



Universidad
Zaragoza

**ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS
A DOBLES ENLACES DE ÉSTERES GRASOS USANDO
DISTINTOS SISTEMAS CATALÍTICOS:
OPTIMIZACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
PRODUCTOS**

Trabajo fin de grado

Autor

Ana Vera Felipe

Director

Clara Isabel Herrerías Larripa

Universidad de Zaragoza

Departamento de Química Orgánica

2016

Abreviaturas utilizadas

AFS	Mezcla Ácido (9 y 10)-formiloxiesteárico
A15	Amberlita-15
CG	Cromatografía de gases
CG-MS	Cromatógrafo de gases-Espectrómetro de masas
d	Doblete
δ	Desplazamiento químico
D50	Dowex 50W-X2
ESI	Ionización de electrospray
FAMES	Esteres metílicos de ácidos grasos
HR-MS	Espectrometría de masas de alta resolución
K10	Montmorillonita K10
m	Multiplete
MFS	Mezcla (9 y 10)-formiloxiestearato de metilo
m/z	Relación entre la masa y el número de carga
NR50	Nafión NR50
RMN	Resonancia magnética nuclear
t	Triplete

ÍNDICE

RESUMEN	3
ABSTRACT	4
1. INTRODUCCIÓN	5
2. ANTECEDENTES	6
3. OBJETIVOS	10
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	10
4.1. Catalizadores Heterogéneos	10
4.2. Reacción de formiloxilación del oleato de metilo	11
4.2.1. Reacción en fase homogénea	12
4.2.2. Caracterización de los productos de reacción	14
4.2.3. Reacción en fase heterogénea	17
4.3. Reacción de hidrolisis de la mezcla de compuestos MFS y AFS	23
5. PARTE EXPERIMENTAL	26
5.1. Catalizadores	26
5.2. Reacción de formiloxilación del oleato de metilo	26
5.2.1. Reacción en fase homogénea	27
5.2.2. Reacción en fase heterogénea	27
5.3. Reacción de hidrolisis de una mezcla de compuestos MFS Y AFS.	28
6. CONCLUSIONES	28
7. BIBLIOGRAFÍA	29
8. ANEXOS	30
8.1. Reacción de formiloxilación del oleato de metilo	30
8.1.1. Caracterización de la mezcla de productos 9-formiloxiestearato y 10- formiloxiestearato de metilo (MFS)	30
8.1.2. Caracterización de la mezcla de productos ácido 9-formiloxiestearico y 10-formiloxiestearico (AFS)	32
8.2. Reacción de hidrolisis de una mezcla de compuestos MFS Y AFS.	33
8.2.1. Caracterización del producto totalmente hidrolizado	33
8.3. Determinación de los resultados	35
8.3.1. Reacción de formiloxilación del oleato de metilo	35
8.3.2. Reacción de hidrólisis del producto	36

RESUMEN

El desarrollo de una química sostenible moderna puede ser un factor importante para resolver muchos de los problemas medioambientales a los que nos enfrentamos. Las materias grasas son en la actualidad una de las materias primas renovables de mayor importancia en la industria química. Es destacable la creciente atención que han recibido algunos de los derivados de esteres metílicos de ácidos grasos (FAMEs), en especial aquellos que poseen dobles enlaces en su estructura. Existe un gran número de reacciones posibles en dicha estructura, que dan lugar a intermedios o productos de gran interés industrial.

En este trabajo, se estudió la reacción de adición de ácido fórmico al doble enlace del oleato de metilo. En primer lugar, se empleó ácido sulfúrico como catalizador y posteriormente, se procedió al uso de catalizadores heterogéneos con grupos ácidos de distinta naturaleza como: A15, NR50, K10 Y D50. Se experimentó el efecto en la reacción al variar las cantidades de catalizador, los tiempos de reacción y la cantidad de ácido fórmico. El seguimiento de dicha reacción se realizó por cromatografía de gases. Los resultados obtenidos muestran una alta conversión del producto de partida y la obtención de dos productos distintos: 9-formiloxiestearato y 10-formiloxiestearato de metilo (MFS) y los ácidos 9-formiloxiesteárico y 10-formiloxiesteárico (AFS). La obtención de una mayor cantidad de un producto u otro varía en función de las condiciones de reacción. La purificación se realizó por columna cromatográfica y la caracterización mediante RMN y HR-MS. Finalmente se llevó a cabo la reacción de hidrólisis del crudo de reacción de ambos productos. En este caso, los resultados obtenidos muestran una mezcla de los hidroxiacidos sustituidos en las posiciones 9 y 10 con una conversión del 100%.

ABSTRACT

The development of a sustainable modern chemistry might be an important factor to solve most of the environmental problems to which we face. The fatty materials are currently one of the raw renewable materials with most importance in the chemical industry. It is outstanding, the growing attention that some of the fatty acids methyl esters (FAMES) have received, especially those that have double bonds in their structure. There are a great number of possible reactions in that structure that produce intervals or products with a great industrial interest.

In this essay, the reaction of addition of formic acid to the double bond of methyl oleate was studied. First, sulfuric acid was used as catalyst and after that, we proceeded to the use of heterogeneous catalyst with acids groups from a different nature such as: A15, NR50, K10 and D50. The effect in the reaction of the variation of quantities of catalyst, time of reaction and the quantity of formic acid were experimented. The monitoring of this reaction was made by the gas chromatography. The results obtained show a high conversion in the departure product and obtaining of two different products: 9 methyl formyloxystearate and 10 methyl formyloxystearate (MFS) and the acids 9 formyloxystearic and 10 formyloxystearic (AFS). Obtaining of a bigger quantity of a product or another varies in terms of the conditions of reaction. The purification was made by a chromatographic column and the characterization by means of NMR and HR-MS. Eventually, it was carried the reaction of hydrolysis of the crude of the reaction of both products. In that case the obtained results show a mixture of the hydroxyacids substituted in the 9 and 10 positions with a conversion of the 100%

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo sostenible es uno de los mayores retos del siglo XXI. En este sentido, el desarrollo de una química sostenible moderna puede ser un factor importante para el descubrimiento de nuevas tecnologías y procesos más eficientes capaces de resolver muchos de los problemas medioambientales a los que nos enfrentamos. Minimizar el uso de los recursos agotables en favor del uso de materias primas renovables, la reducción de residuos y el uso de reactivos menos perjudiciales con el medio ambiente son algunas de las cuestiones que los químicos debemos abordar actualmente.¹

Las grasas y aceites tanto de origen animal como vegetal constituyen la mayor proporción del consumo actual de las materias primas renovables en la industria química, ya que se utilizan para la producción de multitud de productos respetuosos con el medio ambiente², tales como lubricantes, combustibles, surfactantes y monómeros en la producción de polímeros para aplicaciones especiales y/o biodegradables.

Los ácidos grasos más importantes para transformaciones químicas son: el ácido oleico procedente del aceite de girasol y del aceite de oliva, el ácido linoleico a partir de soja, el ácido linolénico obtenido de semillas de lino, el ácido erúcico de semillas de colza y el ácido ricinoleico del aceite de ricino^{3,4}. Dicha importancia se debe a que se pueden obtener fácilmente de los aceites vegetales y a la variedad de moléculas que pueden sintetizar.

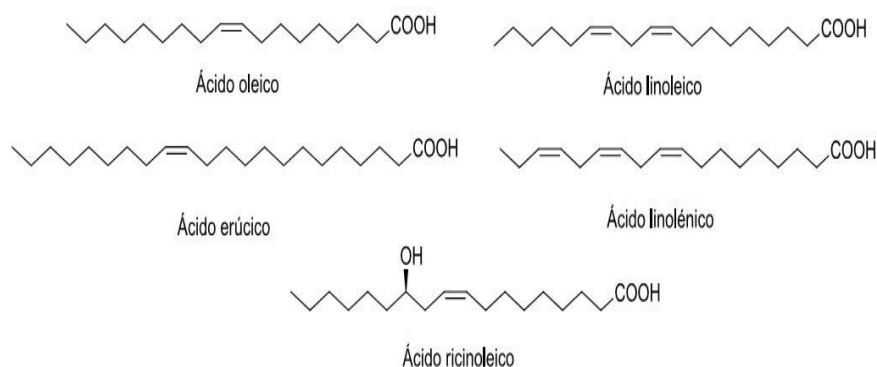


Figura 1. Ácidos grasos más relevantes en la industria oleoquímica

Los derivados de esteres metílicos de ácidos grasos (FAMES), en especial aquellos que poseen dobles enlaces en su estructura, han recibido una atención creciente en los últimos años ya que se utilizan para la producción de multitud de productos respetuosos con el medio ambiente. La introducción selectiva de nuevos grupos funcionales en su estructura, proporciona nuevos materiales que pueden reemplazar a los compuestos derivados del petróleo, servir como productos intermedios valiosos, o ser utilizados directamente.⁵

¹ P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 94.

² U. Bierman, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3854.

³ J.O. Metzger, U. Bornscheuer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *71*, 13.

⁴ M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1788.

⁵ P.J. Deuss, K. J. G. de Vries Barta, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1174

Existe un gran número de reacciones que pueden ocurrir en el doble enlace de los ácidos o esteres grasos.⁶

Son destacables los diferentes enfoques para la hidrogenación catalítica de los dobles enlaces de los FAMES, para mejorar la estabilidad oxidativa del biodiesel tras la exposición al calor, la luz y el oxígeno.^{7,8}

Por otra parte, la oxidación de FAMES, bajo condiciones selectivas, proporciona una clase de productos oleoquímicos que juegan un papel clave como intermedios en la producción de una amplia gama de importantes productos industriales, tales como lubricantes, combustibles, surfactantes y monómeros en la producción de polímeros para aplicaciones especiales y/o biodegradables^{9,10}. Algunos ejemplos de dichas reacciones pueden ser: dihidroxilaciones con agua oxigenada para dar lugar a dioles, reacciones de ozonólisis para obtener un diácido¹¹ y un ácido, la epoxidación con agua oxigenada permiten obtener epóxidos¹² y éstos pueden dar lugar a polioles.

