniciación y propagación y no existen las reacciones de terminación y de transferencia de cadena y entonces se puede prefijar, desde el inicio de la polimerización, el grado de polimerización y la funcionalización del polímero<sup>4-6</sup>.

La polietiloxazolina junto con la polimetiloxazolina son consideradas por la Oficina de Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA) de los Estados Unidos como polímeros biocompatibles y por esta razón existe un gran interés en el mundo científico en estos polímeros para encontrar posibles aplicaciones en el campo de la medicina<sup>3,4</sup>. Mediante la polimerización de las 2-oxazolinas se han elaborado diferentes estructuras poliméricas tales como, por ejemplo, macromonómeros, copolímeros en bloque, copolímeros injertados, macromonómeros, polímeros telequélidos e hidrogeles, entre otros<sup>5-10</sup>.

Los polímeros telequélidos son polímeros que contienen grupos funcionales, iguales o diferentes, en sus dos extremos de cadena y por ejemplo, se pueden elaborar aplicando simultáneamente los métodos del *iniciador* y *terminador* de los macromonómeros. Se puede iniciar y terminar la polimerización con agentes iniciadores y terminadores funcionalizados<sup>5,6</sup>. Estos polímeros telequélidos pueden posibilitar, por ejemplo, la elaboración de hidrogeles, que son considerados polímeros de alto valor agregado<sup>2,5-10</sup>.

Los grupos funcionales amonio cuaternarios, contenidos, en general, en un compuesto orgánico, han demostrado ser eficientes como agentes antibacterianos<sup>11</sup>. Se han elaborado polioxazolinas conteniendo estos grupos funcionales, las cuales fueron efectivas como materiales antibacterianos<sup>11,12</sup>.

En esta investigación presentamos la síntesis y caracterización de nuevos polímeros telequélidos que contienen grupos vinilo y amonio cuaternarios, y con los cuales se podrá, posteriormente, elaborar nuevos hidrogeles antibacterianos<sup>13</sup>.

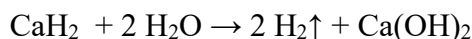
## PARTE EXPERIMENTAL

Las sustancias utilizadas en esta investigación fueron usadas como recibidas o fueron purificadas y secadas según métodos estándar descritos en la literatura<sup>7-10</sup>. *para*-Clorometilestireno (97%, Aldrich), N, N'-dimetildodecilamina (97%, Aldrich), yoduro de sodio (99.9%, Merck), acetonitrilo (99.9%, Aldrich), Nitrógeno gas (99.999%, Linde), propionitrilo (99%, Merck), acetato de cadmio (98%, Merck), etanolamina (98%, Merck). Los análisis de espectrometría de resonancia magnética nuclear (<sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN) fueron realizados con un equipo Bruker, modelo AC300, frecuencia de 300 MHz para <sup>1</sup>H y de 75,5 MHz para <sup>13</sup>C, cloroformo deuterado. Los espectros infrarrojos (FTIR-ATR) fueron obtenidos con un equipo Bruker, modelo Tensor 27, método ATR, detector MCT, rango de medición: 400-4000 cm<sup>-1</sup>, resolución: 4 cm<sup>-1</sup>, 32 escaneos por medición<sup>5,6,8</sup>.

### Síntesis de la 2-Etil-2-oxazolina (Etoxa)

La síntesis de la 2-etil-2-oxazolina se llevó a cabo según el procedimiento de Witte y Seeliger<sup>14</sup>. A un balón de dos bocas, el cual estaba equipado con un condensador, y bajo corriente de nitrógeno, se adicionaron 4,67 gramos (0,0176 mol) de acetato de cadmio dihidratado, y 193,3 g de propionitrilo (3,51 moles). Se calentó la mezcla a 130°C hasta conseguir la disolución de la sal. Luego se adicionó, en forma lenta, 257 g de etanolamina (4,21 moles). Se dejó reaccionar a 130°C durante 24 horas. Luego la mezcla de reacción se enfrió y se extrajo el producto (2-etil-2-oxazolina) mediante destilación. Producto de la reacción se obtuvo 320 g de 2-etil-2-oxazolina (EtOxa), obteniéndose un rendimiento del 95%. Luego, la 2-etil-2-oxazolina fue secada con hidruro de calcio y purificada mediante destilación (p. eb. 128°C). Este procedimiento de purificación y secado fue repetido tres veces.

El hidruro de calcio contribuye al secado de la Etoxa y otras sustancias porque reacciona con las trazas de agua mediante la siguiente reacción:



Este procedimiento de purificación y secado también fue aplicado a la purificación del acetonitrilo, *para*-clorometilestireno y la N,N'-dimetildodecilamina.

La Etoxa fue caracterizada mediante resonancia magnética nuclear de protones (<sup>1</sup>H-RMN) y carbono 13. (Figuras 1 y 2).

<sup>1</sup>H-RMN (en CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 1,05 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO-); 2,15 (-CH<sub>2</sub>-CO); 3,65 (NCH<sub>2</sub>); 4,1 (OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-RMN (en CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 11 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CO-); 22 (-CH<sub>2</sub>-CO); 54 (NCH<sub>2</sub>); 67 (OCH<sub>2</sub>); 169 (N=C-O).

### Purificación del *para*-clorometilestireno (CMS)

El *para*-clorometilestireno (CMS) se purificó mediante una destilación a vacío sobre hidruro de calcio. El CMS destiló a 55°C a una presión de 0,5 mm Hg. Se adicionó trazas de hidroquinona (inhibidor de radicales libres) al CMS antes de la destilación con la finalidad de evitar la polimerización prematura del CMS. La destilación del CMS se realizó tres veces. La primera y segunda destilación se realizó días antes y la tercera destilación se realizó el mismo día de la síntesis de los polímeros telequélidos para garantizar la pureza del CMS. El CMS fue caracterizado por <sup>1</sup>H-RMN.

