

OBTENCION DE PRECURSORES POLIMERICOS DERIVADOS DEL ACIDO 10-UNDECENOICO POR ACOPLAMIENTO TIOL-ENO

Espinosa J. P., Marin D.C., Stefani P.M., Ruseckaite R.A.

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), Av. J.B. Justo 4302, 7600, Mar del Plata, Argentina. e-mail: roxana@fi.mdp.edu.ar;

Introducción

Los ácidos grasos de origen natural se presentan como potenciales materias primas para la obtención de precursores poliméricos de origen renovable. El auge de la funcionalización y posterior polimerización de precursores derivados de ácidos grasos se evidencia en el número de trabajos de revisión publicados en los últimos años (Meier 2007; Ligadas 2010a; Biermann 2011; Montero de Espinosa 2011; Türünç 2013).

Entre los ácidos más utilizados, el ácido 10-undecenoico (AUDC) se destaca por ser de origen renovable (deriva del aceite de ricino) y por poseer un doble enlace terminal que puede fácilmente funcionalizarse por diversas estrategias. Una de ellas es el acoplamiento tiol-eno (Desroches 2011; 2012; Firdaus 2013; Kollbe 2013; Jaillet 2013; Kreye 2011; Lluch 2010,2011; Türünç 2012, 2012b, 2013; van der Berg 2013) permite insertar grupos funcionales reactivos en el doble enlace por medio de una reacción radicalaria (anti Markonivkov) que se activa térmica o fotoquímicamente y que presenta la gran ventaja de que no se afecta por la presencia de oxígeno (indeseable en reacciones radicalarias) (Türünç 2013).

El presente trabajo describe la funcionalización de ésteres del AUDC por acoplamiento tiol-eno (Desroches 2012; Meier 2011; Bierman 2011), la caracterización de los mismos y la cinética de la reacción.

Métodos y Resultados

Se hizo reaccionar el AUDC con metanol, etilenglicol y glicerol, a fin de obtener mono, di y triésteres mono, di y tri insaturados (Fig. 1). La reacción se llevó a cabo en presencia de nitrógeno y utilizando ácido p-toluensulfónico como catalizador.

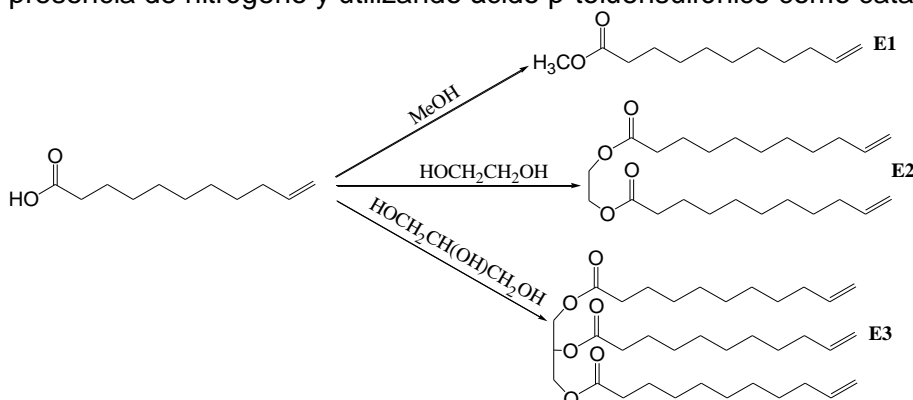


Figura 1. Esquema de obtención de los ésteres del ácido 10-undecenoico. Los ésteres se nombran como E1, E2 y E3 respectivamente.

Se realizó el acoplamiento tiol-eno sobre los ésteres E1, E2 y E3 (Fig. 1), en atmósfera inerte y en exceso de ácido tioglicólico o 2-mercaptoetanol a fin transformar los ésteres insaturados en mono, di y tri ácidos o alcoholes, respectivamente (Türünç 2013). Los esquemas de reacción se muestran en la Figura 2.