Por otro lado, la formiloxilación de ácidos grasos insaturados¹³ es una reacción de gran interés, ya que los ésteres grasos formiloxilados pueden ser útiles como plastificantes, y su posterior hidrólisis permite obtener el monohidroxiácido que podría utilizarse como monómero en la producción de polímeros.

2. ANTECEDENTES

Los aceites y grasas, como ya se ha mencionado, están entre las materias primas renovables más importantes para la industria química. Antiguamente, la industria oleoquímica se centraba especialmente en la función carboxilo de ácidos grasos¹⁴ pero, más recientemente, los métodos sintéticos modernos han sido ampliamente aplicados a compuestos grasos para la funcionalización selectiva de la cadena alquílica, incluyendo adiciones electrofílicas, nucleofílicas, de radicales o reacciones pericíclicas en el doble enlace C=C, como, por ejemplo, el ácido oleico como prototipo de fácil acceso¹⁵. Los ácidos grasos insaturados pueden conducir a un gran número de compuestos grasos novedosos de los cuales se espera que tengan propiedades interesantes.

La preparación de ácidos grasos funcionalizados con grupos hidroxilos en la cadena alquílica se ha logrado a través de distintos mecanismos. En 1939, Deatherage y Mattill¹⁶ diseñaron un equipo para estudiar la autooxidación de compuestos como el ácido oleico y el oleato de

⁶ C. V. Stevens, R. G. Verhé, Ed.; Wiley, Chichester, *Renewable Bioresources. Scope and Modification for Non-Food Applications*, **2004**.

⁷ I.V. Deliy, I.I. Simakova, N. Ravasio, R. Psaro, *App. Catal.* **2009**, *357*, 170.

⁸ C. E. Papadopoulos, A. Lazaridou, A. Koutsoumba, N. Kokkinos, A. Christoforidis, N. Nikolaou, *Bioresour. Tech.* **2010**, *101*, 1812.

⁹ A. Kockritz, A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Techn.* **2008**, *110*, 812.

¹⁰ F.D. Gunstone, F.B. Padley, in: F.D. Gunstone (Ed.), *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker, New York, **1997**, p.p.759.

¹¹ O. Vesna, M. Sax, M. Kalberer, A. Gaschen, M. Ammann, *Atmosph. Environ.* **2009**, *43*, 3662.

¹² V.V. Goud, A.V. Patwardhan, N.C. Pradhan, *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1365–1371.

¹³ J.J. Rochett, *Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3191.

¹⁴ R.A. Reck, in R.W. Johnson and E. Fritz (Editors), *Fatty Acids in Industry*, Marcel Dekker, New York, Basel, **1989**, pp. 177–199.

¹⁵ A. F. Aguilera, P. Tolvanen, K. Eränen, S. Leveueur, T. Salmi, *Chem. Enginee. And Proc.* **2016**, *102*, 70

¹⁶ F.E. Deatherage, H.A. Mattill, *Ind. Eng. Chem.* **1939**, *31*, 1425.

metilo, analizando la cantidad de O₂ consumido y los residuos de reacción. En primer lugar, se observó la formación del grupo epóxido. Seguidamente, por adición de un ácido carboxílico (ácido acético) se abría el anillo oxirano, con la intención de, posteriormente, saponificar el éster resultante para dar lugar al ácido dihidroxiesteárico. (Figura 2)

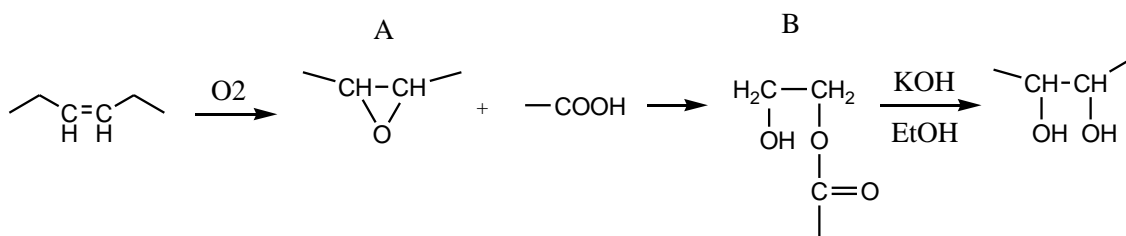


Figura 2. Reacción de autooxidación del oleato de metilo y ácido oleico.

Se observó que el compuesto A (figura 2) se obtenía con el oleato de metilo pero no con el ácido oleico. Sin embargo, se encontraron grandes cantidades del compuesto B (figura 2) en el caso del ácido oleico pero no con el oleato de metilo. A pesar de esto, en ambos casos se obtuvo el producto ácido dihidroxiesteárico.

En 1945, Swern y colaboradores¹⁷, realizaron la dihidroxilación de ácido oleico utilizando como agente oxidante ácido perfórmico, formado *in situ* a partir de peróxido de hidrogeno y ácido fórmico. Tras la posterior saponificación, acidificación y cristalización se alcanzó un rendimiento del 90%. Además, se estudió el efecto que tendría el uso de ácido acético y de cantidades catalíticas de ácido sulfúrico en lugar de ácido fórmico, obteniendo el mismo resultado pero con menor rendimiento.

En 1954, Knight y colaboradores¹⁸, llevaron a cabo la autooxidación de oleato de metilo en solución de ácido acético a 25-30 °C, 65 °C, y 115-120 °C con sales de cobalto como catalizador. Se observó que el mejor rendimiento para el ácido 9,10- dihidroxiesteárico (17%) se daba a una temperatura de 65 °C y con un tiempo de reacción de 32h, obteniendo también un rendimiento de los productos de ruptura de enlace 64-68%, lo que explicaba aproximadamente el 80 % de los materiales de partida. (Figura 3)

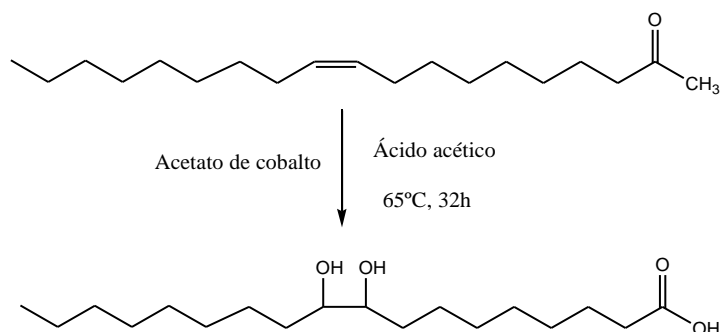


Figura 3. Reacción de autooxidación del oleato de metilo

¹⁷ D. Swern, G. N. Billen, T. W. Findley, J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1786

¹⁸ H.B. Knight, E.F. Jordan, R.E. Koos, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, *31*, 93.

Además, Knight y colaboradores¹⁹ también llevaron a cabo la hidroxilación de compuestos de cadena larga insaturados por adición de ácido fórmico seguida de la hidrólisis de los esteres intermedios formados, utilizando para ello, diferentes tipos de catalizadores como: ácido perclórico, sulfúrico y complejos de trifluoruro de boro-ácido acético. Se observó que utilizando ácido fórmico anhidro los mejores resultados fueron con el ácido perclórico (al 70%) con un rendimiento del 78%, utilizando aproximadamente 1% en peso de catalizador a reflujo durante 15 minutos. Sin embargo, utilizando ácido fórmico al 90%, el catalizador más efectivo fue el ácido sulfúrico (al 100%) con un rendimiento del 70% a reflujo durante 1h de reacción (Figura 4). Además, empleando ácido acético en lugar de ácido fórmico obtuvieron rendimientos más bajos.

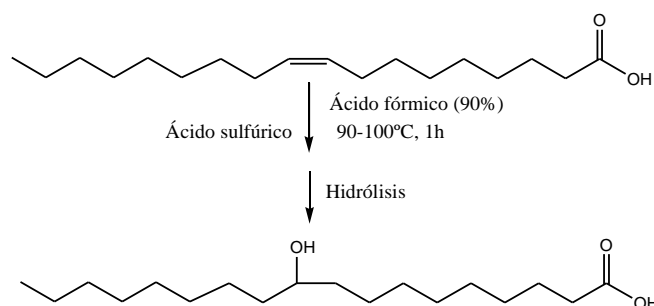


Figura 4. Reacción de monohidroxilación de ácido oleico

En 1956, Rockett llevó a cabo la adición de ácido fórmico al ácido oleico catalizado con ácido perclórico, hidrolizando la mezcla obtenida, dando lugar a una mezcla de ácidos monohidroxiesteáricos. Para determinar la posición sobre la cadena carbonada en la cual el grupo formoxilo se unía, la mezcla de hidroxiácidos se sometió a una serie de reacciones, observando que se obtenía una mezcla de ácidos dicarboxílico que tras separación cromatográfica conseguían una mezcla equimolar de ácido azelaico y sebáico. Concluyendo así que la adición de ácido fórmico se llevaba a cabo igualmente en las posiciones 9 y 10²⁰. (Figura 5)

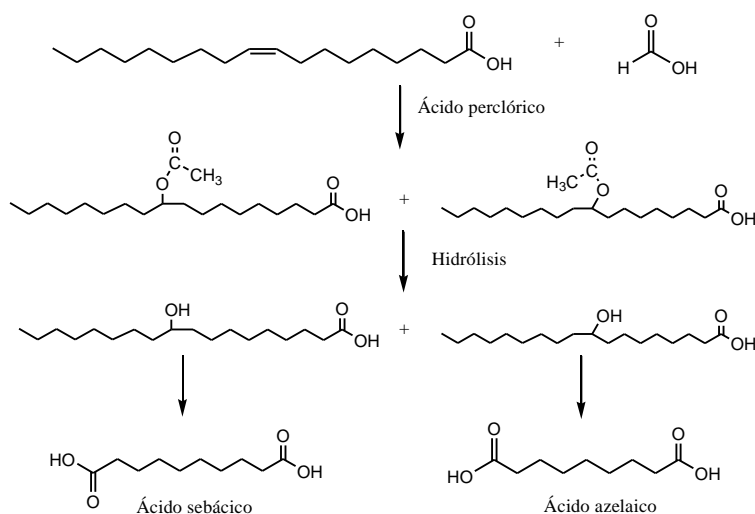


Figura 5. Reacción equimolar de la formiloxilación sobre el ácido oleico.

