

## MODELADO MATEMÁTICO DE LA REACCIÓN DE ACOPLAMIENTO TIOL-ENO ENTRE COMPUESTOS MONOFUNCIONALES

**Soria, Laureana**

*Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC), UNL-CONICET*

*Directora: Diana Estenoz*

*Codirectora: Mara Polo*

Área: Ingeniería

Palabras claves: Tiol-eno, Cisteamina, Oleato de metilo

### INTRODUCCIÓN

Las reacciones de acoplamiento tiol-eno (TEC) involucran la reacción entre radicales tiolo (-RS•) y dobles enlaces. Este tipo de reacciones se asocia con el concepto de química “click” debido a las altas velocidades de reacción, rendimientos y selectividades que se obtienen. Sin embargo, este concepto se encuentra actualmente en discusión, debido a la existencia de reacciones secundarias y a la baja reactividad asociada a los dobles enlaces internos. En consecuencia, el logro de altas conversiones y selectividades plantea un desafío, debido a que la información existente sobre la cinética y el modelado matemático de estos procesos es escasa.

En la última década, las reacciones TEC se han empleado para sintetizar precursores poliméricos con diferentes funcionalidades a partir de aceites vegetales (AVs). En este trabajo, se estudió experimental- y teóricamente la reacción TEC entre compuestos monofuncionales derivados de AVs como oleato de metilo (OM) - que provee los dobles enlaces -, clorhidrato de cisteamina (CHCA) - como compuesto tiolado -, y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA) - como fotoiniciador (Figura 1).

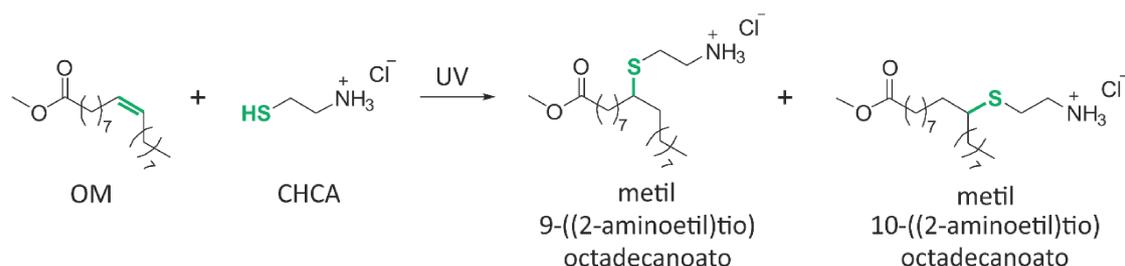


Fig. 1. Esquema de reacción global

Título del proyecto: Estrategias sustentables basadas en el uso de la biomasa vegetal para la obtención de monómeros y polímeros funcionales con aplicaciones industriales en áreas de interés nacional: materiales, la energía y la agroindustria.

Instrumento: PICT

Año de convocatoria: 2021

Organismo financiador: CONICET

Director/a: Estenoz, Diana

## OBJETIVOS

En este trabajo se estudió experimental y teóricamente la reacción TEC entre OM y CHCA, con el objetivo de dilucidar el mecanismo de reacción y los parámetros cinéticos involucrados, con el fin último de lograr simular y optimizar el proceso de funcionalización de dobles enlaces.

## METODOLOGÍA

### Trabajo experimental

Se estudiaron las diferentes etapas de reacción variando las condiciones experimentales. Fundamentalmente se estudió el efecto del solvente, utilizando etanol (EtOH), metanol (MeOH) o una combinación de ambos (MeOH:EtOH) como disolventes.

El estudio se centró en las siguientes etapas: la disolución del CHCA (en EtOH y MeOH:EtOH), la fragmentación del DMPA (en EtOH y MeOH:EtOH) y la iniciación de CHCA en presencia de DMPA (en EtOH y MeOH, variando la potencia de irradiación). En la Tabla 1, se presenta un resumen de los experimentos individuales realizados. A lo largo de los experimentos, se determinaron las concentraciones de las especies químicas (reactivos y productos) utilizando técnicas espectroscópicas ( $^1\text{H-NMR}$ , UV).

