

7. ANEXOS: Parte experimental

7.1. Catalizadores

En este Trabajo Fin de Máster se han utilizado diversos catalizadores ácidos, todos ellos son comerciales y se han usado sin necesidad de una modificación previa. Los catalizadores sólidos se secaron previamente a su utilización mediante un desecador termostático (120°C) para eliminar la humedad que contienen.

Los catalizadores homogéneos ácidos utilizados son dos ácidos de Brønsted: el ácido sulfúrico y el ácido triflico o trifluorometansulfónico (CF₃SO₃H).

Los catalizadores sólidos ácidos que se han empleado son: Amberlita 15 (4,6 mmol H⁺/g seco), Dowex 50W-X2 (4,46 mmol H⁺/g seco), Montmorillonita K10 (0,59 mmol H⁺/g seco) y Nafión NR50 (0,89mmol H⁺/g seco).

7.2. Reacciones de alquilación de Friedel-Crafts con fenol y derivados de fenol en fase homogénea

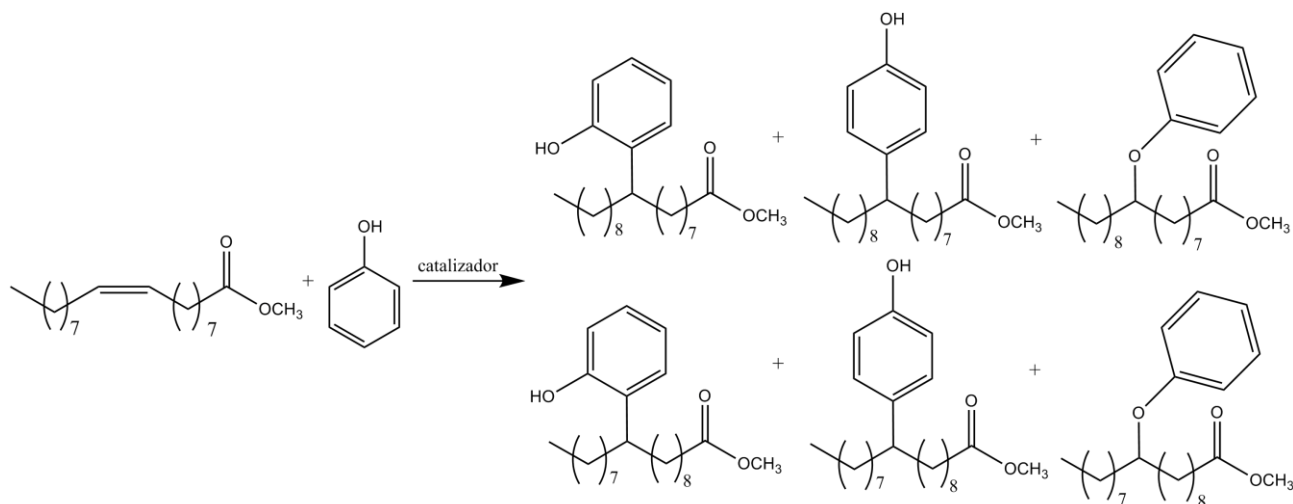


Figura 11: reacción entre oleato de metilo y fenol en fase homogénea.

En un matraz de dos bocas de 25 mL se mezclan a temperatura ambiente oleato de metilo (892,4 mg, 3,01 mmol), fenol (1,32 mL, 15,05 mmol) y ácido triflico (26,5 µL, 0,301 mmol) en atmósfera de argón. La reacción se calienta hasta 90°C con agitación y se deja reaccionar a reflujo durante 24 horas aunque la reacción se monitoriza por cromatografía de gases.

Transcurridas 24 horas, la reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y después se añaden al matraz unos 5-6 mL de una disolución saturada de NaHCO_3 . A continuación la mezcla se extrae con 2x5 mL de diclorometano. Las fases orgánicas se juntan y se secan con sulfato de magnesio anhidro, a continuación la suspensión se filtra por gravedad y la disolución resultante se utiliza para la determinación de resultados por cromatografía de gases.

