

MATRICES POLIMÉRICAS PARA LA LIBERACIÓN DE SUSTANCIAS REGULADORAS DEL CRECIMIENTO DE LAS PLANTAS

Autoría principal: Ricardo Martínez Sánchez

Otros autores: Fabienne Barroso Bujansa, Ariel Martínez García y Oscar Odio Chacón

Colaboradores: Francisco Coll Manchado, Pedro Ortiz del Toro, Yasdani Pedran, Holger Frey, Luis Alberto Montero Cabrera y Rachel Crespo Otero

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de La Habana (UH)

Autor para la correspondencia: Ricardo Martínez Sánchez. Correo-e: ricardo@imre.oc.uh.cu

Dr. Ricardo Martínez Sánchez (45%). Es el autor responsable ante la comunidad científica de los resultados que se reportan en los 6 artículos publicados y tutor de las 2 Tesis Doctorales, las 2 Tesis de Maestría y la Tesis de Diploma que contribuyen a sustentar la propuesta de Premio.

Dra. Fabienne Barroso Bujans (25%). Realizó todo el trabajo experimental relacionado con el 1-triacontanol que sirvió de base para que defendiera su Tesis de Maestría y de Doctorado, es una de los autores de 4 de los artículos que sustentan la propuesta.

Dr. Ariel Martínez García (20%). Desarrolló el estudio relacionado con la incorporación de un brasinoesteroide a matrices poliméricas, la unión de esos resultados a los del estudio de un fertilizante a partir de urea y furfural le permitieron defender su doctorado. Es cotutor de 1 Tesis de Maestría y 1 Tesis de Diploma y uno de los autores de 2 de los artículos que sustentan la propuesta.

M.C. Oscar Odio Chacón (10%). Realizó un aporte importante a la comprensión del mecanismo de formación de las matrices portadoras del brasinoesteroide, realizó la defensa de sus Tesis de Diploma y de Maestría y es uno de los autores de 1 de los artículos.

RESUMEN

Las sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas (RCP) estimulan el rendimiento y la eficiencia de los cultivos, el vigor de las semillas y el desarrollo de las plantas en condiciones adversas. Los derivados poliméricos de las RCP presentan ventajas con respecto al uso de RCP de baja masa molecular ya que su empleo permite obtener una mayor eficiencia al mantener las concentraciones de las RCP dentro de los límites óptimos. En la Universidad de La Habana se producen dos RCP muy insolubles en agua el 1-triacontanol (C30), obtenido en el IMRE y los brasinoesteroides, obtenidos en el Centro de Productos Naturales de la Facultad de Química. El objetivo principal de nuestro trabajo se dirigió a la preparación de matrices poliméricas que contengan esas sustancias, que faciliten así su aplicación agrícola al disolverse en agua o formar dispersiones coloidales hidrofílicas, muy estables. Estos compuestos liberarían lentamente la RCP una vez asperjados sobre los cultivos. Las dos RCP mencionadas tienen un grupo alcohol que puede formar un éster al reaccionar con un ácido orgánico. Para la incorporación de RCP se emplearon dos estrategias: 1) incorporar la RCP a un grupo carboxilo perteneciente a un polímero no lineal o lineal obtenido por policondensación, 2) preparar un monómero vinílico que contenga como sustituyente un grupo éster de la RCP y copolimerizarlo con un monómero que rinde un polímero hidrofílico. La primera se empleó solamente con el C30 y la segunda con ambas RCP. El éxito de estas estrategias permitió el cumplimiento del objetivo antes mencionado y define la originalidad e impacto científico de los resultados que se presentan pues se logró desarrollar por primera vez sistemas de liberación lenta de C30 y de brasinoesteroides unidos a una cadena polimérica. Los resultados logrados por los autores corresponden a un período de 12 años y se reflejan en la publicación de 6 artículos (5 de ellos en revistas de la Web of Science), 2 Tesis de Doctorado, 2 Tesis de Maestría y 1 Tesis de Diploma. Cada uno de esos resultados son originales y ello explica que hayan podido ser publicados en revistas del prestigio y visibilidad. Ninguno de los artículos que sustentan esta propuesta de Premio ha servido de justificación para la obtención de premios de la ACC en años anteriores.

COMUNICACIÓN CORTA

Matrices poliméricas para la liberación de sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas.