¹⁹ H.B. Knight, R.E. Koos, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, 31, 1.

²⁰ J.Rockett, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, 78, 3191.

Posteriormente, Munns y colaboradores²¹, llevaron a cabo la preparación de ácidos hidroxiesteáricos a partir de aceite rojo (ácido oleico comercial) en solución de ácido acético empleando como catalizadores ácido perclórico o sulfúrico. El rendimiento obtenido en ambos casos se encontraba entre el 60-70% con una concentración de catalizador del 1% en peso a 70°C durante 70 horas.

En 1967, Black y Beal²² llevaron a cabo la reacción de oleato de metilo con ácido acético (1:50) en presencia de una resina de intercambio catiónico entrecruzada (Amberlyst 15) (70% molar) a reflujo durante 8 horas obteniendo metil acetoxiestearato con un rendimiento de 45%. Además realizaron ensayos con otros ácidos carboxílicos bajo las mismas condiciones que con ácido acético, sin embargo los rendimientos fueron menores. Según estos resultados, los autores concluyeron que la resina no catalizaba la reacción entre el ácido fórmico y el oleato de metilo, sin embargo, en este trabajo se busca demostrar que la resina Amberlyst 15 es capaz de catalizar esta reacción. (Figura 6)

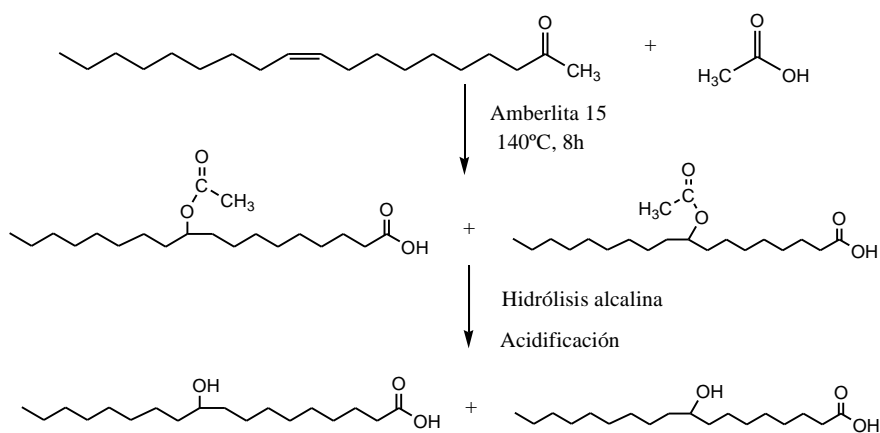


Figura 6. Reacción de acetoxilación e hidrólisis del oleato de metilo

En conclusión, varios estudios han mostrado que los ácidos grasos insaturados pueden ser formoxilados o acetoxilados por adición de ácido fórmico o ácido acético al doble enlace en presencia de un catalizador ácido ya sea un ácido mineral o un sólido ácido de tipo resina arilsulfónica.

Parte del interés de esta reacción se debe a que el producto funcionalizado puede hidrolizarse dando lugar a potenciales monómeros en procesos de polimerización para la obtención de materiales con nuevas propiedades.

Un trabajo previo en el grupo de investigación indicó que la adición de ácido fórmico sobre los dobles enlaces del oleato de metilo conducía a mejores resultados que los obtenidos en la adición de ácido acético, por lo cual se decidió llevar a cabo este estudio de adición de ácido fórmico sobre oleato de metilo como reacción test y así optimizar tanto las condiciones de reacción como los tipos de catalizadores que se pueden usar, así como las caracterización de los productos obtenidos.

²¹ W.O. Munn, S. Kairys, D.A. Manion, E.M. Meade, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, *40*, 22.

²² L.T. Black, R.E. Beal, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 310.

3. OBJETIVOS

Se plantearon los siguientes objetivos para este trabajo de fin de grado:

- Optimización de las condiciones de la reacción de formiloxilación de oleato de metilo usando ácido sulfúrico como catalizador homogéneo y caracterización completa de los productos de la reacción.
- Estudio de la reacción de formiloxilación de oleato de metilo con distintos sólidos ácidos como catalizadores heterogéneos.
- Hidrolisis de los productos de la reacción de formiloxilación y caracterización del hidroxácido resultante.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Catalizadores Heterogéneos

Los sólidos empleados como catalizadores en este trabajo son comerciales y se han usado sin ningún tratamiento previo, salvo su secado para quitar las trazas de humedad.

Sabemos que la eficacia de los catalizadores heterogéneos no solo depende de la naturaleza del sitio activo de los mismos, sino también de sus propiedades estructurales, las cuales condicionan la accesibilidad de los sitios para los reactivos. Por ello se decidieron emplear catalizadores de distinta naturaleza (Figura 7). Por un lado están la Amberlita 15 (A15) y la Dowex 50W-X2 (D50) que son resinas de la misma naturaleza ya que son un copolímero sulfonado de estireno y divinilbenceno. La diferencia entre ambas está en el grado de entrecruzamiento, mientras que la A15 posee un grado de entrecruzamiento del 20% de divinilbenceno, la D50 únicamente tiene uno del 2%.^{23,24} Esta distinción les proporciona una estructura distinta. Por un lado, la A15 forma un polímero macroreticular, con porosidad permanente, mientras que la D50 tiene una capacidad de hinchamiento (“swelling”) que depende de la naturaleza del disolvente o mezcla de reacción. Otro catalizador utilizado es el Nafión NR50 (NR50), que es considerado un catalizador superácido ya que contiene grupos sulfónicos unidos a cadenas perfluoradas. Por último, se ha empleado la montmorillonita K10 (K10) que es una arcilla producida a partir de montmorillonitas naturales. La estructura de la K10 es laminar de tipo 2:1, es decir, cada lámina consiste en una doble capa tetraédrica de silice y entre ellas se dispone una capa octaédrica de aluminosilicato. La K10 es una arcilla que está, parcialmente deslaminada y desestructurada por tratamiento ácido, lo que aumenta su superficie específica hasta 250 m²/g.²⁵

En cuanto a la funcionalización de cada uno de los sólidos mencionados el que mayor cantidad de sitios ácidos posee por gramo es la Amberlita-15 con 4,6 mmol H⁺/g seco, seguida de la Dowex con un 4,46 mmol H⁺/g seco. En cuanto a los otros sólidos ácidos, tanto el nafión NR50 como la montmorillonita K10 están mucho menos funcionalizados, 0,89 y 0,59 mmol H⁺ /g

²³ H. Schuster, L. A. Rios, P.P. Weckes, W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 348, 266.

²⁴ R. Wesley, *J. Catal.* **1974**, 34, 288.

²⁵ N. Kaur, D. Kishore, *J. Chem. Pharma. Re.*; **2012**, 4, 991

seco respectivamente, lo que implica usar mayor cantidad de estos últimos sólidos respecto de los anteriores si se quiere utilizar el mismo % (mol) de catalizador en una reacción.

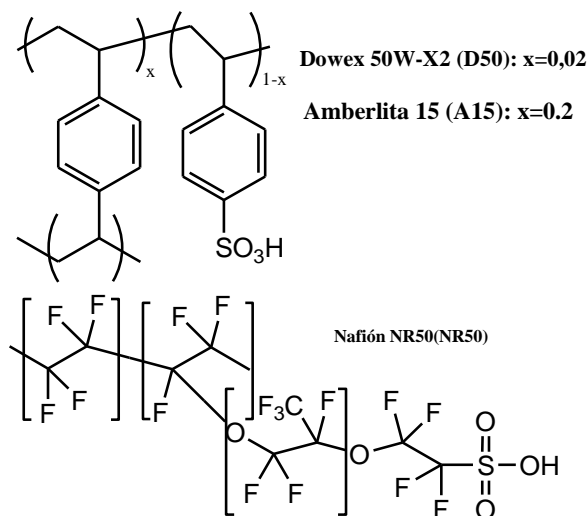


Figura 7. Estructura de algunos de los sólidos ácidos usados en este trabajo.

4.2. Reacción de formiloxilación del oleato de metilo

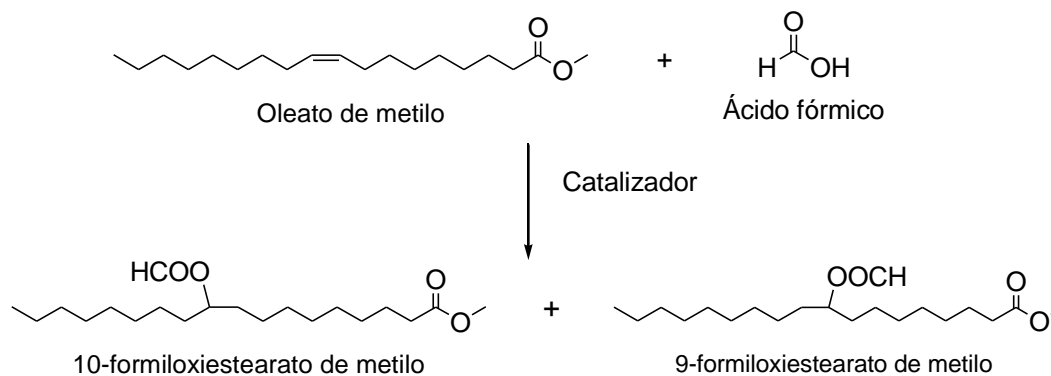


Figura 8. Esquema general de la adición de ácido fórmico al oleato de metilo.

