

## MODIFICACIÓN DE OLEATO DE METILO CON $\beta$ -MERCAPTOETANOL MEDIANTE LA REACCIÓN TIOL-ENO: MODELADO MATEMÁTICO

Ávalos Robledo, Daiana<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Química FIQ-UNL

Directora: Polo, Mara Lis  
Codirectora: Estenoz, Diana

Área: Ingeniería

Palabras claves: fuentes renovables, tiol-eno, modelado matemático.

### INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el creciente interés en el cuidado del medio ambiente y el desarrollo sustentable ha promovido el diseño de nuevos productos y procesos que contribuyan a reducir el impacto ambiental. En el campo de los polímeros, una de las estrategias que ha ganado la atención tanto en el ámbito académico como en la industria es la obtención de precursores a partir de fuentes renovables, tales como aceites vegetales, y su aplicación en la obtención de materiales ecosustentables.

En este sentido, las reacciones de acoplamiento del tipo tiol-eno, que pertenecen al concepto de química “click”, conforman una nueva e interesante alternativa que ofrece numerosas ventajas tales como altos rendimientos y selectividades, altas velocidades de reacción, generación de productos secundarios despreciable y alta tolerancia a impurezas como agua y oxígeno. La reacción ocurre mediante la adición de grupos tiol a dobles enlaces, y puede ser iniciada térmicamente mediante iniciadores radicalarios o fotoquímicamente mediante la utilización de fotoiniciadores y radiación ultravioleta (UV). Recientemente, se han obtenido polioles mediante la reacción tiol-eno entre aceites vegetales y  $\beta$ -mercaptoetanol (ME), para ser empleados en la obtención de poliuretanos (Alagi et al., 2018; Park et al., 2020).

El estudio de la cinética de este tipo de reacciones y el modelado matemático de los procesos de síntesis resultan importantes para entender la fisicoquímica, optimizar los procesos y predecir los principales parámetros del sistema. Sin embargo, en la literatura hay varios aspectos aún por dilucidar. Los trabajos reportados se relacionan con el estudio de la cinética de reacción tiol-eno entre compuestos simples, utilizando un derivado de aceites vegetales: oleato de metilo (OM), el cual provee el doble enlace (Chatgialloglu et al., 2005; Claudino et al., 2010). En particular, Chatgialloglu et al. (2005) estudiaron experimentalmente la cinética de reacción tiol-eno para el sistema OM y ME, utilizando di-*ter*-butil cetona como iniciador e irradiación UV a una longitud de onda máxima de 365 nm.

Título del proyecto: Nuevas tecnologías de polímeros termoestables con alta resistencia al fuego y ventajas ambientales

Instrumento: PICT

Año convocatoria: 2018

Organismo financiador: ANPCyT

Directora: Spontón, Marisa

Además, los autores estudiaron el efecto de modificar la relación molar ME/OM, y ajustaron las constantes cinéticas del sistema a partir de los resultados experimentales. De manera similar, Claudino et al. (2010) estudiaron la cinética de reacción tiol-eno entre OM y trimercapto propionato, utilizando 1-hidroxiclohexil fenil cetona como iniciador. Finalmente, simularon numéricamente las condiciones de reacción tomando como base las constantes cinéticas reportadas por Chatgillaloglu et al. (2005).

## OBJETIVOS

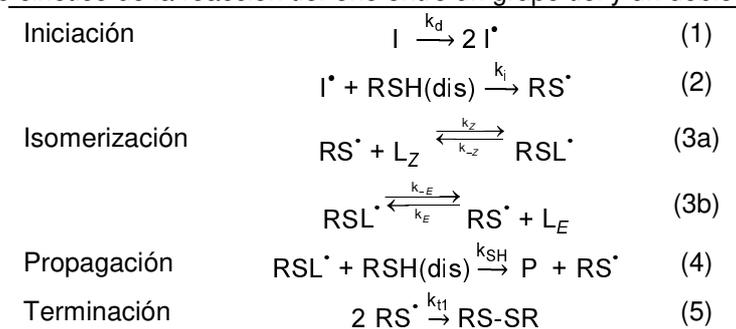
El objetivo general de este trabajo es investigar teóricamente la cinética de reacción tiol-eno entre compuestos simples con el fin de obtener compuestos biobasados: ME (tiol) y OM (doble enlace), utilizando di-*ter*-butil cetona como iniciador. Los objetivos específicos son: i) desarrollar un modelo matemático que permita estimar concentraciones de reactivos, especies radicalarias intermedias y productos a lo largo de la reacción; y ii) ajustar las constantes cinéticas a mediciones reportadas en bibliografía (Chatgillaloglu et al., 2005).