Las sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas (RCP) se han incorporado tanto a polímeros naturales⁽¹⁾ como sintéticos⁽²⁾ para lograr su liberación lenta con fines agrícolas. Estos sistemas de liberación controlada se basan en mecanismos de difusión y ruptura del enlace químico, en ambos casos la velocidad de liberación depende de la forma en que se preparó el sistema y de la estructura del mismo⁽³⁾, de manera que cada sistema posee características específicas. Las investigaciones realizadas han demostrado que el empleo de estos sistemas permite obtener una mayor eficiencia, pues mantienen sus concentraciones dentro de los límites óptimos y son capaces de protegerlo de

condiciones ambientales adversas. Nuestro grupo de trabajo ha estado investigando en la síntesis, caracterización y estudio de algunas propiedades químico físicas de matrices poliméricas de sustancias reguladoras del crecimiento de las plantas (RCP), específicamente el 1-triacontanol (C30)⁽⁴⁾, obtenido en el IMRE y los brasinoesteroides⁽⁵⁾, obtenidos en el Centro de Productos Naturales de la Facultad de Química. Los resultados abarcan un período de tiempo de 12 años de trabajo y han dado lugar a la publicación de 6 artículos científicos (5 de ellos en revista de impacto o de la *web of science*), numerosas ponencias en eventos y la defensa de 2 tesis de doctorado, 2 tesis de maestría y 1 tesis de diploma.

Tanto el C30 como los brasinoesteroides son compuestos bioactivos muy insolubles en agua y actúan a muy bajas concentraciones, lo cual constituye una limitante importante en el uso de estas sustancias para preparar las formulaciones empleadas en la aspersión del producto. El objetivo principal de nuestro trabajo se dirigió a la preparación de matrices poliméricas que contengan esas sustancias para que faciliten así su aplicación agrícola al disolverse en agua o formar dispersiones coloidales hidrofílicas, muy estables. Estos compuestos liberarían lentamente la RCP una vez asperjados sobre los cultivos. La respuesta a este problema define la originalidad e impacto científico de los resultados que se presentan pues se logró desarrollar por primera vez sistemas de liberación lenta de C30 y de brasinoesteroides unidos a una cadena polimérica.

Las dos RCP mencionadas tienen un grupo alcohol que puede formar un éster al reaccionar con un ácido orgánico. Para la incorporación de RCP se emplearon dos estrategias: 1) incorporar la RCP a un grupo carboxilo perteneciente a un polímero no lineal o lineal obtenido por policondensación, 2) preparar un monómero vinílico que contenga como sustituyente un grupo éster de la RCP y copolimerizarlo con un monómero que rinde un polímero hidrofílico.

La primera estrategia se utilizó sólo con el C30. Un primer paso fue el estudio de la policondensación no lineal del ácido cítrico con el etilenglicol en presencia de un alcohol alifático de cadena (R) larga (n-decanol, ndodecanol o n-octadecanol)⁽⁶⁾, los que se usaron como compuestos modelos para desarrollar un método de preparación de un material soluble en agua que pudiera ser un portador del C30. La estructura de los productos se caracterizó mediante la espectroscopia de RMN¹H y ¹³C⁽⁷⁾. Al incrementarse el largo de R la matriz incorpora menos cantidad de C30 por lo que se descartó este método.

Un segundo paso fue el estudio de la policondensación lineal de citratos de monoalquilo y polietilenglicol⁽⁸⁾. La preparación de los poliésteres mostró que mediante el control de las condiciones de reacción como la concentración del catalizador, la temperatura, la atmósfera y el tiempo de reacción se pueden obtener poliésteres de masas moleculares en el intervalo de 10³ a 10⁴ Da.

Los polímeros fueron solubles en agua y permitieron liberar la cantidad de C30 requerida para ejercer un efecto positivo en las plantas mostrando la idoneidad del

método escogido.

La incorporación de la RCP a matrices formadas por copolimerización de monómeros vinílicos se utilizó tanto con el triacontanol como con la diosgenina. El monoitaconato de triacontanol se obtuvo mediante la reacción de esterificación empleando el método convencional⁽⁹⁾, mientras que el monomaleato de diosgenina y el monoitaconato de diosgenina se obtuvieron mediante reacciones de esterificación empleando el método convencional y la síntesis asistida por microondas⁽¹⁰⁾. El monoitaconato de triacontanol se copolimerizó tanto con acrilamida como con N-vinil pirrolidona mientras que los monómeros derivados de la diosgenina se copolimerizaron sólo con acrilamida. Los copolímeros se prepararon por adición radicalica empleando diferentes composiciones iniciales con el objetivo de estudiar la solubilidad de estos en agua y determinar las composiciones adecuadas para emplearse en las formulaciones.