Como se ha comentado en párrafos previos nuestro interés final en este trabajo es la obtención del correspondiente hidroxiéster proveniente del oleato de metilo, molécula de interés por su posible uso como monómero en reacciones de polimerización u otras aplicaciones. Al final esta molécula se podría considerar proveniente de una reacción de hidroxilación sobre el doble enlace del oleato de metilo, pero debido a que la reacción de hidroxilación es muy difícil realizarse de forma directa con agua, hemos seleccionado un procedimiento alternativo en dos pasos que implicarían primero, hacer reaccionar el ácido graso insaturado y un ácido carboxílico mediante el uso de un catalizadores ácido, y seguidamente realizar una hidrólisis del compuesto resultante para obtener el hidroxiácido. En nuestro caso concreto se hará reaccionar oleato de metilo, un éster del ácido graso de 18

átomos de carbono con un doble enlace *cis* entre los carbonos 9 y 10, con ácido fórmico, dando lugar a 9-formiloxiestearato y 10-formiloxiestearato de metilo (Figura 8).

4.2.1. Reacción en fase homogénea

Antes de llevar a cabo nuestro estudio con los distintos tipos de catalizadores heterogéneos se decidió realizar también la reacción en fase homogénea para poder desarrollar un método para la determinación de los resultados y caracterizar los posibles productos de reacción. Para realizar estos primeros ensayos se eligió el ácido sulfúrico como catalizador puesto que es necesario el uso de ácidos fuertes para promover esta reacción.

La reacción se monitorizó mediante cromatografía de gases, analizando las áreas de cada uno de los compuestos obtenidos. También se utilizaron las técnicas de RMN y de CG-MS para averiguar la identidad de cada compuesto y realizar su asignación en el cromatograma de gases (Figura 9). En las condiciones de reacción utilizadas se obtuvieron los siguientes compuestos: por un lado la mezcla deseada de **9-formiloxiestearato y 10-formiloxiestearato de metilo (MFS)**, indistinguibles cromatográficamente y espectroscópicamente, también se obtuvo la mezcla de los **ácidos 9-formiloxiesteárico y 10-formiloxiesteárico (AFS)** (Figura 10) provenientes de la hidrólisis parcial de los MFS dónde sólo se habían hidrolizado los ésteres metílicos y no los grupos formiloxi, también se obtenía ácido oleico proveniente de la hidrólisis del oleato de metilo, y finalmente también se detectaron la presencia de pequeñas cantidades de **elaídato de metilo** (isómero *trans* del oleato de metilo) y de **ácido elaídico** (isómero *trans* del ácido oleico). Los dos últimos compuestos provienen probablemente de una isomerización del doble enlace del oleato de metilo al ser una reacción que transcurre a través de carbocationes. Para facilitar los cálculos, las áreas de estos compuestos minoritarios (elaídato de metilo y ácido elaídico) obtenidas en los cromatogramas se sumaron con las de su correspondiente isómero, es decir, las del oleato de metilo y ácido oleico respectivamente.

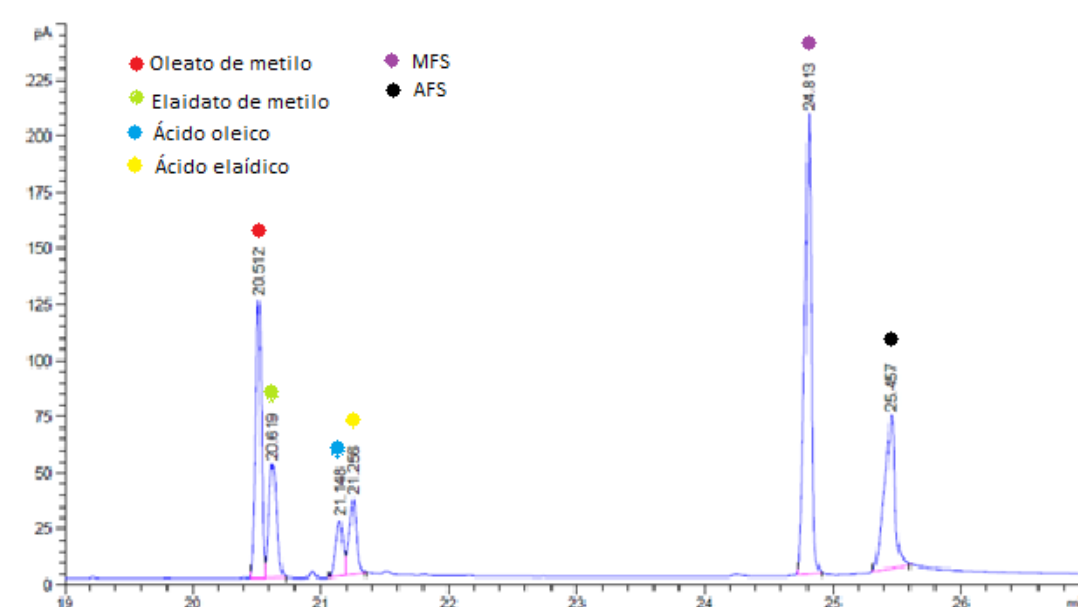


Figura 9. Asignación de los picos del cromatograma de gases.

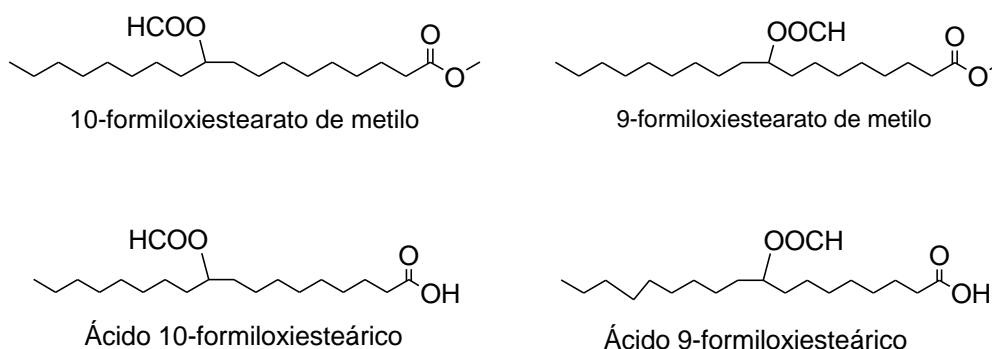


Figura 10. Productos de la reacción de formiloxilación

Los resultados obtenidos al llevar a cabo la reacción de formiloxilación de oleato de metilo con H₂SO₄ como catalizador se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados de la reacción de formiloxilación con H₂SO₄^a

Entrada	Oleato:HCOOH	%(mmol) Cat.	t(h)	(%) Conv.	%Ac.oleico	%MFS	%AFS
1	1:15	15	0,5	84	9	60	15
2			1,5	98	25	8	65
3			2,5	99	29	4	66
4	1:15	10	0,5	86	8	57	20
5			1,5	97	16	12	70
6			2,5	98	27	6	65
7	1:15	5	0,5	81	2	76	4
8			1,5	89	7	56	26
9			2,5	92	13	36	42
10	1:25	15	0,5	86	3	71	12
11			1,5	95	13	21	62

Reactivos y condiciones: Oleato de metilo (2mmol), HCOOH (98%), H₂SO₄, reflujo(100°C)

En primer lugar se realizó la reacción con una relación molar oleato de metilo/ácido fórmico de 1:15 y un 15% de catalizador (Entradas 1-3). Se observa que conforme transcurre el tiempo aumenta la conversión del oleato a casi un 100%. En 1,5h la reacción alcanza prácticamente su máxima conversión de oleato, sin embargo se observa que con el aumento del tiempo el % de los distintos compuestos va cambiando, obteniéndose más ácido oleico y AFS provenientes de las hidrólisis del oleato de metilo y del producto MFS, respectivamente. Hay que indicar, que nuestro objetivo final es la obtención del hidroxácido correspondiente, para lo cual hay que realizar una hidrólisis del crudo de la reacción de formiloxilación, por lo que la obtención del compuesto MFS o del AFS nos sirve de igual forma ya que conducirían al mismo compuesto al hidrolizarlos totalmente.

En vista de estos buenos resultados iniciales se decidió llevar a cabo una optimización de las condiciones de reacción variando en un primer momento el % de catalizador. Se probó

primero con un 10%, obteniéndose prácticamente la misma conversión de oleato de metilo y las mismas proporciones entre los distintos productos (entradas 4-6). Se decidió bajar ahora hasta un 5% de H₂SO₄ (entradas 7-9), dando lugar a conversiones de oleato de metilo ligeramente inferiores a los casos anteriores. Sin embargo, si se presta atención a los porcentajes de los productos obtenidos en este caso, se ve que al haber reducido la cantidad de catalizador al 5% también disminuye bastante el % correspondiente a los productos hidrólizados, y además, la suma de los % de los compuestos MFS y AFS es ligeramente mayor que cuando se usaban % de catalizador mayores.

También se llevó a cabo la reacción de formiloxilación de oleato de metilo usando un 15% de catalizador y aumentando la cantidad de HCOOH usado para ver si había algún cambio en los resultados de la reacción (entradas 9-11). Al comparar los resultados con los obtenidos en las entradas 1-3, se ve que la conversión del oleato de metilo es prácticamente la misma en los dos casos y aunque se reduce el % de ácido oleico dando más cantidad de los productos deseados (MFS y AFS), los números coinciden con los que ya se obtuvieron al usar una relación de oleato/fórmico=1/15 y un 10% de catalizador (entrada 5), por lo que no hay ninguna mejora adicional.

Por todo esto, se concluye que las mejores condiciones para esta reacción son usar una relación oleato:HCOOH=1:15 y un 5% de H₂SO₄.

4.2.2. Caracterización de los productos de reacción.

Una vez realizadas las primeras reacciones se procedió a la purificación y caracterización de los productos de la reacción que nos interesaban, es decir, de las mezclas de MFS y AFS. Los productos de la reacción se pudieron purificar mediante cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo 9:1 para la purificación de los MFS y de 8:2 para la purificación de los AFS. La caracterización de los mismos se realizó mediante la técnica RMN y espectrometría de masas de alta resolución (HR-MS).