Esta misma reacción se ha llevado a cabo con distintos compuestos fenólicos: 2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol y 4-metilfenol (*p*-cresol) usando las mismas condiciones que para la reacción con fenol.

7.3. Reacciones de alquilación de Friedel-Crafts con fenol y derivados de fenol en fase heterogénea

En un matraz de dos bocas de 25 mL se pesa oleato de metilo (295,0 mg, 0,995 mmol), a continuación, se añade fenol (437 μL , 4,975 mmol) y por último se adiciona el catalizador sólido Nafión NR50 previamente secado (110 mg, 0,098 mmol) y se agita todo bajo atmósfera inerte. La reacción se lleva a cabo a 90°C a reflujo y con agitación continua durante 24 horas.

Transcurridas 24 horas el crudo de reacción se filtra a vacío recuperándose el catalizador sólido que se lava con CH_2Cl_2 . La disolución resultante se utiliza para la determinación de resultados por cromatografía de gases.

También se ha llevado a cabo este mismo procedimiento utilizando como catalizadores: Dowex 50W-X2, Amberlita 15 y Montmorillonita K10, teniendo en cuenta la funcionalización de cada uno de los sólidos.

Además también se realizó la reacción con otros compuestos fenólicos: 2-metoxifenol, 2,6-dimetoxifenol y 4-metilfenol (*p*-cresol) con los distintos catalizadores sólidos empleados en la reacción con el fenol. Las reacciones se llevan a cabo usando el mismo procedimiento que al usar fenol.

7.4. Determinación de resultados

La conversión del oleato de metilo y los porcentajes de los productos obtenidos en cada una de las reacciones llevadas a cabo en este trabajo se ha determinado mediante cromatografía de gases. Para determinarla se comparan las áreas del oleato de metilo y las de los productos que se han formado. La conversión se calcula dividiendo la suma de las áreas de todos los productos entre la suma de las áreas de todos los productos y el área del oleato de metilo y multiplicando el resultado por cien, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\sum \text{Áreas productos}}{\sum \text{Áreas productos} + \text{Área oleato de metilo}} \cdot 100$$

La ecuación para calcular la selectividad sería la siguiente:

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\sum \text{Área producto } n}{\sum \text{Áreas productos}} \cdot 100$$

Siendo el producto n, cualquier producto formado en la reacción.

Las condiciones cromatográficas para la reacción de oleato de metilo y fenol son las siguientes:

- Cromatógrafo: Agilent 6890N con detector FID.
- Columna: Zebron Inferno 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm.
- Temperatura del detector: 250°C.
- Temperatura del inyector: 280°C.
- Gas portador: Helio (He).
- Programa de temperatura: 70°C (4 min) - 25°C/min - 150°C - 5°C/min - 250°C (15 min).

En el caso de usar los derivados de fenol el programa de temperatura se modifica ligeramente:

- Programa de temperatura: 70°C (4 min) - 25°C/min - 150°C - 5°C/min - 250°C (30 min).

Los cromatogramas típicos y los tiempos de retención (t_R) de estas reacciones son los siguientes:

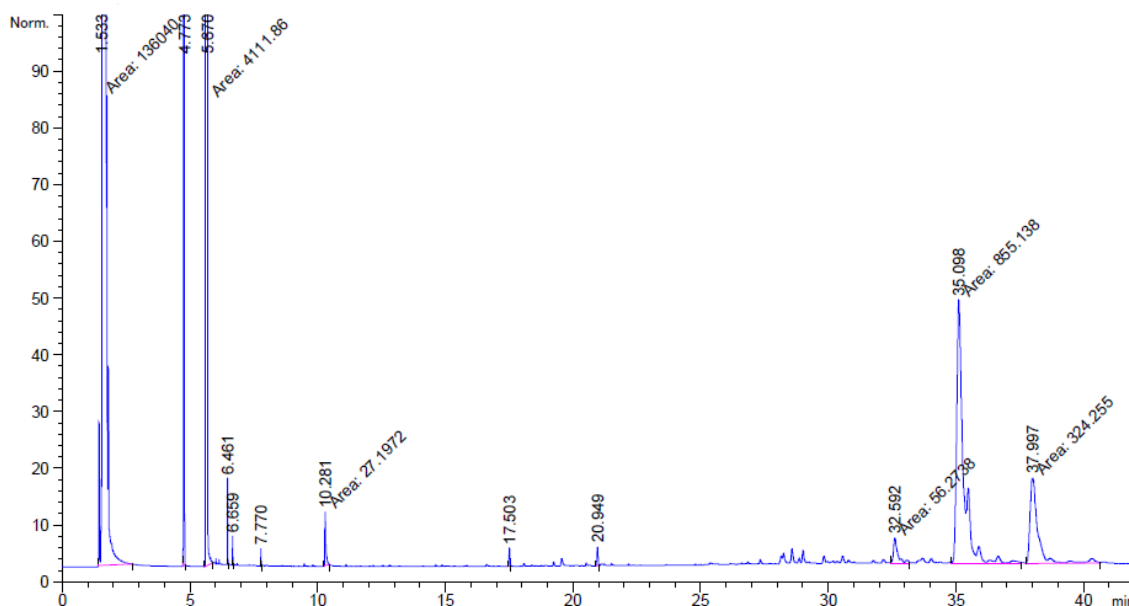
A) Cromatograma del crudo de la reacción entre oleato de metilo y fenol:

Oleato de metilo t_R = 20,9 minutos.

Fenoxiestearato de metilo t_R = 32,6 minutos.

9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo t_R = 35,1 minutos.

9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo t_R = 38,0 minutos.

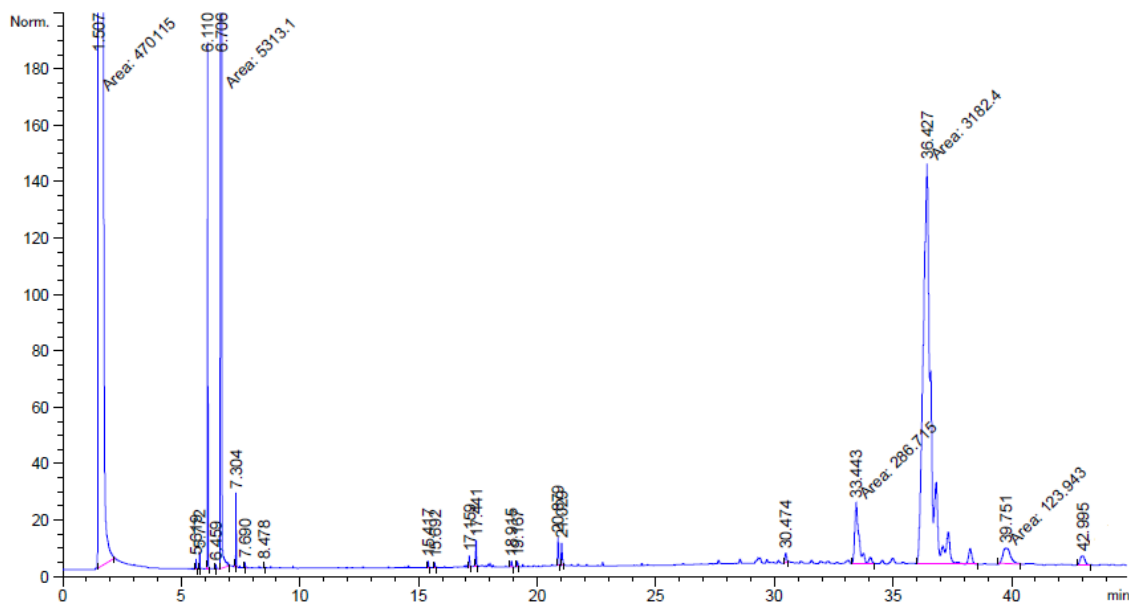


B) Cromatograma del crudo de la reacción entre oleato de metilo y 4-metilfenol:

Oleato de metilo t_R : 20,9 minutos.