La reacción completa entre OM y CHCA empleando DMPA, se realizó bajo atmósfera inerte manteniendo una relación molar CHCA/OM/DMPA = 3/1/0,1 y variando la concentración de reactivos. La reacción se realizó en un reactor discontinuo (tubo de pirex) con agitación, y fue irradiado durante 24 h con una lámpara de potencia de 9W y a una distancia de 19 mm (longitud de onda de trabajo: 365 nm). Para la medición de las concentraciones de las diferentes especies químicas, se realizó una separación de la fase acuosa (CHCA y su correspondiente dímero) y se caracterizó mediante  $^1\text{H-NMR}$  la fase orgánica. El objetivo del análisis fue estudiar la relación de isomerización *cis/trans* del OM, la variación del contenido de doble enlaces y la selectividad a los compuestos tiolados (productos con grupos tiol adicionados).

Cabe destacar que estos últimos experimentos se realizaron en colaboración con el Laboratorio de Procesos Químicos Industriales, de la Universidad de Antioquia (Medellín, Colombia).

Tabla 1. Experimentos individuales

	Exp.	Conc. Molar (M)		Solvente	Pot. Lámpara (W)	Dist. de Irradiación (mm)
		DMPA	CAHC			
<i>Disolución CAHC</i>	1	—	Exceso	EtOH	—	—
	2	—	Exceso	MeOH	—	—
<i>Fragmentación DMPA</i>	3	0,001	—	MeOH/EtOH	32	50
	4	0,001	—	EtOH	32	50
	5	0,306	—	MeOH	32	50
	6	0,129	—	MeOH	8	19
<i>Iniciación CAHC</i>	7	0,500	15,000	EtOH	32	50
	8	0,306	0,474	MeOH	32	50
	9	0,129	0,128	MeOH	8	19



## Modelo matemático

A partir de los resultados obtenidos se propuso un esquema cinético para la reacción en estudio. Además, a partir del ajuste de las concentraciones a lo largo de los experimentos individuales, se determinaron los parámetros cinéticos correspondientes a cada etapa. Finalmente, se propuso un modelo matemático para el sistema completo.

El modelo matemático propuesto considera las siguientes hipótesis:

1. Mezcla perfecta de los componentes. Se asumen propiedades físicas constantes y efectos difusivos despreciables.
2. Sistema isotérmico. La variación de temperatura durante la reacción se considera despreciable.
3. Volumen de reacción constante. Se considera adecuado el uso de concentración molar como variable dependiente.
4. Sólo el DMPA absorbe radiación a la longitud de onda de trabajo.
5. Radiación constante y uniforme en todo el sistema.

El balance de masa para especie  $i$ -ésima, puede expresarse de la siguiente manera:

$$\frac{dC_i}{dt} = \sum_{j=1}^N \nu_{ij} r_j$$

donde el subíndice  $j$  corresponde a las reacciones donde interviene la especie  $i$ .

El modelo propuesto involucra la resolución de 20 ecuaciones diferenciales ordinarias (ODEs), y el ajuste de 9 parámetros cinéticos, en base a los resultados obtenidos en las reacciones completas.

## RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados de los experimentos de disolución del CHCA (Exps 1 y 2) se resumen en la Figura 2. Se observa que se obtienen mayores velocidades de transferencia de masa en EtOH, mientras que la solubilidad es mayor en MeOH:EtOH (1,28 M).

Los resultados de los experimentos de fragmentación del DMPA (Exp. 3, 4 y 5) se presentan en la Figura 3. Se observa una cinética mayor cuando el solvente utilizado es EtOH. Por otro lado, de acuerdo a lo esperado, una mayor potencia implica un aumento en la velocidad de fragmentación (Exp. 5 y 6).

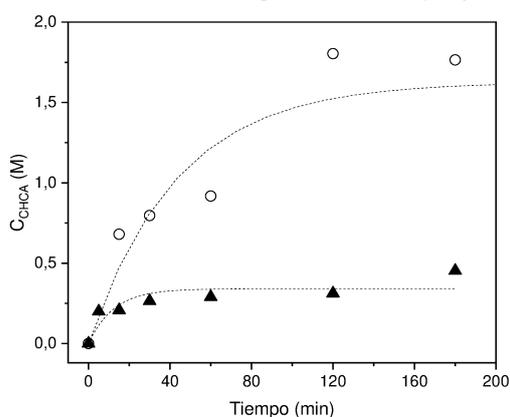


Fig. 2. Disolución de CHCA en MeOH:EtOH (O) y en EtOH (▲).