<sup>1</sup>H-RMN (en CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 4,55 (-CH<sub>2</sub>Cl); 5,25, 5,75, 6,7 (CH=CH<sub>2</sub>); 7,3-7,4 (Ar).

### Purificación de la N, N'-Dimetildodecilamina (DMDA)

La N,N'-dimetildodecilamina (DMDA) fue secada con el hidruro de calcio y fue destilada al vacío dos veces y caracterizada por <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN.

<sup>1</sup>H-RMN: en CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0,85 (-CH<sub>3</sub>); 1,2-1,3 ((CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>); 1,4 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>N-); 2,2 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (en CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 14,1 (-CH<sub>3</sub>); 22,7 (CH<sub>2</sub>); 28-32 ((CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>); 45,5 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 60,0 (-NCH<sub>2</sub>).

### Síntesis de telequélcos de 2-etil-2-oxazolina (MKA-1 y MKA-2) con grupos terminales vinilo y amonio cuaternario

Previamente a la síntesis, el reactor de vidrio de 100 ml de capacidad fue secado mediante una corriente de aire a 450°C, y fue enfriado hasta la temperatura ambiente mediante una corriente de nitrógeno seco de alta pureza.

Ejemplo típico (telequélco MKA-1): A un reactor de 100 ml se agregó 1,69 g (11,27 mmol) de ioduro de sodio y se aplicó vacío de 0,5 mm Hg durante 30 minutos. Luego, se detuvo el vacío y se introdujo nitrógeno al sistema. Entonces se agregaron al reactor, 0,860 g (5,63 mmol) de *para*-clorometilestireno, 11,78 g (118,8 mmol) de 2-etil-2-oxazolina, y 30 ml de acetonitrilo. Se cerró el reactor bajo una atmósfera de nitrógeno, se procedió a agitar la mezcla de reacción a 75°C durante 7 horas. Después de este tiempo, se enfrió la mezcla reaccionante hasta la temperatura ambiente (25°C) y se terminó la polimerización mediante la adición a la mezcla de reacción de 12,01 g (56,3 mmol) de N,N'-dimetildodecilamina. La reacción de terminación se llevó a cabo durante 120 horas a 35°C. Luego de este tiempo, la mezcla de reacción fue filtrada, se evaporó el solvente y el polímero resultante fue disuelto en 20 ml de cloroformo y se purificó mediante precipitación en éter dietílico. Este procedimiento de purificación se repitió tres veces. El polímero MKA-1 fue finalmente caracterizado por espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia infrarroja (FTIR). En forma similar fue sintetizado y caracterizado el telequélco MKA-2.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 0,9 (-CH<sub>3</sub> (DMDA)); 1,0-1,2 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-(Etoxa)); 1,2-1,5 ((CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> (DMDA)); 1,8 (CH<sub>2</sub>); 2,2-2,6 (CH<sub>2</sub>-(Etoxa)); 3,4 (-NCH<sub>3</sub>); 3,5 (-N-CH<sub>2</sub>-(Etoxa)); 4,6 (Ar-CH<sub>2</sub>-); 5,3, 5,75, y 6,7 (CH=CH<sub>2</sub>); 7,1-7,5 (Ar).

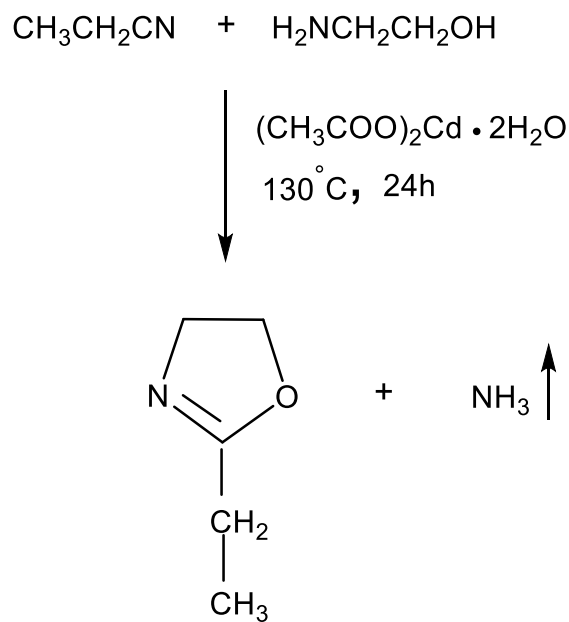
<sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 10 (-CH<sub>3</sub> (Etoxa)); 14 (-CH<sub>3</sub> (DMDA)); 24-35 (-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>); 42-48 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 115, 137 (CH<sub>2</sub>=CH); 128 (Ar-); 138 (CH=); 177 (NC=O).

FTIR (cm<sup>-1</sup>): 2976 (C-H, aromático), 2935-2877 (C-H, alifático), 2300 (grupo amonio cuaternario), 1625 (N-C=O, amida), 1195 (C-N).