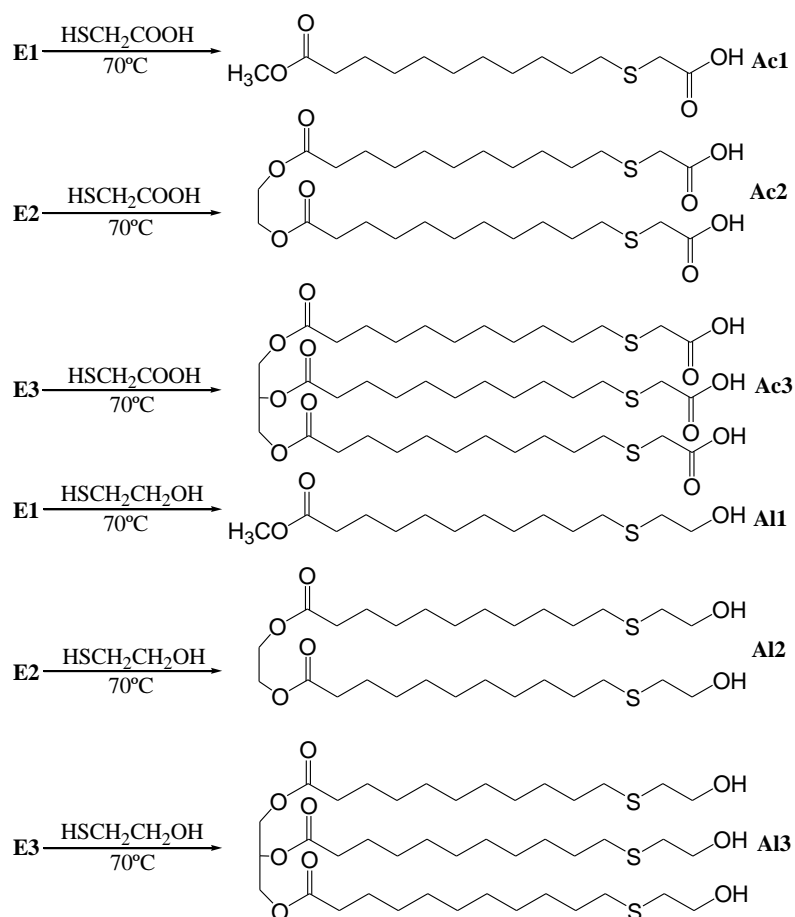


Figura 2. Esquema de obtención de los ésteres con funcionalidad ácido (arriba) o alcohol (abajo).

La cinética de la reacción se estudió extrayendo muestras a distintos tiempos, congelándolas para arrear la reacción y analizándolas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) en modo dinámico y en atmósfera inerte. La Figura 3 resume los resultados obtenidos para el caso de la formación del ácido **Ac2** de la Figura 2. El termograma de la mezcla reactiva al inicio de la reacción ($t=0$) se caracterizó por un pico exotérmico correspondiente al calor de reacción ($\Delta H_r=82$ KJ/mol) con un máximo a 98°C . A $t = 2\text{h}$ se observó la aparición de un pico endotérmico correspondiente a la fusión del producto que se desplazó a mayores temperaturas con el tiempo de reacción (aumento de la conversión). Se puede concluir que luego de 8 hs de reacción el sistema alcanzó una conversión prácticamente completa ($x > 99\%$).

Con base en la información anterior se eligió un tiempo de reacción de 6 horas a 70°C . Los productos obtenidos se caracterizaron analíticamente midiendo el índice de ácido o hidroxilo según corresponda y se compararon con los valores teórico de los compuestos puros para hallar el rendimiento. Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2.