Los resultados más importantes obtenidos pueden resumirse en:

1. El copolímero formado a partir del monoitaconato de triacontanol y N-vinil-2-pirrolidona es soluble en agua, la turbidez se incrementa a partir de una concentración de 0.1 g/L. Los copolímeros portadores de cadenas alifáticas $R = 12, 18, 22$ y 30 son solubles en agua, pero en forma de sales de amonio. Los copolímeros de la acrilamida, portadores de C12, con una composición de itaconato menor del 30 % son solubles en agua, pero no lo son los copolímeros con $R > 12$. Se demostró que la N-vinil-2-pirrolidona imparte al copolímero mayor solubilidad en agua que la acrilamida como comonomero⁽⁹⁾.
2. La síntesis asistida por microondas del monomaleato y monoitaconato de diosgenina es un procedimiento muy eficiente. Los tiempos de reacción son cortos y los rendimientos más elevados en comparación con el método de síntesis convencional⁽¹⁰⁾. El método fue aplicado con éxito a la obtención del monomaleato correspondiente a una RCP, el Biobras 16 (MB16).
3. La adición radicalica permitió obtener copolímeros de monomaleato y monoitaconato de diosgenina con la acrilamida. Estos copolímeros son solubles en agua cuando la composición del monoéster de diosgenina en el copolímero es igual o menor que 0,03, mientras que forman coloides estables cuando la composición se encuentra en el rango de 0,04 a 0,1. La constante de velocidad de hidrólisis del copolímero monomaleato de diosgenina (0.028) – acrilamida (0.972) se encuentra dentro del rango óptimo para las aplicaciones como bioestimulador. Esto se comprobó mediante la obtención del copolímero de la acrilamida con el monómero MB16 que mostró una efectividad superior a la del Biobras 16⁽¹¹⁾.
4. La diosgenina actúa como un retardador de la polimerización radicalica de la acrilamina no así el colestanol⁽¹²⁾.

Conclusiones

Por primera vez se obtienen matrices poliméricas que contienen triacontanol o un brasinoesteroide que facilitan su aplicación agrícola al disolverse en agua o formar dispersiones coloidales hidrofílicas, muy estables. Estos compuestos liberan lentamente el RCP después de la aspersion sobre los cultivos.

Los principales resultados se han publicado en revistas de reconocimiento internacional, las que dan visibilidad a las investigaciones realizadas en la Universidad de La Habana en esta área del conocimiento.

Bibliografía

- (1) S. Tao, R. Pang, C. Chen, X. Ren and S. Hu, *Carbohydrate Polymers*, 2012, **88**, 1189-1194.
- (2) M. Shtilman, M. Tzatzarakis, P. Voskanyan, I. Tsakiris, A. Tsakalof and A. Tsatsakis, *J Plant Growth Regul*, 2006, **25**, 211-218.
- (3) C. L. McCormick, K. Kim and S. A. Ezzell, *Journal of Controlled Release*, 1988, **7**, 109-121.
- (4) M. Naeem, M. M. A. Khan and Moinuddin, *Journal of Plant Interactions*, 2011, **7**, 129-142.
- (5) N. B. Mandava, *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1988, **39**, 23-52.
- (6) F. Barroso, R. Martínez and P. Ortiz, *Rev. CENIC, serie Ciencias Químicas*, 2000, **31**, 162-169.
- (7) F. Barroso-Bujans, R. Martínez and P. Ortiz, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, **88**, 302-306.
- (8) F. Barroso-Bujans, R. Martínez, M. Yazdani-Pedram, P. Ortiz and H. Frey, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 1288-1301.
- (9) F. Barroso-Bujans, M. Yazdani-Pedram, H. Frey and R. Martínez, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2011, **212**, 1648-1653.
- (10) A. Martínez-García and R. Martínez, *Synthetic Communications*, 2008, **38**, 1917-1925.
- (11) A. Martínez García, "Materiales para la liberación lenta de urea y reguladores del crecimiento de las plantas". Tesis de doctorado. La Habana, 2011.
- (12) O. F. Odio, A. Martínez, R. Martínez, R. Crespo-Otero and L. A. Montero-Cabrera, *Journal of Molecular Structure*, 2011, **985**, 34-47.