## RESULTADOS Y DISCUSION

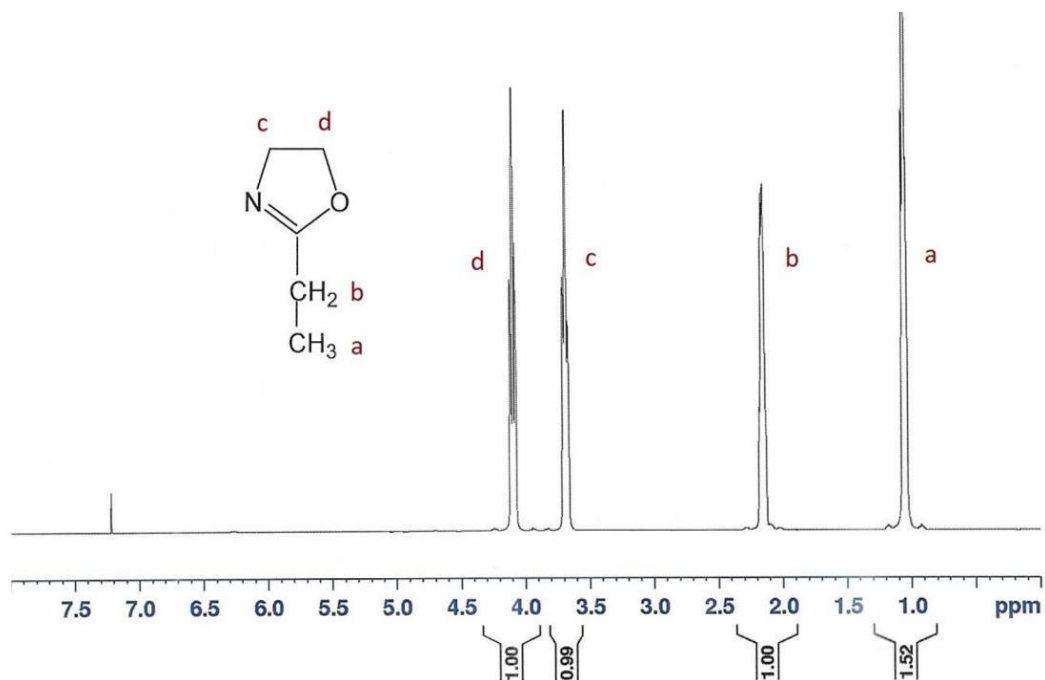
### Síntesis y caracterización de 2-etil-2-oxazolina (Etoxa)

Se sintetizó la 2-etil-2-oxazolina mediante el método de Witte y Seeliger<sup>14</sup>. Este método consistió en la reacción, a 130°C, del propionitrilo y la etanolamina. La reacción fue catalizada por el acetato de cadmio dihidratado (Esquema 1). Como subproducto de la reacción se obtuvo el amoniaco. El rendimiento de la reacción fue del 95%. La Etoxa se caracterizó mediante sus espectros <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN. Estos espectros corroboraron la estructura química de la Etoxa.



2-Etil-2-oxazolina

**Esquema 1.** Síntesis de la 2-etil-2-oxazolina mediante el método de Witte y Seeliger<sup>14</sup>



**Figura 1.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de 2-Etil-2-oxazolina en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$

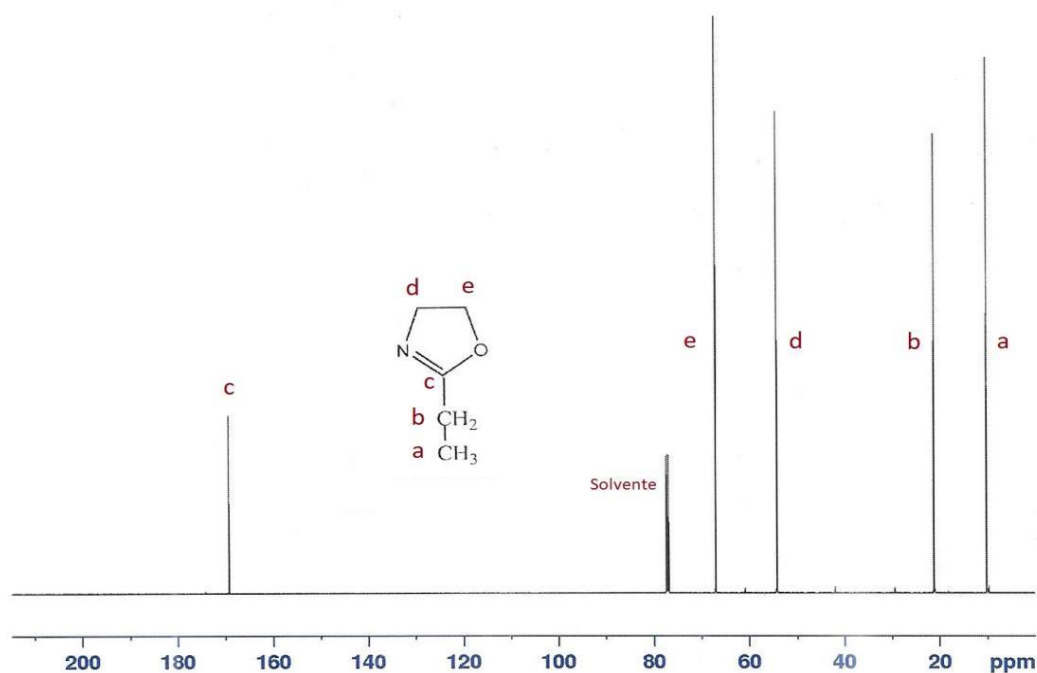


Figura 2. Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de 2-Etil-2-oxazolina en  $\text{CDCl}_3$  a  $25^\circ\text{C}$ .