## METODOLOGÍA

### Mecanismo cinético

El mecanismo cinético que representa el sistema en estudio está constituido por las Ecs. (1)-(5), detalladas en la Tabla 1. El mecanismo propuesto consta de las siguientes etapas: i) la descomposición del iniciador (I) en dos radicales (I<sup>•</sup>), causada por la radiación incidente ; ii) el ataque de los radicales de iniciador (I<sup>•</sup>) al grupo tiol (RSH), generando radicales tiol (RS<sup>•</sup>); iii) la propagación (adición) de los radicales tiol (RS<sup>•</sup>) al doble enlace de los ésteres (L<sub>Z</sub>, L<sub>E</sub>), generando un radical intermediario (RSL<sup>•</sup>), y la subsecuente isomerización reversible *cis/trans* del éster; iv) la transferencia del radical intermediario (RSL<sup>•</sup>) al tiol (RSH) mediante la sustracción de un átomo de hidrógeno, generando el éster con funcionalidad amino o producto de adición (P) y regenerando un radical tiol (RS<sup>•</sup>); y v) la terminación por combinación a partir de dos radicales tiol (RS<sup>•</sup>), formando el dímero o producto de terminación (RS-SR).

Tabla 1. Mecanismo cinético de la reacción tiol-eno entre un grupo tiol y un doble enlace interno.



## Modelo matemático

A partir del mecanismo cinético detallado en la Tabla 1, se derivaron los balances de masa de las Ecs (6)-(13), detallados en la Tabla 2. Se adoptaron las siguientes hipótesis: irradiación constante y homogénea; sistema homogéneo, la única especie que absorbe la radiación es el iniciador químico, y volumen y temperatura constante.

Tabla 2. Balances de masa de reactivos y productos derivados de las Ecs (1)-(5).

$d[I]/dt = -k_d [I]$	(6)
$d[I^{\bullet}]/dt = \{2 k_d [I] - k_i [I^{\bullet}] [RSH]\}$	(7)
$d[RS^{\bullet}]/dt = \{k_i [I^{\bullet}] [RSH] + k_{SH} [RSH] [RSL^{\bullet}] + k_{-Z} [RSL^{\bullet}] + k_{-E} [RSL^{\bullet}] - k_Z [L_Z] [RS^{\bullet}] - k_E [L_E] [RS^{\bullet}] - k_t [RS^{\bullet}]^2\}$	(8)
$d[L_Z]/dt = \{k_{-Z} [RSL^{\bullet}] - k_Z [L_Z] [RS^{\bullet}]\}$	(9)
$d[L_E]/dt = \{k_{-E} [RSL^{\bullet}] - k_E [L_E] [RS^{\bullet}]\}$	(10)
$d[RSL^{\bullet}]/dt = \{k_Z [L_Z] [RS^{\bullet}] + k_E [L_E] [RS^{\bullet}] - k_{SH} [RSH] [RSL^{\bullet}] - k_{-Z} [RSL^{\bullet}] - k_{-E} [RSL^{\bullet}]\}$	(11)
$d[P]/dt = k_{SH} [RSH] [RSL^{\bullet}]$	(12)
$d[RS-SR]/dt = k_t [RS^{\bullet}]^2$	(13)

## RESULTADOS

El programa de computación se implementó en GNU Octave. El sistema de Ecs (6)-(13) se resolvió utilizando la rutina *ode23s* como método de diferencias finitas. La rutina *fminsearch* se utilizó para ajustar las constantes cinéticas. El tiempo medio de cálculo de simulación es aproximadamente 40 s.

El modelo fue ajustado y validado con los experimentos de Chatgialloglu et al. (2005). Los parámetros cinéticos se muestran Tabla 3.

Tabla 3. Constantes cinéticas ajustadas en este trabajo y por Chatgialloglu et al. (2005).

Etapa	Constante Cinética		
		Chatgialloglu et al. (2005)	En este Trabajo
Iniciación	$k_d$ ( $s^{-1}$ )	$1,17 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-5}$
	$k_i$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$1,00 \times 10^7$	$1,18 \times 10^7$
Isomerización	$k_Z$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$1,60 \times 10^5$	$9,74 \times 10^4$
	$k_{-Z}$ ( $s^{-1}$ )	$1,70 \times 10^7$	$1,49 \times 10^7$
	$k_E$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$2,90 \times 10^5$	$2,03 \times 10^5$
	$k_{-E}$ ( $s^{-1}$ )	$1,60 \times 10^8$	$1,60 \times 10^8$
Propagación	$k_{SH}$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$1,00 \times 10^7$	$1,98 \times 10^8$
Terminación	$k_t$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$3,00 \times 10^9$	$3,00 \times 10^9$

En la Figura 1 se presentan los resultados de simulación. Se observa una buena concordancia entre los valores teóricos y los datos experimentales. Como era de esperar, para mayor relación molar de ME/OM, la concentración de producto de adición (P) aumenta. Además, en presencia de OM en exceso, la conversión a producto es muy baja.