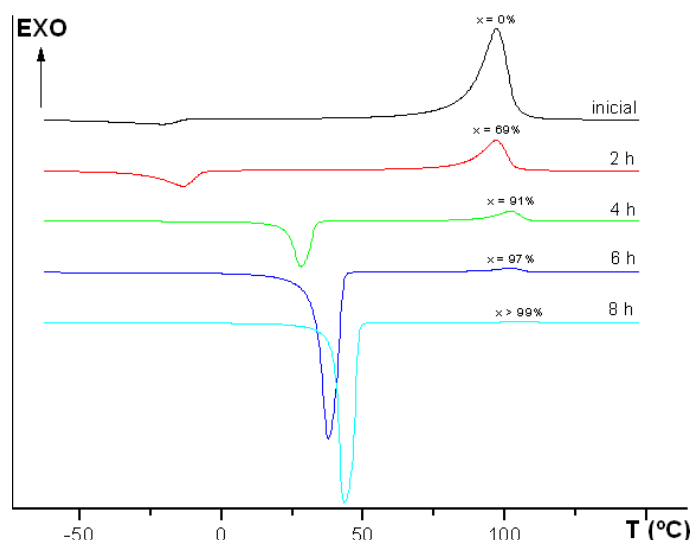


Figura 3. Curvas de DSC para diferentes tiempos de la mezcla reactiva en la obtención del ácido Ac2. Se indica además la conversión (x) calculada con el área de calor residual de los ensayo.

Acido	Contenido de ácido del compuesto puro (meq/g)	Contenido de ácido determinado (meq/g)	Rendimiento de la reacción (%)
Ac1	3,45	3,38	97
Ac2	3,46	3,40	97
Ac3	3,46	3,36	98

Tabla 1. Índice de ácido y rendimiento de los ácidos obtenidos.

Alcohol	Índice de hidroxilo del compuesto puro (meq/g)	Índice de hidroxilo determinado (meq/g)	Rendimiento de la reacción (%)
Al1	3,61	3,60	97
Al2	3,62	3,55	98
Al3	3,64	3,58	96

Tabla 2. Índice de hidroxilo y rendimiento de los alcoholes obtenidos.

Los precursores también fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de hidrógeno y carbono. Las bandas observadas concuerdan con las estructuras planteadas.

Conclusiones

Se ha logrado sintetizar precursores con funcionalidad ácido y éster utilizando el acoplamiento tiol-eno sobre ésteres del ácido 10-undecenoico. La pureza de los productos obtenidos es elevada (mayor al 95%) aún en las condiciones suaves de reacción que se utilizaron. Los productos obtenidos fueron caracterizados por métodos analíticos y espectroscópicos confirmándose su estructura química.

Referencias

- Desroches M., Escouvois M., Auvergene R., Caillol S., Boutevin B., "From vegetable oils to polyurethanes: synthetic routes to polyols", Polymer Reviews 52(2012), 38.
- Jerry E White, Jim Earls, Jhon E. Sherman, Leonardo C. López, Marvin L. Detloff, "Step-growth polymerization of epoxyundecanoic acid. Synthesis and properties of a new hydroxy-functionalized thermoplastic polyester", Polymer 48 (2007) 3990-3998.

- Türünç O, Meier MAR. Fatty acid derived monomers and related polymers via thiol-ene (click) additions. *Macromol Rapid Commun* 2010;31(20):1822–6
- Biermann, U., Meier, M.A.R., Butte, W. Metzger, J., “Cross-methathesis of unsaturated triglycerides with methyl acrylate: Synthesis of a dimeric metathesis product”, *European Journal of lipid science and technology*, Vol. (2011), pp. 39-45.
- Lligadas, Juan C. Ronda, Marina Galià and Virginia Cádiz, “Oleic and Undecylenic Acids as Renewable Feedstocks in the Synthesis of Polyols and Polyurethanes” *Polymers* 2010, 2, 440-450.
- Ruseckaite R.A., Stefani P.M., Cyras V.P., Kenny J.M., Vázquez A. (2001). Temperature and Crystallinity Profiles Generated in a Polycaprolactone/Starch Blend Under Different Cooling Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 3275.
- Lucas Montero de Espinosa and Michael A. R. Meier, “Terpene-Based Renewable Monomers and Polymers via Thiol Ene Additions”, *Macromolecules* 2011, 44, 7253–726.
- Lluch C., Ronda J., Gailla M., Lligadas G., Cadiz V., Rapid Approach to Biobased Telechelics through Two One-Pot Thiol-Ene Click Reactions. 11, (2010), 1646
- Kollbe Ahn B-J., Kraft S., Sun X.S. Solvent-Free Acid-Catalyzed Ring-Opening of Epoxidized Oleochemicals Using Stearates/Stearic Acid, and Its Applications. *J. Agric. Food Chem.* 12 (2012), 2179.
- Kreye O., Thot T., Meier M.A.R. Copolymers derived from rapeseed derivatives via ADMET and thiol-ene addition. *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 1804.