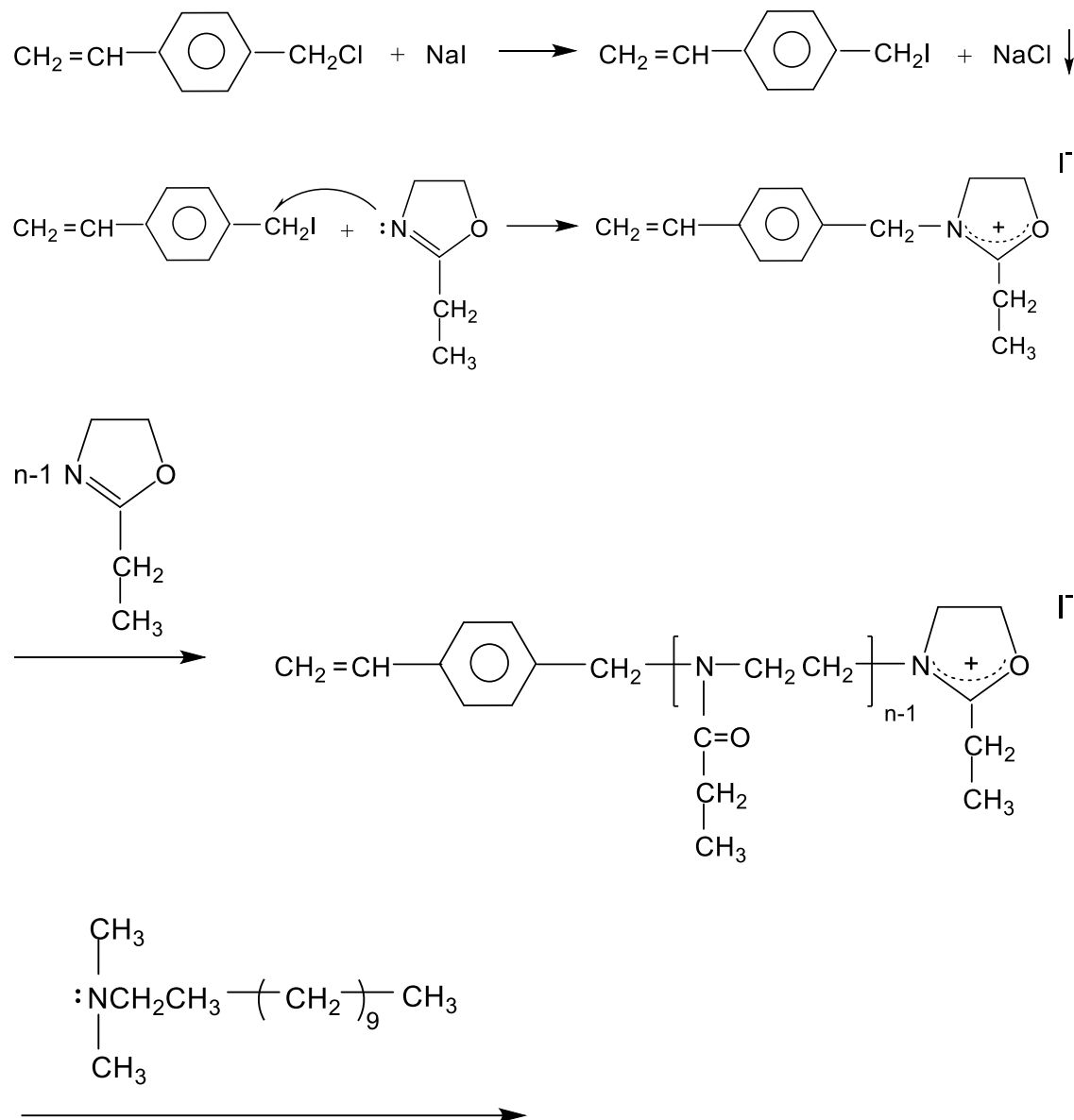
### Síntesis y caracterización de los polímeros telequélcos MKA-1 y MKA-2

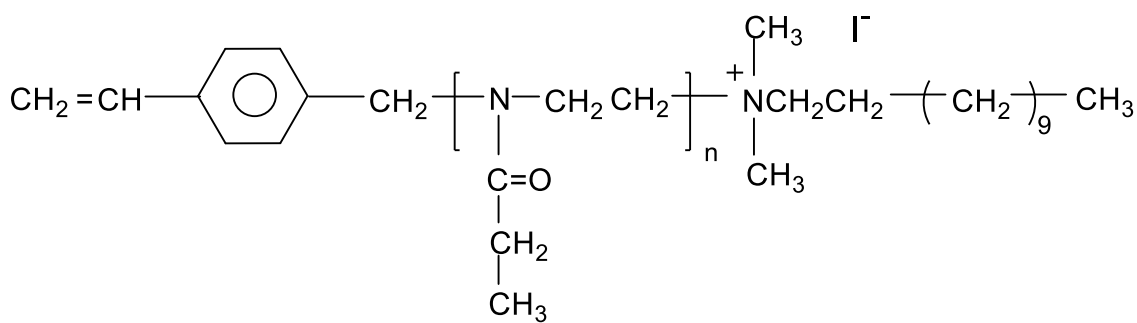
Se sintetizaron los polímeros telequélcos de 2-etil-2-oxazolina (Etoxa), MKA-1 y MKA-2, mediante la polimerización catiónica por apertura de anillo de Etoxa, en acetonitrilo, usando como iniciador el *para*-clorometilestireno (CMS), y como co-iniciador al yoduro de sodio (NaI). La síntesis se realizó a una temperatura de  $75^\circ\text{C}$  y por un tiempo de 7 horas bajo atmósfera de nitrógeno seco. Para finalizar la síntesis de los telequélcos se utilizó como terminador la N,N'-dimetildodecilamina (DMDA), la cual se adicionó a la mezcla de reacción en una proporción molar 10 veces mayor que el iniciador *para*-clorometilestireno y además se usó en la reacción de terminación un tiempo de reacción relativamente alto, de 120 horas a  $35^\circ\text{C}$ . Estas dos condiciones usadas en la terminación sirvieron para aumentar la probabilidad de que esta reacción ocurra con este agente terminador DMDA y se forme el grupo amonio cuaternario en el final de cadena y se pueda obtener el polímero telequélco (Esquema 2).