4-metilfenoxiestearato de metilo t_R : 33,4 minutos.

9(10)-(2-hidroxi-5-metilfenil)estearato de metilo t_R : 36,4 minutos.



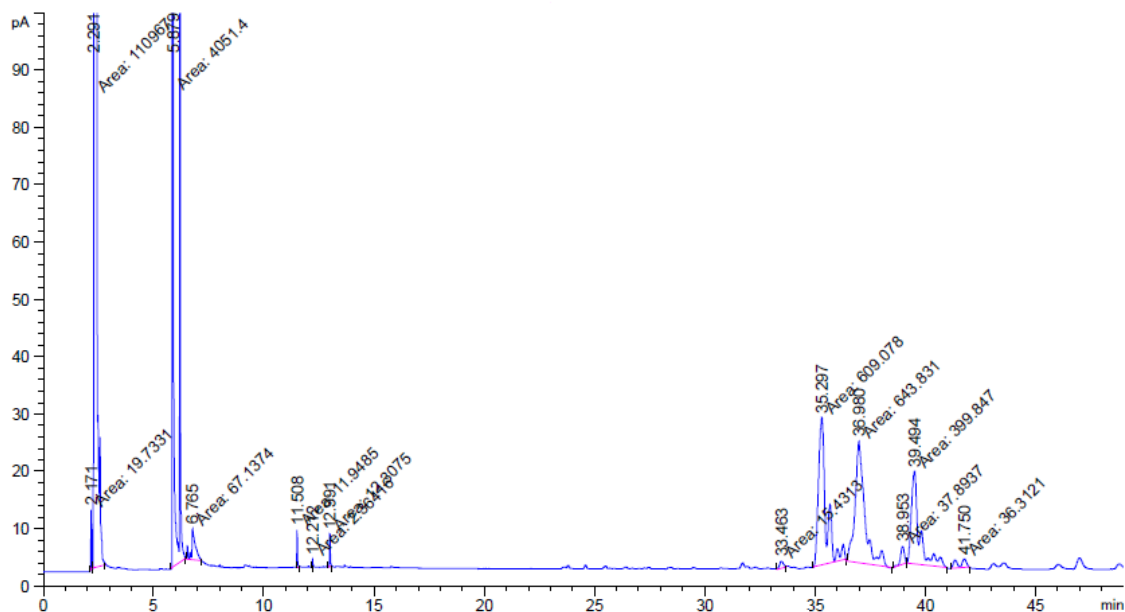
C) Cromatograma del crudo de la reacción entre oleato de metilo y 2-metoxifenol:

2-metoxifenoxiestearato de metilo t_R : 33,5 minutos.

Producto 1 t_R : 35,3 minutos.

Producto 2 t_R : 37,0 minutos.

Producto 3 t_R : 39,5 minutos.