En el espectro del producto formoxilado (MFS), no se observan las señales correspondientes al dobles enlaces del oleato de metilo que salen alrededor de 5,5 ppm, indicando su desaparición,. Además, se destaca la aparición de un multiplete a 4,96 ppm (1H) y de un singlete a 8,04 ppm (1H), que se asignan respectivamente al hidrógeno en posición α del grupo formiloxi y al hidrógeno del propio grupo formiloxi (H-COO-) (figura 11). La asignación del resto de señales más características de este compuesto se muestran por colores sobre el espectro.

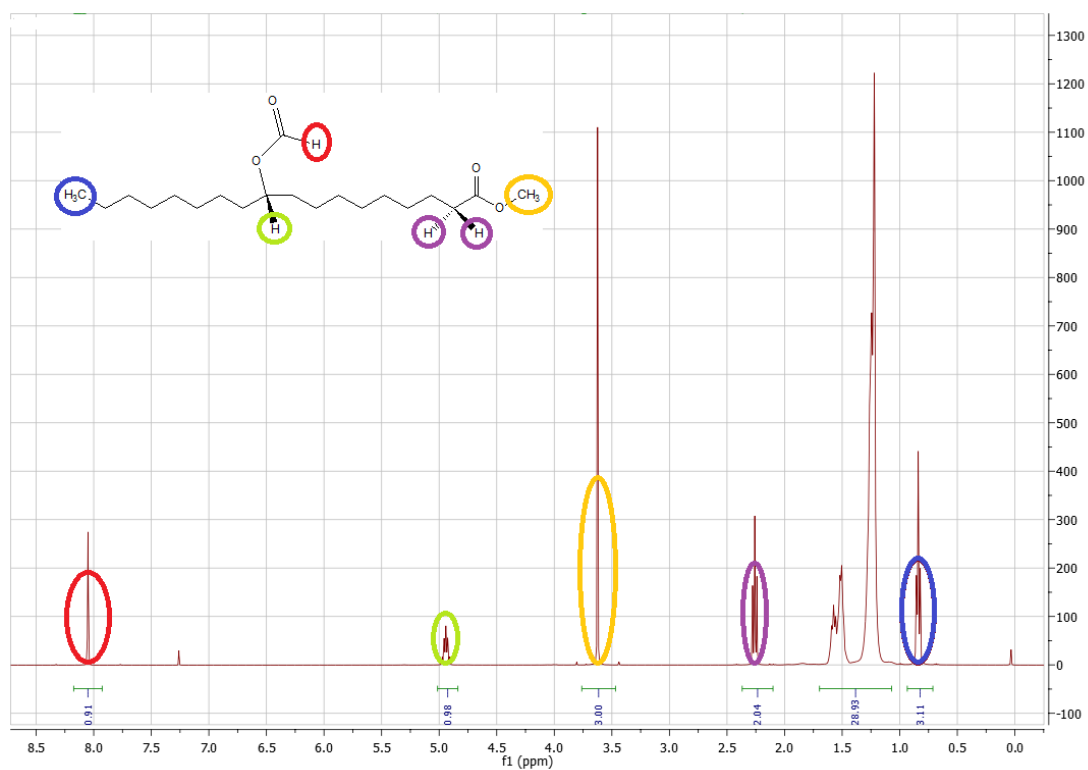


Figura 11. Espectro de ¹H-RMN del producto formoxilado (MFS).

En cuanto al espectro del ¹³C-RMN (figura 12) vemos las dos señales más desplazadas, a 160 y 175 ppm, correspondientes a los dos carbonilos de los grupos éster. En torno a 75 ppm aparece la señal del carbono al que está unido el grupo formiloxi y destacar también la señal a 50 ppm correspondiente al CH₃ del éster metílico.

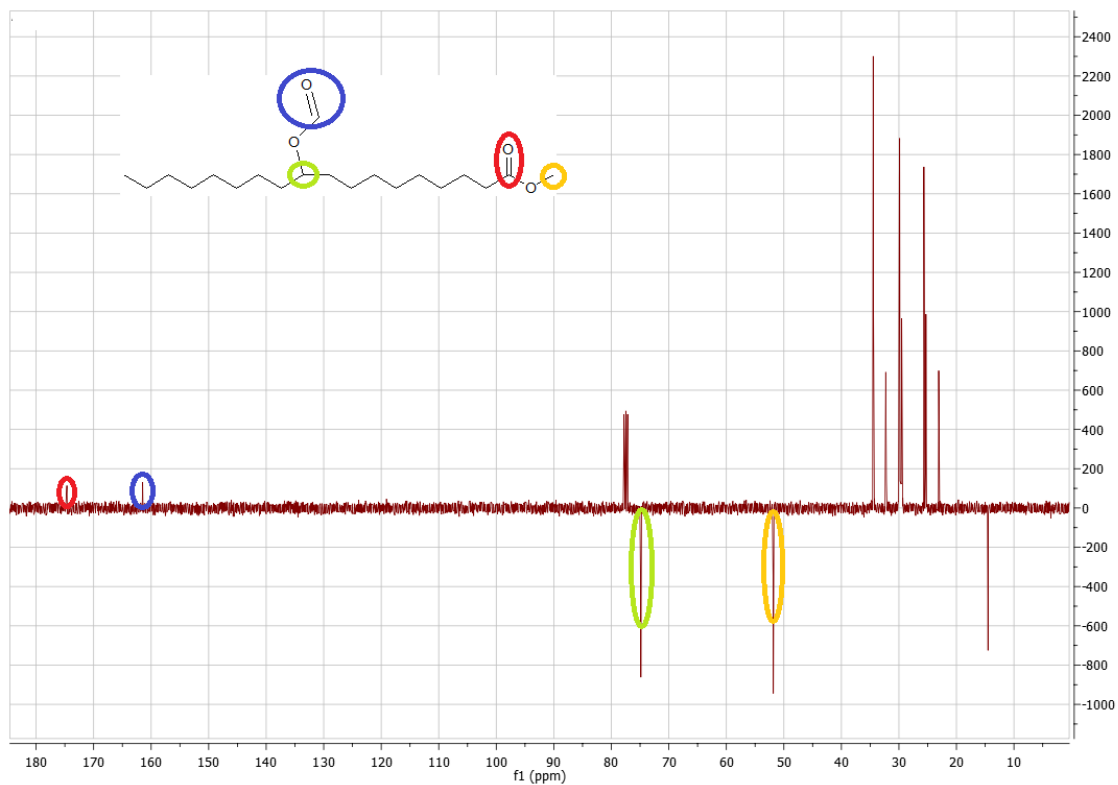


Figura 12. Espectro de ^{13}C -RMN de la mezcla de productos formiloxilados MFS.

En cuanto a la caracterización por RMN de los compuestos AFS se muestran los espectros en las figuras 13 y 14. En primer lugar, tal y como podemos ver en la figura 13, aunque no se observa la señal de protón móvil del ácido carboxílico que debería aparecer a 11-12 ppm, la señal de singlete que integra por 3 y que aparecía a 3,57 ppm ya no aparece, ya que corresponde al metilo del grupo éster que se ha hidrolizado. Con respecto a las demás señales, vemos que coinciden con las obtenidas en el espectro de la figura 11 para la mezcla de MFS.

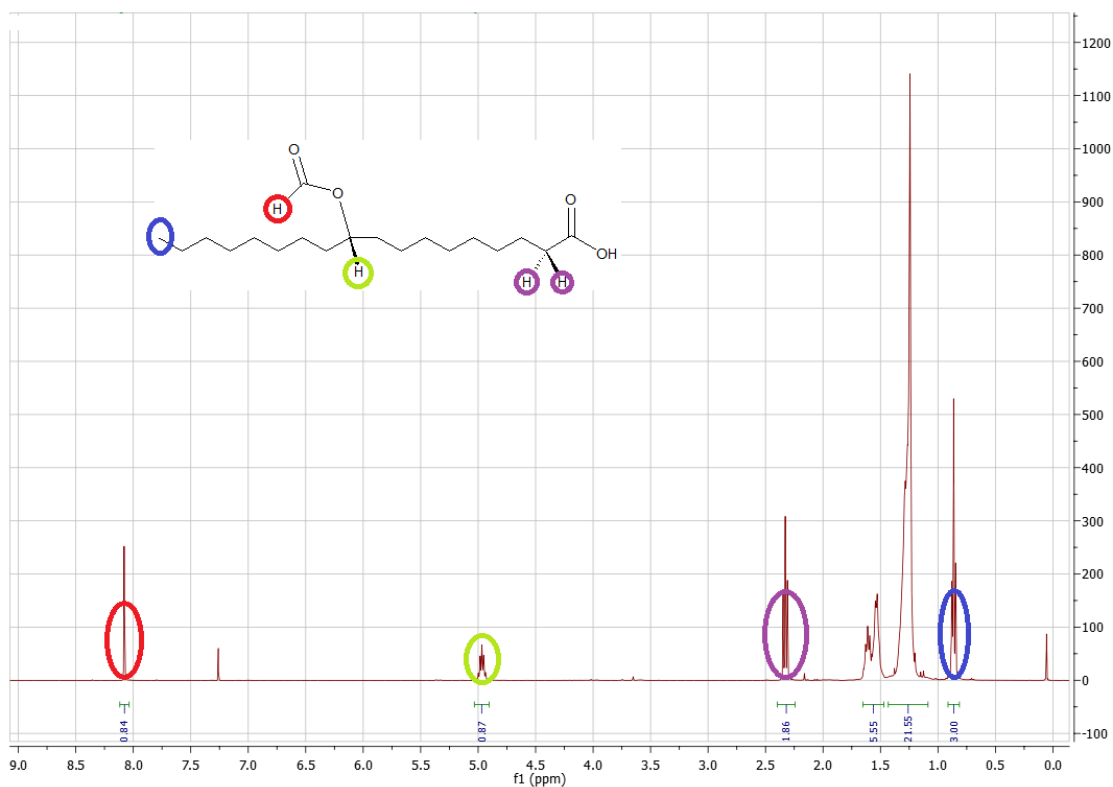


Figura 13. Espectro de ^1H -RMN de los productos formiloxilados parcialmente hidrolizados (AFS).