En la síntesis de MKA-1 y MKA-2 se aplicó simultáneamente los métodos del “iniciador” y “terminador” comúnmente usados en la síntesis de macromonómeros<sup>6</sup>. De esta manera se introdujo el grupo vinilo al inicio de la cadena polimérica de cada telequélco mediante el iniciador *para*-clorometilestireno (CMS) y también se introdujo el grupo amonio cuaternario al final de la cadena polimérica mediante el término de la cadena propagante con el terminador N,N'-dimetildodecilamina (Esquema 2).

Aplicando un procedimiento ya comprobado en la literatura<sup>7,8</sup>, se mantuvo en la polimerización una relativa baja concentración del iniciador, baja temperatura de reacción ( $75^\circ\text{C}$ ) y un corto tiempo de polimerización (7 horas) para evitar así una polimerización prematura (por radicales libres) del grupo vinilo proveniente del *para*-clorometilestireno. En la síntesis de los telequélcos se varió la relación molar inicial Etoxa/CMS en MKA-1 y MKA-2 de 21,1 a 9,0, respectivamente. Se obtuvieron los polímeros telequélcos MKA-1 y MKA-2 con rendimientos de 86% y 88%, respectivamente. Las condiciones de

reacción y resultados experimentales de la síntesis de los telequélidos se resumen en la Tabla 1. Es conocido de la literatura que la polimerización catiónica de las 2-oxazolinas transcurre de manera “viva” (sin que ocurran reacciones secundarias de terminación ni de transferencia de cadena) si se realiza en condiciones adecuadas (monómeros, iniciador, terminador y solvente puros y secos)<sup>5,6</sup>.





Polímero telequérico MKA-1 o MKA-2

**Esquema 2.** Mecanismo de polimerización para la obtención del polímero telequérico de 2-etil-2-oxazolina.

El mecanismo de polimerización de la síntesis de los telequéricos se propone a ser de la siguiente manera (Esquema 2): la iniciación ocurriría mediante la reacción del *para*-clorometilestireno (CMS) con el yoduro de sodio (NaI) (relación molar NaI/CMS: 2/1) formándose *in situ* el agente iniciante iodometilestireno (IMS) mediante la sustitución nucleofílica del cloro por el yodo<sup>1,7,8</sup>. El iodometilestireno (IMS) inicia la polimerización catiónica por apertura de anillo de 2-etil-2-oxazolina atacando a la primera molécula de Etoxa formándose el primer catión oxazolinico y el contraión yoduro. El monómero Etoxa ataca al catión oxazolinico y abre el anillo y la propagación de la polimerización procede vía una especie propagante iónica<sup>1</sup> debido a que el monómero Etoxa es más nucleofílico que el contraión yoduro, (Esquema 2). La terminación ocurre mediante la reacción del catión oxazolinico propagante con la N,N'-dimetildodecilamina (DMDA), formándose el telequérico funcionalizado con el grupo vinilo en el inicio de la cadena polimérica y con el grupo de amonio cuaternario en el final de la misma.

**Tabla 1.** Síntesis de los polímeros telequéricos. Condiciones de reacción y resultados.

| Polímero <sup>a</sup> | CMS <sup>b</sup><br>(mmol) | Etoxa <sup>c</sup><br>(mmol) | DMDA <sup>d</sup><br>(mmol) | R1 <sup>e</sup> | R2 <sup>f</sup> | Fg<br>(%) | Rend. <sup>h</sup><br>(%) | Mn <sup>i</sup><br>( <sup>1</sup> H<br>RMN) |
|-----------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------|---------------------------|---------------------------------------------|
| MKA-1                 | 5,63                       | 118,8                        | 56,3                        | 21,1            | 21,4            | 98        | 86                        | 2455                                        |
| MKA-2                 | 11,27                      | 101,4                        | 113                         | 9,0             | 9,2             | 99        | 88                        | 1243                                        |

<sup>a</sup>) Denominación del polímero telequérico, <sup>b</sup>) *para*-Clorometilestireno <sup>c</sup>) 2-etil-2-oxazolina (Etoxa), <sup>d</sup>) N, N'-dimetildodecilamina (DMDA), <sup>e</sup>) Relación molar inicial Etoxa/Iniciador CMS, <sup>f</sup>) relación molar final (experimental) Etoxa/Iniciador obtenida mediante análisis cuantitativo del espectro <sup>1</sup>H-RMN, <sup>g</sup>) Grado de funcionalización obtenido mediante el espectro <sup>1</sup>H-RMN, <sup>h</sup>) rendimiento de la polimerización obtenido comparando el peso de polímero obtenido versus la suma de los pesos de los monómeros e iniciador, <sup>i</sup>) Pesos moleculares calculados a partir de los grados de polimerización experimentales. <sup>j</sup>) En los dos experimentos se usaron las siguientes condiciones: relación molar de yoduro de sodio (NaI)/Iniciador (CMS) = 2, temperatura de reacción = 75°C, tiempo de reacción = 7 horas y solvente de reacción: acetonitrilo: 30 mL.