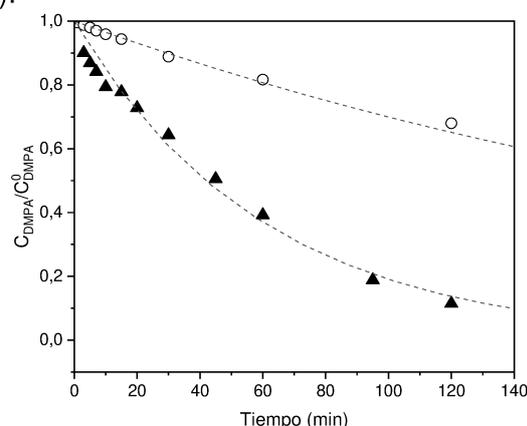


Fig. 3. Fragmentación del DPMA en MeOH, a 8 W y 19 mm (O) y a 32 W y 50 mm (▲).

Los resultados de iniciación de CHCA en presencia de DMPA se presentan en la Figura 4. De acuerdo a los espectros de RMN, el único producto de terminación que se forma a partir del radical tiilo es el disulfuro correspondiente. Asimismo, se observa que la variación de CHCA en EtOH y MeOH (Exp. 7 y 8) no presenta diferencias significativas - como en el caso de la fragmentación. Igualmente, se puede observar que la velocidad de iniciación es levemente mayor en EtOH.

De manera análoga, el análisis de la variación de CHCA en los Exp. 8 y 9, a distintos valores de potencia y distancia de irradiación, demuestra diferencias mínimas. La baja influencia de estos factores en la etapa de iniciación con respecto a la etapa de fragmentación y disolución, sugiere que estas últimas podrían ser etapas controlantes.

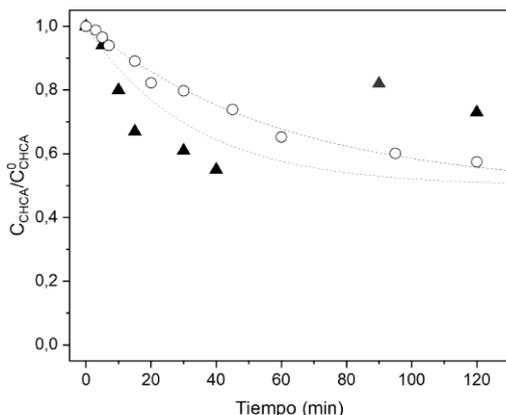


Fig. 4. Iniciación del CHCA en MeOH (○) y en EtOH (▲).

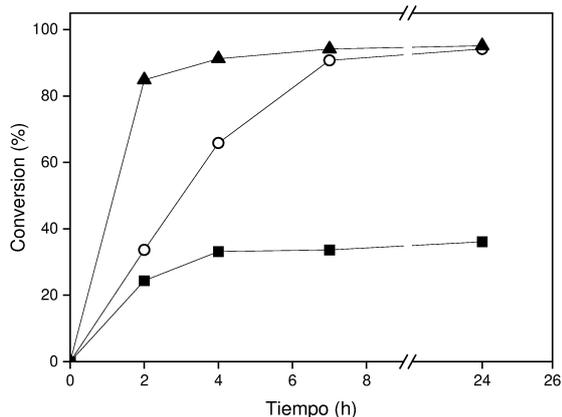


Fig. 5. Reacción completa. EtOH y reactivos en baja concentración (▲), EtOH y alta concentración (○) y MeOH:EtOH y baja concentración (■).

Para el estudio de la reacción completa entre OM y CHCA, con DMPA como fotoiniciador, se realizaron distintos experimentos con el objetivo estudiar el efecto de los solventes sobre la relación *trans/cis*, la conversión de dobles enlaces y la selectividad hacia compuestos tiolados.

La evolución de la conversión de OM para las reacciones completas se muestra en la Figura 5. Los resultados indican que la mayor conversión se alcanzó empleando EtOH como solvente y bajas concentraciones de reactivos. Un efecto similar se verificó para la selectividad hacia los compuestos tiolados.

Finalmente, se propuso un esquema cinético y sobre la base de este mecanismo, se desarrolló un modelo matemático que permitió simular el sistema de reacción y obtener parámetros cinéticos a partir del ajuste de datos experimentales.

En el futuro, se espera extender este estudio a sistemas más complejos, tales como la funcionalización de aceites vegetales.

## BIBLIOGRAFIA DE REFERENCIA

- Chatgialloglu, C. et al.**, 2018. Why not trans? Inhibited radical isomerization cycles and coupling chains of lipids and alkenes with alkane-thiols. *Journal of Organic Chemistry*, 83(16), 9178-9189.
- Lowe, A.B.**, 2010. Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis. *Polymer Chemistry*, 1(1), 17-36.