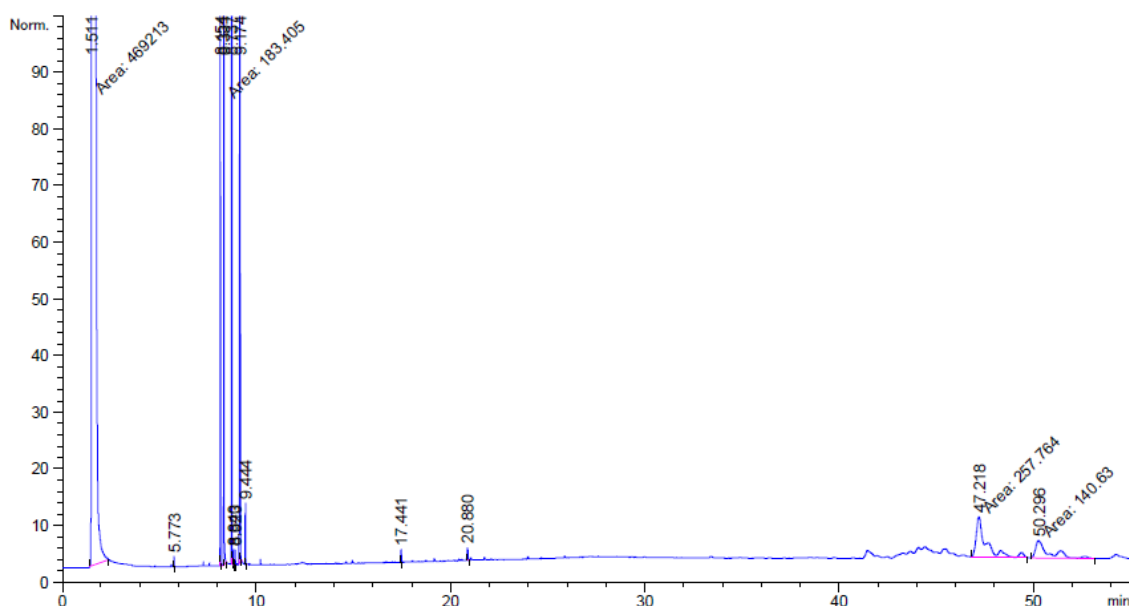


D) Cromatograma del crudo de la reacción entre oleato de metilo y 2,6-dimetoxifenol:

Oleato de metilo t_R : 20,9 minutos.

Producto 1 t_R : 47,2 minutos.

Producto 2 t_R : 50,3 minutos.



7.5. Caracterización de los productos de reacción de 9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo y de 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo

Se realizó la purificación del crudo de reacción mediante una cromatografía líquida a media presión con gel de sílice, utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (8:2), obteniéndose por separado los productos 9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo y 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo, ambos como aceites de color amarillento.

A) 9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo:

La fracción correspondiente al producto 9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo no se pudo caracterizar completamente debido a la mezcla de compuestos obtenida.