Los telequélidos MKA-1 y MKA-2 fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protones ( $^1\text{H}$ -RMN) (Figuras 4 y 5). Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de MKA-1 y MKA-2 fueron similares y se demostró en ambos la presencia del monómero 2-etil-2-oxazolina (Etoxa), del resto del iniciador *para*-clorometilestireno (CMS) y del terminador N,N'-dimetildodecilamina (DMDA). Las señales **a** a 7,1-7,5 ppm ( $\text{H}_{\text{Ar}}$ , anillo aromático), señal **b** a 6,7 ppm ( $-\text{CH}=\text{}$ ), señales **a'** y **a** en 5,75 y 5,3 ppm ( $\text{CH}_2=\text{}$ ) y señal **c** en 4,5-4,6 ppm (grupo  $\text{CH}_2$  junto al anillo aromático) demuestran la presencia del resto del iniciador *para*-clorometilestireno en el telequélido. Las señales **d** a 3,5 ppm ( $\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), **e** a 2,4 ppm ( $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ) y **f** a 1,1 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) demuestran la presencia del mero de la 2-etil-2-oxazolina (Etoxa) y finalmente las señales **g** en 3,4 ppm ( $\text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_3$ ), **h** en 1,8 ppm ( $\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), **i** en 1,25-1,50 ppm ( $\text{CH}_2$ )<sub>9</sub> y **j** en 0,9 ppm ( $\text{CH}_3$ ) demuestran la presencia del terminador N,N'-dimetildodecilamina (DMDA) en la estructura del polímero telequélido.

Por otro lado, mediante el espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de MKA-1 (Figura 6) se determinó que están presentes las señales de los carbonos de la Etoxa ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  y  $\text{NCH}_2$  en 14, 42-48, y 52 ppm, respectivamente), las señales del iniciador ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$  y  $\text{C}_{\text{Ar}}$  en (117, 138) y 128, respectivamente) y las señales del grupo amonio cuaternario ( $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9$  en 24-35 ppm), confirmando también este espectro la estructura propuesta para el polímero telequélido (Esquema 2).

Se realizó un análisis cuantitativo de los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de MKA-1 y MKA-2 y se calculó el grado de polimerización y la funcionalización de los mismos (Fig. 4 y 5). Se comparó la integral de la señal **f** ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) de 2-etil-2-oxazolina versus el promedio de las integrales de las señales **a**, **a'** y **b** del iniciador *para*-clorometilestireno y se determinó que los grados de polimerización de MKA-1 y MKA-2 fueron 21,4 y 9,2, respectivamente. Estos valores concordaron con los valores teóricos de 21,1 y 9,0 para MKA-1 y MKA-2, respectivamente. Entonces, los pesos moleculares calculados, usando estos grados de polimerización experimentales, fueron de 2455 g/mol y de 1243 g/mol para MKA-1 y MKA-2, respectivamente (Tabla 1). Para el cálculo del porcentaje de funcionalización de los telequélidos con el grupo amonio cuaternario se asumió que todas las cadenas poliméricas contenían un grupo vinilo en el inicio de cadena ya que el iniciador era el *para*-clorometilestireno (Esquema 2). Se comparó la integral de la señal **i** (1,25-1,50 ppm) del terminador (N,N'-dimetildodecilamina) con el promedio de las integrales de las señales **a**, **a'** y **b** del iniciador *para*-clorometilestireno y se obtuvo los porcentajes de funcionalización para MKA-1 y MKA-2 de 98% y 99%, respectivamente. Por lo tanto, de estos resultados, podemos concluir que prácticamente todas las cadenas de los telequélidos contienen en su inicio y final de cadena grupos funcionales vinilo y amonio cuaternario, respectivamente.

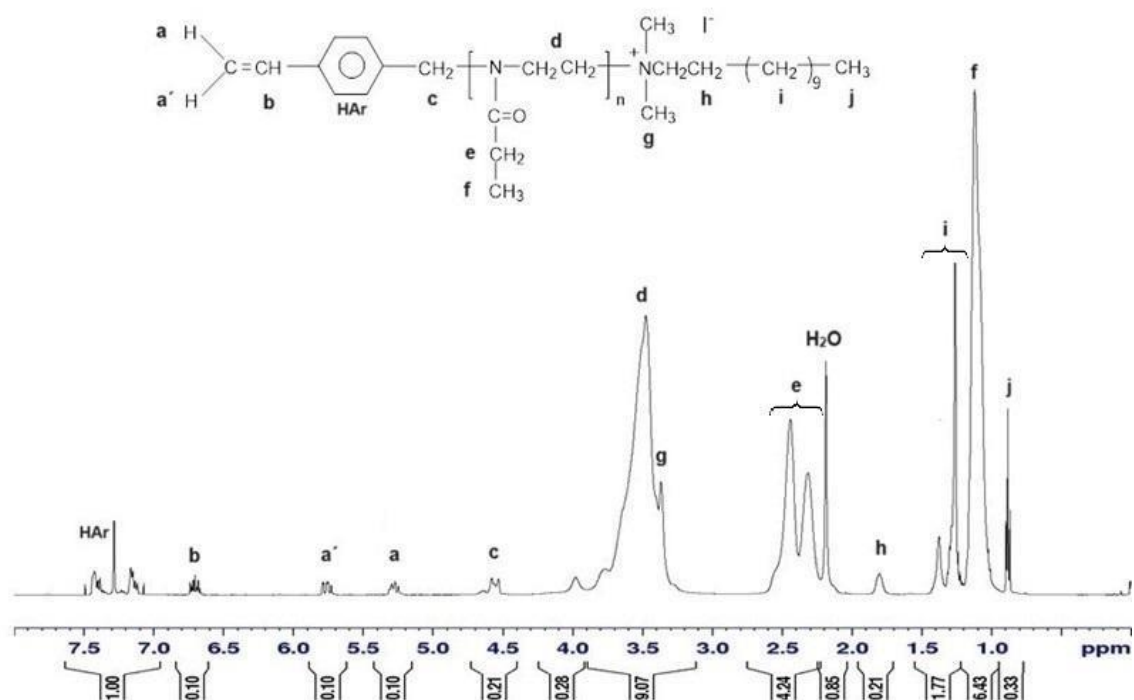


Figura 4. Espectro <sup>1</sup>H-RMN de telequérico MKA-1 en cloroformo deuterado a 25°C.