En cuanto al espectro ^{13}C -RMN, vemos que también ha desaparecido la señal en torno a 50 ppm, correspondiente al CH_3 del éster (figura 14). Además una de las señales de los grupos carbonilo sale un poco más desplazada, a 180 ppm, que correspondería a la del ácido carboxílico.

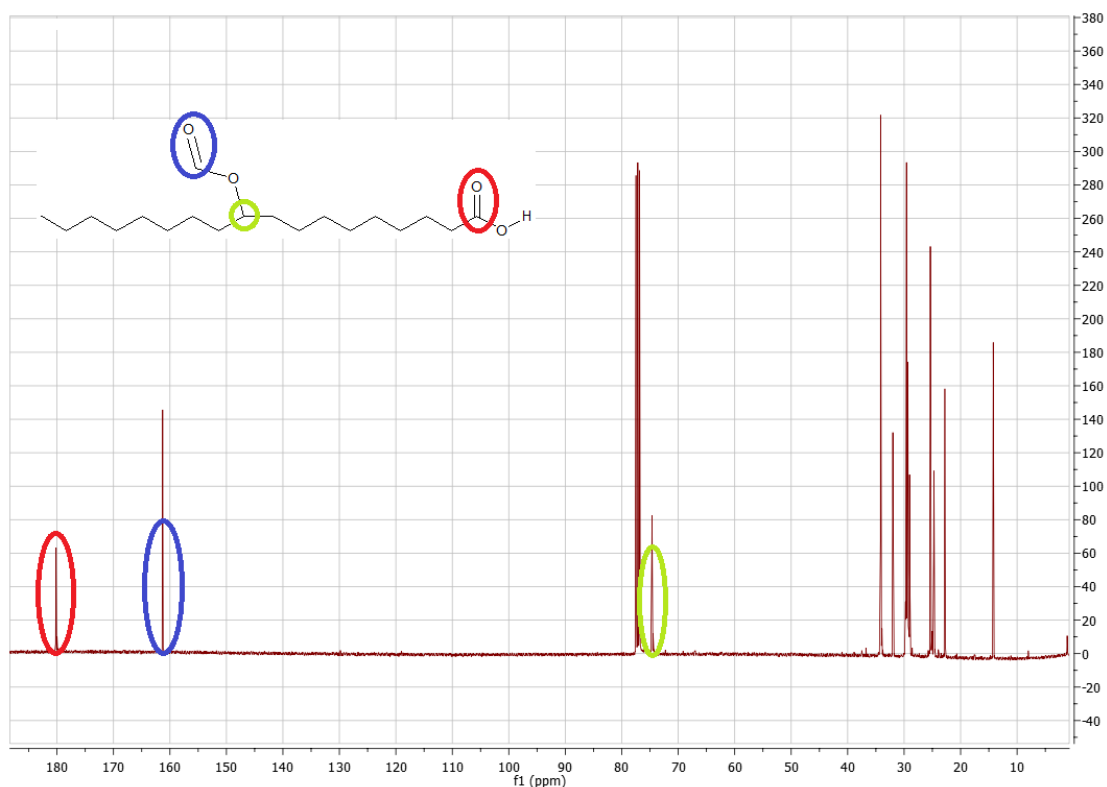


Figura 14. Espectro de ^{13}C -RMN de los productos formilado parcialmente hidrolizados (AFS)

4.2.3. Reacción en fase heterogénea

A continuación se llevó a cabo el estudio de la reacción de formiloxilación de oleato de metilo con los distintos catalizadores sólidos, estudiando el efecto de la naturaleza del catalizador, la cantidad del mismo y el tiempo de reacción. Todo ello se recoge en los siguientes apartados.

4.2.3.1. Amberlita 15

En vista de los resultados obtenidos anteriormente, se decidió comenzar con las condiciones más óptimas de la reacción con ácido sulfúrico, es decir, una relación 1:15 de oleato y HCOOH y un 5% en moles de catalizador. Los resultados obtenidos al usar amberlita 15 como catalizador se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la reacción de formiloxilación del oleato de metilo con Amberlita 15^a

Entrada	Oleato:HCOOH	%(mmol) Cat.	t(h)	(%) Conv.	%Ac.Oleico	% MFS	% AFS
1	1:15	5	0,5	20	0	20	0
2			6	46	2	43	1
3			24	73	12	36	25
4	1:15	15	0,5	22	0	22	0
5			6	81	0	81	0
6			24	98	22	5	71
7	1:15	30	0,5	48	0	48	0
8			6	67	1	50	16
9			24	94	21	7	66

10	1:25	30	0,5	75	0	75	0
11			6	87	0	86	1
12			24	89	3	71	15
13	1:25	50	0,5	77	0	76	1
14			6	93	6	38	49
15			24	98	21	7	70
^a Reactivos y condiciones: Oleato de metilo (1mmol), HCOOH (98%), reflujo(100°C)							

Observando la tabla 2 se ve que en las mejores condiciones obtenidas con H₂SO₄ no se obtienen tan buenos resultados con amberlita 15 (entradas 1-3). Se puede apreciar que en media hora sólo se llegó a un 20% de conversión de oleato de metilo mientras que en fase homogénea se llegaba ya al 81%, hasta las 24h de reacción no se obtiene una conversión razonable. Se observa también que, al igual que en fase homogénea, los productos de hidrólisis van aumentando conforme aumenta el tiempo de reacción.

En vista de estos primeros resultados se decidió realizar varias pruebas en esta reacción aumentando la cantidad de catalizador y también la cantidad de HCOOH utilizado, ya que en la bibliografía se había descrito la reacción entre oleato de metilo y ácido acético usando una relación de 1:50 y un 70% de amberlita 15.²⁶

Se comenzó aumentando la cantidad de catalizador a un 15% (entradas 4-6). En este caso se consiguió llegar a un 98% de conversión del oleato de metilo aunque era necesario al menos 24h de reacción. Los % de los productos hidrolizados también son más altos que en fase homogénea, probablemente por el aumento del tiempo de reacción, aunque a las 6h no se había observado la presencia de productos de hidrólisis. A continuación se probó también la reacción usando un 30 % de catalizador (entradas 7-9) pero los resultados apenas cambian respecto al uso de un 15%, la única diferencia al usar un 30% de catalizador es que a las 6h de reacción sí que se observan ya productos de hidrólisis, posiblemente debido a la mayor cantidad de centros ácidos presentes.

Manteniendo un 30% de catalizador se subió la cantidad de HCOOH en el medio hasta alcanzar una relación de 1:25 con el oleato. En cuanto a los resultados (entradas 10-12), se observa que a la media hora ya hay un 75% de conversión de oleato en estas condiciones aunque a las 24h no se había conseguido pasar del 89% por lo que en este aspecto no era una ventaja. Sí que se observa que una mayor cantidad de HCOOH en el medio de reacción evita en bastante proporción la hidrólisis de los compuestos a pesar de estar usando un 30% de catalizador. En un último experimento (entradas 13-15) se aumentó la cantidad de catalizador al 50% para ver si había una diferencia en la reducción del tiempo de reacción. Efectivamente, en estas condiciones se obtiene un 93% de conversión ya a las 6h de reacción con resultados similares a los obtenidos en las mejores condiciones de fase homogénea (1:15, 5%, 2,5h).

Teniendo en mente nuestro objetivo de obtención del hidroxiéster, la mejora en el tiempo de reacción al usar una relación oleato:HCOOH 1:25 y 50% de catalizador no compensan los

²⁶ L.T. Black, R.E. Beal, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 310.

resultados obtenidos usando menos cantidad de HCOOH y menos catalizador. Así consideramos que las mejores condiciones de reacción con amberlita 15 sería usar una relación oleato de metilo:HCOOH 1:15 y bien un 15% de catalizador o un 30% a lo sumo.

4.2.3.2. Dowex 50WX2

Los resultados obtenidos al usar Dowex 50WX2 como catalizador se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de la reacción de formiloxilación del oleato de metilo con Dowex^a

Entrada	Oleato:HCOOH	%(mmol) Cat.	T(h)	(%) Conv.	%Ac.Oleico	%MFS	%AFS
1	1:15	5	0,5	33	0	33	0
2			6	64	0	64	0
3			24	85	4	46	35
4	1:15	15	0,5	62	0	62	0
5			6	77	0	74	3
6			24	92	8	21	63
7	1:15	30	0,5	73	0	73	1
8			6	83	6	55	22
9			24	94	15	18	61
10	1:25	30	0,5	83	0	82	1
11			6	89	2	67	20
12			24	100	13	3	84

^aReactivos y condiciones: Oleato de metilo (1mmol), HCOOH (98%), reflujo(100°C)

De nuevo se comenzó empleando las mejores condiciones empleadas en fase homogénea, es decir, una relación oleato:HCOOH de 1:15 y un 5% de catalizador. Los resultados muestran (entradas 1-3) que de nuevo son necesarias al menos 24h de reacción para alcanzar conversiones altas (85%) aunque la suma de los % de los productos deseados (MFS 46% y AFS 35%) son comparables con los obtenidos en fase homogénea. También se observa que del mismo modo que la reacción de formiloxilación es más lenta, lo es la de hidrólisis.

Se procedió a realizar las reacciones con un 15% (entradas 4-6) y un 30% de catalizador (entradas 7-9) y, al igual que pasaba con la amberlita, se consiguen aumentar las conversiones hasta un 93% en 24h en ambos casos. El uso de un mayor % de catalizador también aumenta la velocidad de la reacción de hidrólisis, como ya se había observado anteriormente.

Se llevó a cabo también una reacción aumentando la cantidad de HCOOH hasta 1:25 y usando un 30% de catalizador. En este caso la reacción es un poco más rápida y se consigue una conversión de oleato del 100% en 24h, aunque en este caso no se consigue reducir tanto la reacción de hidrólisis a pesar de haber más HCOOH en el medio.

Considerando todos los resultados parece que, en este caso también, las mejores condiciones con Dowex 50WX2 corresponderían a un uso de una relación de oleato de metilo:HCOOH de 1:15 y un 15% de catalizador.