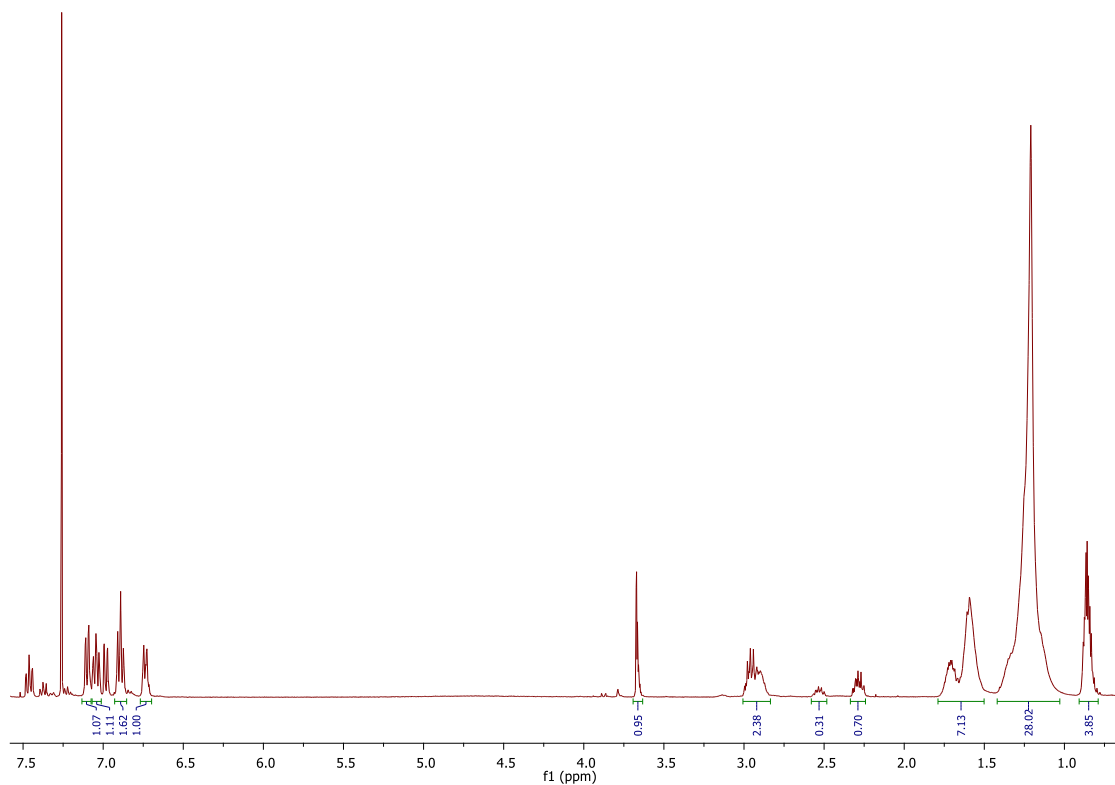


Figura 12: ^1H -RMN del producto 9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo y sus isómeros.

B) 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo:

La fracción del producto 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo fue caracterizada por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y HRMS (espectrometría de masas de alta resolución).

^1H -RMN (400 MHz, δ ppm, CDCl_3): 6,98 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 6,75 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 3,66 (m, 3H), 2,38 (m, 1H), 2,26 (m, 2H), 1,57-1,20 (m, 28H), 0,87 (m, 3H).

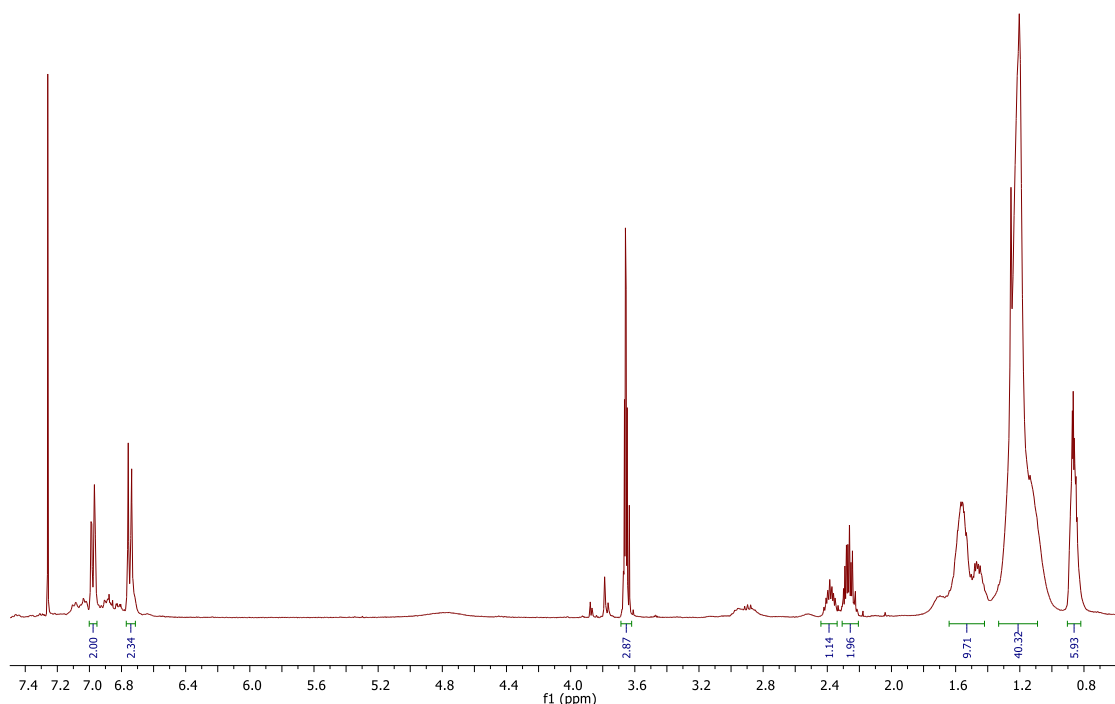


Figura 13: ^1H -RMN del producto 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo y sus isómeros.