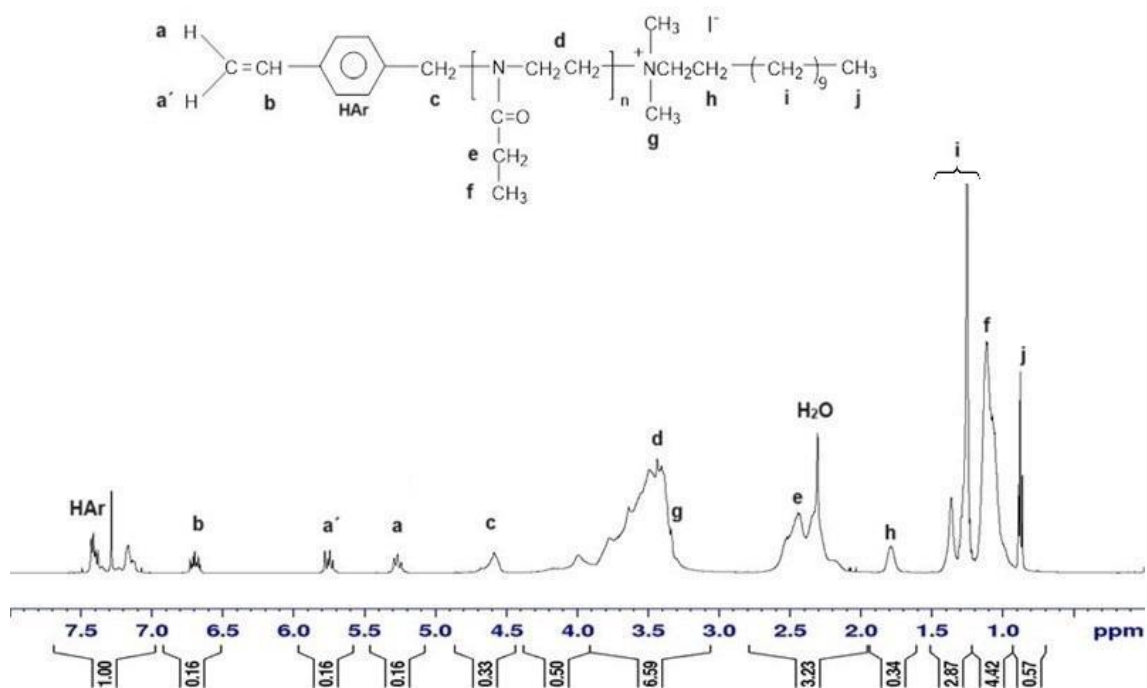
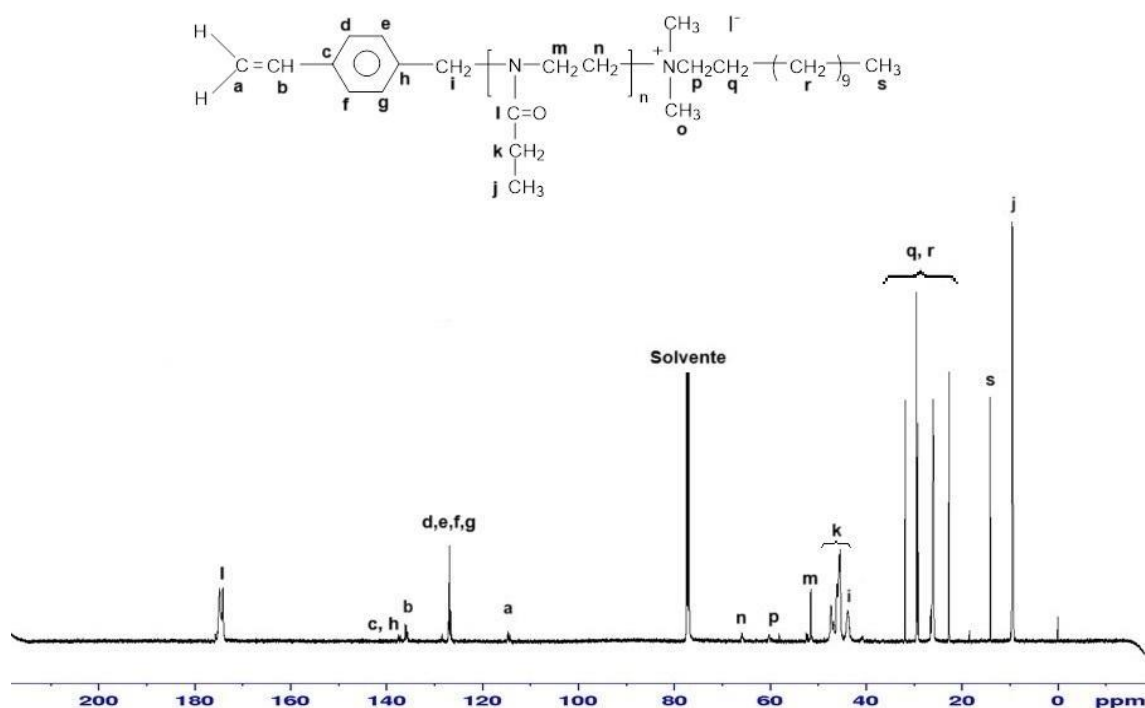


Figura 5. Espectro <sup>1</sup>H-RMN de telequérico MKA-1 en cloroformo deuterado a 25°C.