4.2.3.3. Nafión NR50

Se realizaron de nuevo los mismos experimentos que en los casos anteriores usando esta vez nafión NR50 como catalizador. Los resultados se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de la reacción de formiloxilación del oleato de metilo con nafión NR50^a

Entrada	Oleato:HCOOH	%(mmol) Cat.	T(h)	(%) Conv.	%Ac.oleico	%MFS	%AFS
1	1:15	5	0,5	16	0	16	0
2			6	46	0	44	2
3			24	73	7	30	36
4	1:15	15	0,5	27	0	27	0
5			6	56	2	43	10
6			24	95	14	4	76
7	1:15	30	0,5	45	1	42	2
8			6	58	7	35	16
9			24	96	36	3	57
10	1:25	30	0,5	63	0	63	0
11			6	65	1	61	3
12			24	89	29	14	46

^aReactivos y condiciones: Oleato de metilo (1mmol), HCOOH (98%), reflujo(100°C)

Comenzamos probando una relación 1:15 y un 5% de catalizador como en fase homogénea (entradas 1-3). Se observa de nuevo que a las 24h no se ha podido pasar de un 72% de conversión, al igual que con amberlita 15. Con este sólido se repite el mismo comportamiento que con los sólidos anteriores ya que no se observan elevados % de productos hidrolizados hasta que no pasan tiempos largos de reacción.

Al aumentar la cantidad de catalizador (entradas 4-9) no hay mucha diferencia entre el uso de un 15% o de un 30% de catalizador, aunque a las 24h sí que se detecta que el % de ácido oleico es bastante grande cuando se utiliza un 30% de catalizador (entrada 9), lo que va en detrimento de la proporción de productos deseados. Al pasar a una relación 1:25 (entradas 10-12) se observa una mejora en la conversión del oleato a la media hora y a las 6h, sin embargo, a las 24h de reacción no se pasa del 89% de conversión, aunque sí que en estas condiciones se reduce la proporción de los productos hidrolizados.

De nuevo los mejores resultados al usar nafión NR50 se obtienen al usar las siguientes condiciones de reacción: relación de oleato:HCOOH de 1:15 y un 15% de catalizador.

4.2.3.4. Montmorillonita K10

Los resultados obtenidos con la arcilla ácida montmorillonita K10 se pueden observar en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados de la reacción de formiloxilación del oleato de metilo con K10^a

Entrada	Oleato:HCOOH	%(mmol) Cat.	T(h)	(%) Conv.	%Ac.Oleico	%MFS	%AFS
1	1:15	5	0,5	4	0	4	0

2			6	13	0	13	0
3			24	29	0	29	0
4	1:15	15	0,5	6	0	6	0
5			6	26	0	26	0
6			24	58	0	58	0
7	1:15	30	0,5	13	0	13	0
8			6	40	0	40	0
9			24	63	0	63	0
10	1:25	30	0,5	19	0	19	0
11			6	33	0	33	0
12			24	53	0	52	1
13	1:25	50	0,5	25	0	25	0
14			6	60	0	60	0
15			24	77	1	70	6
Reactivos y condiciones: Oleato de metilo (1mmol), HCOOH (98%), reflujo(100°C)							

Se comenzó de nuevo usando una relación de oleato de metilo:HCOOH de 1:15 y un 5% de catalizador (entradas 1-3) y se observó que los resultados eran bastante inferiores a los obtenidos con el resto de sólidos, sólo un 29% de conversión a las 24h. Esto puede ser debido a que la acidez de los centros ácidos de la arcilla es menor que la acidez de los grupos sulfónicos presentes en el resto de sólidos.

Se llevaron a cabo distintas reacciones jugando con la cantidad de catalizador y de HCOOH, sin embargo, sólo se consiguió alcanzar un máximo de 77% de conversión usando una relación de oleato de metilo:HCOOH 1:25 y un 50% de catalizador. Lo que sí que es destacable es que usando montmorillonita K10 como catalizador no se obtienen productos provenientes de la hidrólisis de los mismos, sólo se observan estos últimos en pequeña proporción al usar un 50% de catalizador.

4.2.3.5. Comparación de los resultados entre los diferentes sólidos y recuperación del catalizador.

En este apartado se comparan los resultados obtenidos con las mejores condiciones para cada uno de los sólidos, comparando los resultados según la estructura de cada catalizador y el tipo de centro ácido que poseen. La tabla comparativa se muestra a continuación.

Tabla 6. Tabla comparativa de los mejores resultados obtenidos con cada uno de los catalizadores heterogéneos^a.

Entrada	Sólido	Oleato :HCOOH	%(mmol)	t(h)	(%)Conv.	% Ac.oleico	%MFS	%AFS
			Cat.					
1	Amberlita 15	1:15	15	1	22	0	22	0
2				6	81	0	81	0

3				24	98	22	5	71
4	Dowex 50WX2	1:15	15	1	62	0	62	0
5				6	77	0	74	3
6				24	92	8	21	63
7	Nafión NR50	1:15	15	1	27	0	27	0
8				6	56	2	43	10
9				24	95	14	4	76
10	K10	1:25	50	1	25	0	25	0
11				6	60	0	60	0
12				24	77	1	70	6

Como ya se ha comentado antes, la amberlita 15 y la Dowex 50WX2 son resinas sulfónicas que están formadas por un copolímero de estireno y divinilbenceno, la diferencia radica en la cantidad de divinilbenceno utilizada para su síntesis, o lo que es lo mismo difieren en su porcentaje de entrecruzamiento. Mientras que la amberlita posee un 20% de entrecruzamiento, la Dowex sólo posee un 2%, esta diferencia estructural se ve en los resultados a tiempos cortos (1h). Mientras que a la hora con amberlita se obtiene 22% de conversión con la Dowex, con menos entrecruzamiento, se llega hasta un 62%. En ambos casos se obtienen resultados similares a las 24h, quizás con la única diferencia en la cantidad de productos hidrolizados obtenida, siendo la Dowex 50WX2 la que da ligeramente una menor proporción. El nafión NR50 posee también grupos sulfónicos aunque unidos a una cadena perfluorada en lugar de a un anillo aromático, sin embargo, tampoco esta diferencia se refleja en los resultados ya que se obtienen prácticamente los mismos que con las dos resinas anteriores aunque con el nafión la reacción parece transcurrir ligeramente más lenta si se comparan los resultados obtenidos a las 6h.

Las diferencias de comportamiento entre los distintos sólidos sí que se muestran claramente cuando se comparan los resultados con los obtenidos usando como catalizador una arcilla ácida como es la montmorillonita K10. Con este último sólido, debido a su menor acidez, es necesario usar mayor cantidad de HCOOH en el medio de reacción además de un respetable 50% de catalizador para poder alcanzar conversiones del 77%. La ventaja de usar la arcilla K10 es que sólo se obtiene como productos la mezcla de MFS, resultando en reacciones más limpias y más fáciles de purificar.

Una de las ventajas de usar catalizadores heterogéneos es su posible recuperación del medio de reacción por filtración y su posterior reutilización. Para poder comprobar esto último se seleccionó como catalizador la amberlita 15 y las condiciones de uso fueron con una relación de 1:15 oleato:HCOOH y un 30% de catalizador. Las reacciones de reutilización del catalizador se realizaron con un 30% de catalizador en lugar de un 15% ya que en cada ciclo de reacción siempre se pierde una pequeña cantidad de catalizador al hacer la filtración en placa filtrante, y de esta forma podríamos tener una pequeña pérdida sin que se reflejase demasiado en los resultados de la reacciones ya que éstos eran muy similares tanto al usar un 15% como un 30%. Los resultados de reutilización del catalizador se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Resultados de la reacción de formiloxilación del oleato de metilo con Amberlita 15^a durante varios ciclos de reacción.

Nº de ciclos	(%) Conv.	%Ac.Oleico	% MFS	% AFS
1	98	19	8	71
2	64	5	50	10
3	86	14	30	42
4	87	17	29	41

^aReactivos y condiciones: Oleato de metilo (1mmol), HCOOH (98%) (15 mmol), 30% mol de catalizador, reflujo(100°C), 24h

Se puede observar que el catalizador de amberlita 15 puede ser recuperado y reutilizado durante 4 ciclos de reacción con una ligera pérdida de conversión de oleato a lo largo de los ciclos. Si bien en el segundo ciclo de reacción la conversión baja hasta un 64%, en el tercero vuelve a recuperarse llegando hasta el 86%. Estos cambios en la conversión podrían deberse a un secado deficiente del catalizador antes de la realización del segundo ciclo de reacción. También se observa que la cantidad de productos hidrolizados disminuye a lo largo de los ciclos, siendo esta disminución más notable en el caso de la mezcla de AFS.

4.3. Reacción de hidrolisis de la mezcla de compuestos MFS y AFS

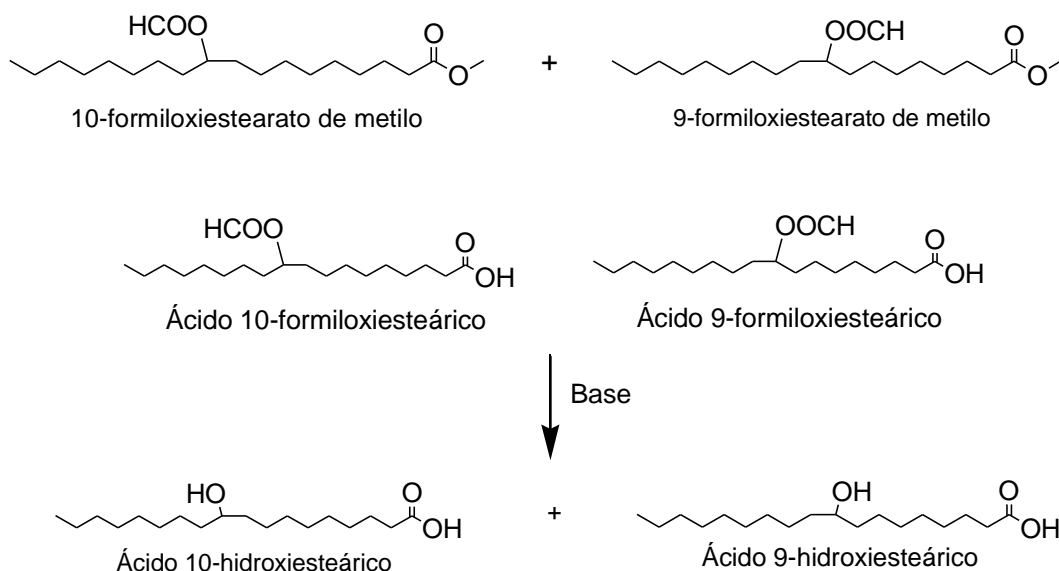


Figura 15. Reacción de hidrolisis de la mezcla de compuestos MFS y AFS

Para terminar este trabajo se decidió llevar a cabo una reacción de hidrólisis de una mezcla de reacción que contenía los productos MFS y AFS parcialmente hidrolizados, usando KOH y agua. (Figura 15). De esta forma se puede obtener la mezcla de ácidos 9-hidroxiosteárico y 10-hidroxiesteárico que estábamos buscando por su potencial uso como monómeros en reacciones de polimerización. La reacción transcurrió con conversión total y la mezcla de

isómeros se purificó mediante cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (8:2) y se caracterizó por RMN y HR-MS. La asignación de las principales señales se muestra a continuación.