^{13}C -RMN (100 MHz, δ ppm, CDCl_3): 174,5, 153,5, 138,6, 128,6, 115,0, 51,5, 45,2, 37,14, 37,05, 34,1, 31,92, 31,89, 29,8, 29,7, 29,61, 29,58, 29,33, 29,31, 29,1 27,6, 24,9, 22,7, 14,1.

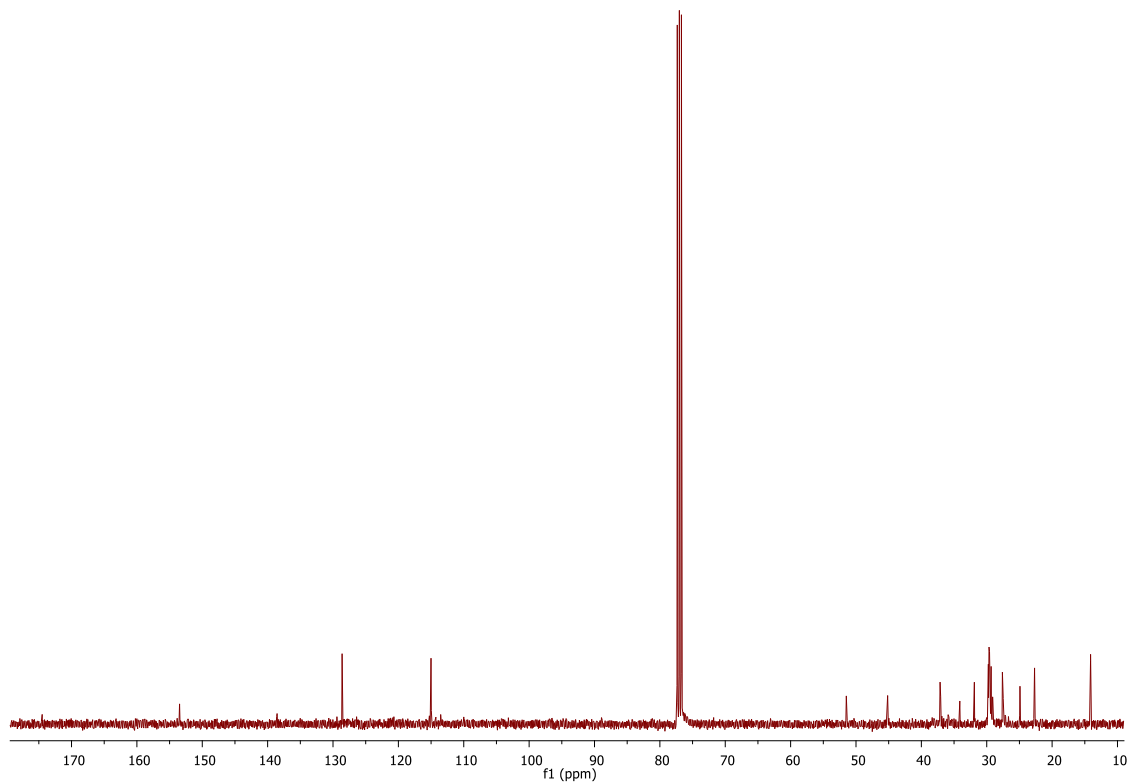


Figura 14: ^{13}C -RMN del producto 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo y sus isómeros.

HRMS(ESI+, CH_3OH): m/z 413,3015 ($\text{M}+\text{Na}$), calculada para $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_3 + \text{Na}$ 413,3026.