**Figura 6.-** Espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN del MKA-1 en cloroformo deuterado a 25°C.

Mediante análisis FTIR-ATR se determinaron las señales características del grupo carbonilo de las amidas en  $1625\text{ cm}^{-1}$ , de los grupos alifáticos (C-H) en  $2935\text{--}2877\text{ cm}^{-1}$  y del grupo amonio cuaternario en  $2300\text{ cm}^{-1}$ .

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron nuevos polímeros telequelicos, MKA-1 y MKA-2, conteniendo grupos terminales vinilo y amonio cuaternario, mediante la polimerización catiónica por apertura de anillo de la 2-etil-2-oxazolina iniciada por el *para*-clorometilbenceno y terminada con la N,N'-dimetildodecilamina. Mediante la espectrometría de resonancia magnética nuclear de protones se determinó que los telequelicos MKA-1 y MKA-2 tuvieron grados de polimerización 21,4 y 9,2 los cuales estuvieron en concordancia con las razones molares iniciales monómero (Etoxa)/ Iniciador (CMS) de 21,1 y 9,0, respectivamente y los grados de funcionalización de MKA-1 y MKA-2 fueron de 98 y 99%, respectivamente. Esto quiere decir que prácticamente todos los polímeros telequelicos elaborados MKA-1 y MKA-2 contuvieron un grupo vinilo en el inicio de cadena y un grupo amonio cuaternario en el final de cadena.

## AGRADECIMIENTOS

A la Pontificia Universidad Católica del Perú por el financiamiento de esta investigación mediante el proyecto de investigación DFI-CAP-PI-1000.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Aoi K, Okada M. Polymerization of oxazolines. *Prog Polym Sci.* 1996; 21: 151-208. doi: 10.1016/0079-6700(95)00020-8.
2. Hoogenboom R. The future of poly (2-oxazoline)s. *Eur Polym J.* 2022; 179: 111521. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111521.
3. Nemati Mahand S, Aliakbarzadeh S, Moghaddam A, Salehi Moghaddam A, Kruppke B, Nasrollahzadeh M, et al. Polyoxazoline: a review article from polymerization to smart behaviours and biomedical applications. *Eur Polym J.* 2022; 178: 111484. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111484.
4. Jana S, Uchman M. Poly(2-oxazoline)-based stimulus-responsive (co)polymers: An overview of their design, solution properties, surface-chemistries and applications. *Prog Polym Sci.* 2020; 106: 101252. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2020.101252.
5. Delaittre G. Telechelic poly(2-oxazolines)s. *Eur Polym J.* 2019, 121: 109281. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109281.
6. Pizzi D, Humphries J, Morrow JP, Fletcher NL, Bell CA, Kempe K. Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible polymer architectures. *Eur Polym J.* 2019; 121: 109258. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109258.
7. Rueda JC, Santillán F, Komber H, Voit B. Synthesis and characterization of stiff, self-crosslinked thermoresponsive DMAA hydrogels. *Polymers.* 2020; 12: 1401. doi: 10.3390/polym12061401.
8. Rengifo J, Zschoche S, Voit B, Rueda JC. Synthesis and characterization of new interpenetrated hydrogels from N-isopropylacrylamide, 2-oxazoline macromonomer and acrylamide. *Eur Polym J.* 2022; 177: 111456. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111456.
9. Rueda JC, Suárez C, Komber H, Zschoche S, Voit B. Synthesis and characterization of pH- and thermo-responsive hydrogels based on poly(2-cyclopropyl-2-oxazoline) macromonomer, sodium acrylate, and acrylamide. *Polym Bull.* 2020; 77: 5553-5565.
10. Zschoche S, Rueda JC, Binner M, Komber H, Janke A, Arndt KF, et al. Reversibly switchable pH- and thermoresponsive core-shell nanogels based on poly(NiPAAm)-graft-poly(2-carboxyethyl-2-oxazoline)s. *Macromol Chem Phys.* 2012; 213: 215-226. doi: 10.1002/macp.201100388.
11. Waschinski CJ, Barnert S, Theobald A, Schubert R, Kleinschmidt F, Hoffmann A, et al. Insights in the antibacterial action of poly(methyloxazoline)s with a biocidal end group and varying satellite groups. *Biomacromolecules.* 2008 Jul;9(7):1764-71. doi: 10.1021/bm7013944.
12. Waschinski CJ, Herdes V, Schueler F, Tiller JC. Influence of satellite groups on telechelic antimicrobial functions of polyoxazolines. *Macromol Biosci.* 2005 Feb 23;5(2):149-56. doi: 10.1002/mabi.200400169.
13. Dargaville TR, Park JR, Hoogenboom R. Poly(2-oxazoline) Hydrogels: State-of-the-Art and Emerging Applications. *Macromol Biosci.* 2018 Jun;18(6):e1800070. doi: 10.1002/mabi.201800070.
14. Witte H, Seeliger W. Cyclische Imidsäureester aus Nitrile und Aminoalkoholen. *Justus Liebigs Ann Chem.* 1974; 6:996-1009. doi: 10.1002/jlac.197419740615.