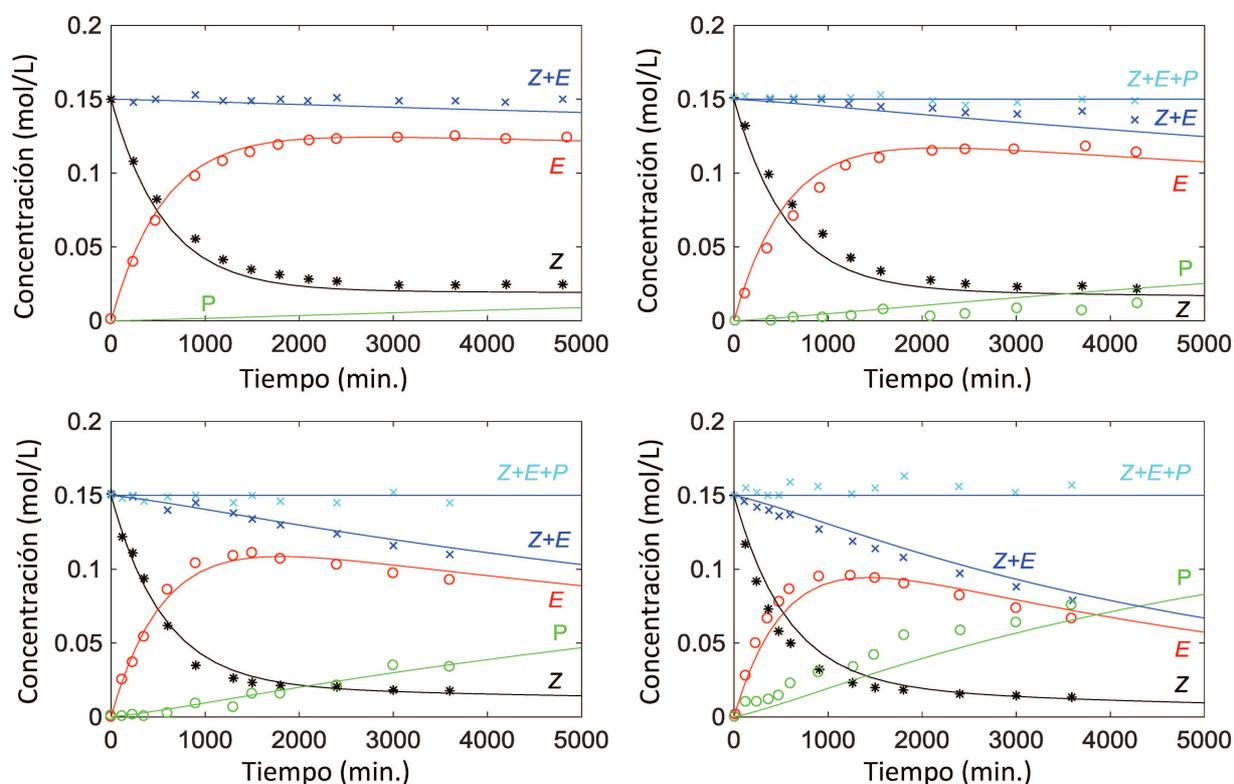


Figura 1: Evolución temporal de reactivos ( $L_Z$ ) y productos ( $L_E$ ,  $P$ ): datos experimentales reportados por Chatgialloglu et al. (2005) (puntos discretos) y resultados teóricos (líneas continuas). Las concentraciones iniciales de reactivos son:  $[L_Z] = 0,15 \text{ mol/L}$ ,  $[I] = 0,0375 \text{ mol/L}$  y  $[RSH] = 0,075 \text{ mol/L}$  (a),  $0,222 \text{ mol/L}$  (b),  $0,450 \text{ mol/L}$  (c), y  $1 \text{ mol/L}$  (d).

## CONCLUSIONES

Se desarrolló un modelo matemático que simula la reacción de acoplamiento tiol-eno entre ME y OM. El modelo permite predecir la evolución de las concentraciones de reactivos y productos a lo largo de la reacción. Los resultados teóricos obtenidos están en concordancia con las mediciones reportadas. En futuros trabajos, el modelo desarrollado se extenderá para simular y optimizar sistemas de reacción tiol-eno más complejos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Alagi, P., Ghorpade, R., Jang, J.H., Patil, C., Jirimali, H., Gite, V., Hong S.C. 2018. Functional soybean oil-based polyols as sustainable feedstocks for polyurethane coatings. *Industrial Crops and Products*, 113, 249-258.
- Chatgialloglu, C., Samadi, A., Guerra, M., Fischer, H. 2005. The kinetics of *Z/E* isomerization of methyl oleate catalyzed by photogenerated thiyl radicals. *ChemPhysChem*, 6(2), 286-291.
- Claudino, M., Johansson, M., Jonsson, M. 2010. Thiol-ene coupling of 1, 2-disubstituted alkene monomers: The kinetic effect of *cis/trans*-isomer structures. *European Polymer Journal*, 46(12), 2321-2332.
- Park, C.K., Lee, J.H., Kim, I.S., Kim, S.H. 2020. Castor oil-based polyols with gradually increasing functionalities for biopolyurethane synthesis. *Journal of Applied Polymer Science*, 137, 48304.