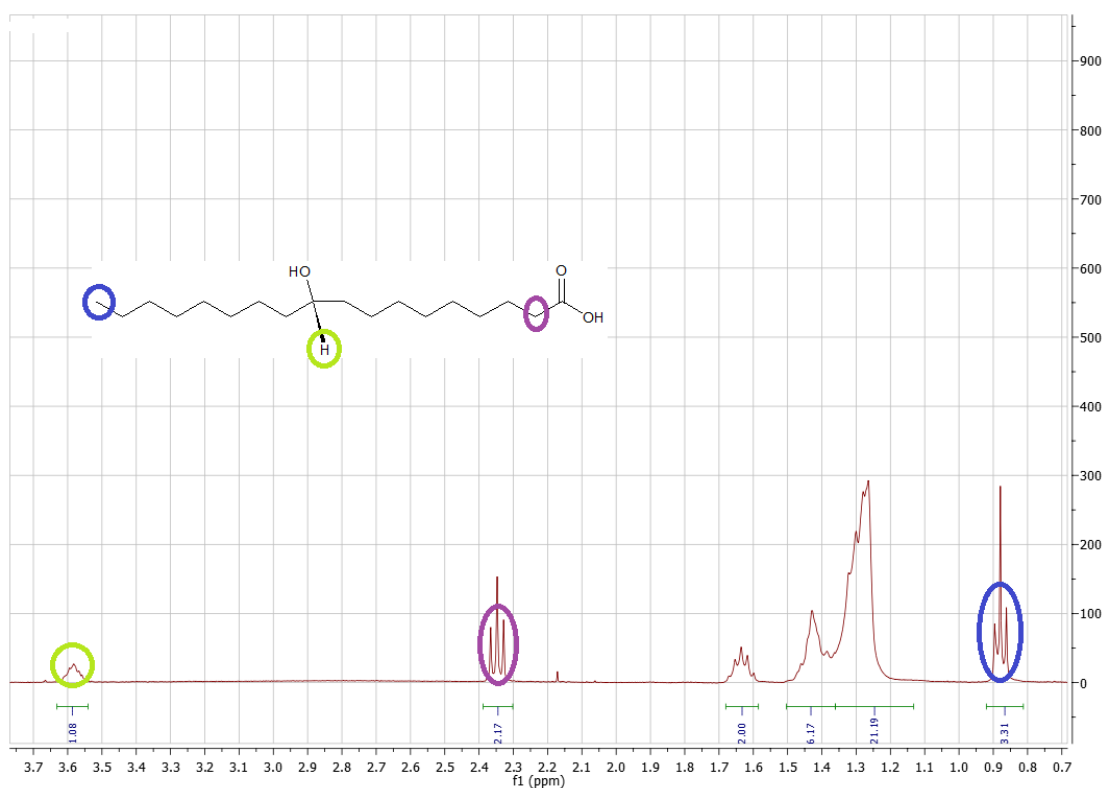


Figura 16. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del producto hidrolizado

En el espectro del producto hidrolizado, no se observa la señal correspondiente al hidrogeno del grupo formiloxi y el hidrogeno en posición α de donde estaba el grupo formiloxi (H-COO-) ya no sale tan desapantallado como en los productos MFS Y AFS, pasando de 4,96 ppm a 3,58 ppm (figura 16). El OH de la cadena, al ser un protón móvil no se observa en el espectro. La asignación del resto de señales más características de este compuesto se muestra por colores sobre el espectro.

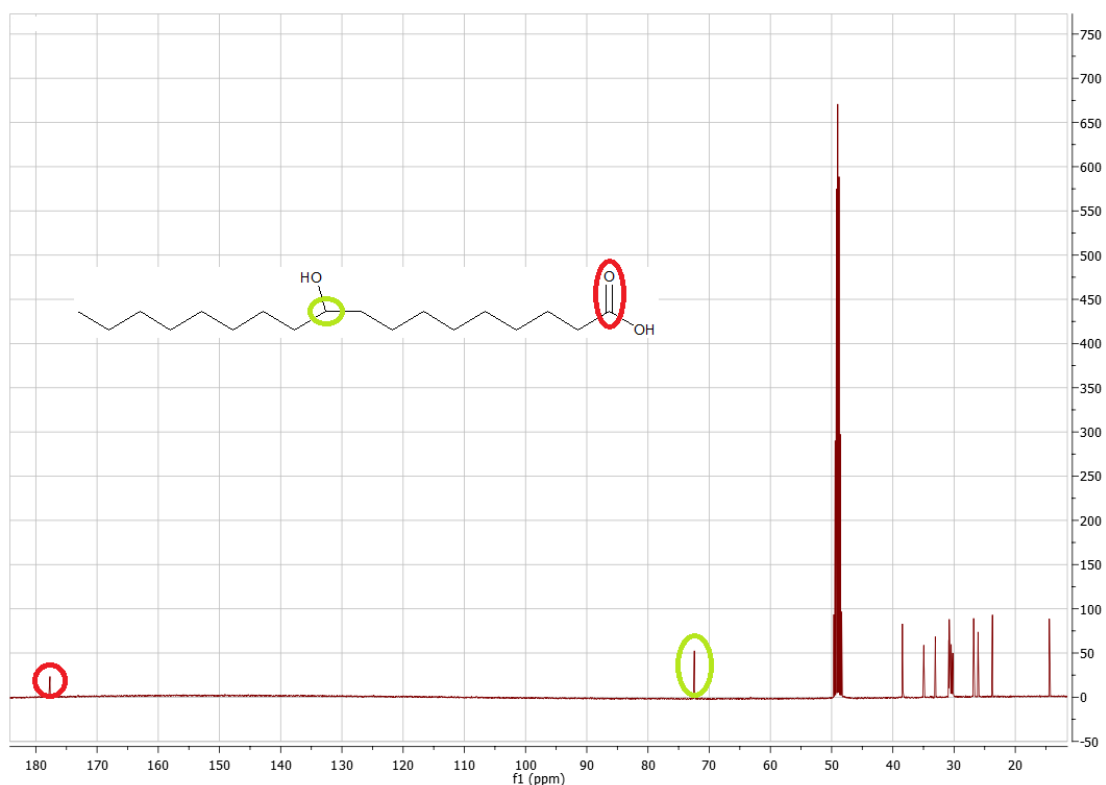


Figura 17. Espectro de ^{13}C -RMN del producto hidrolizado.

Comparando el espectro de la figura 17 con los anteriores espectros del ^{13}C -RMN, vemos que ahora únicamente tenemos una señal de carbonilo, casi a 180 ppm, lo que indicaría que ya no tenemos el grupo formiloxi y solo queda el grupo ácido carboxílico.

En todo momento, se ha estado hablando de una mezcla de productos 9 y 10. Aunque no haya sido posible separar dicha mezcla, somos capaces de verificar que efectivamente tenemos mezcla de productos funcionalizados 9 y 10, lo cual se ve gracias a las roturas obtenidas por CG-MS. Los principales fragmentaciones se producen por la rotura en alfa con respecto al carbono que lleva el grupo hidroxilo en el lado alejado del grupo ácido carboxílico, lo que daría lugar a dos picos clave, uno a $m/z=187$, correspondiente al 10-hidroxi y otro a $m/z=173$, correspondiente al 9-hidroxi. Sin embargo estos dos picos casi no se aprecian, en su lugar aparecen dos picos mucho más intensos, a $m/z=169$ y $m/z=155$, que provienen de la pérdida de agua (18) de las señales anteriores. (figura 18)

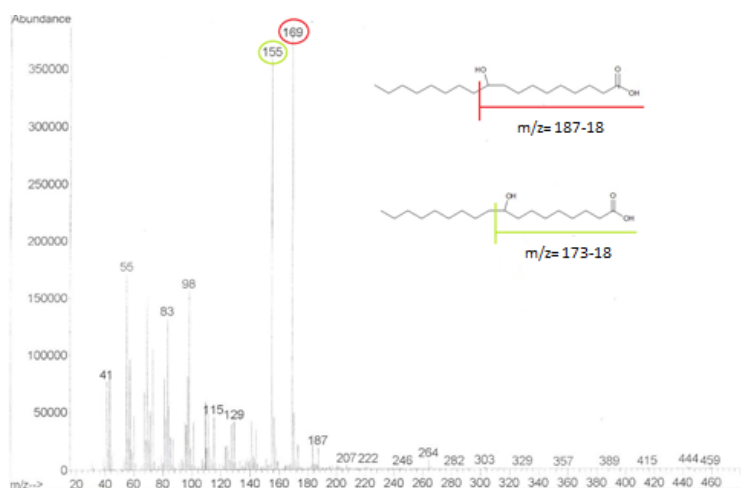


Figura 18. Espectro de masas del hidroxiácido.

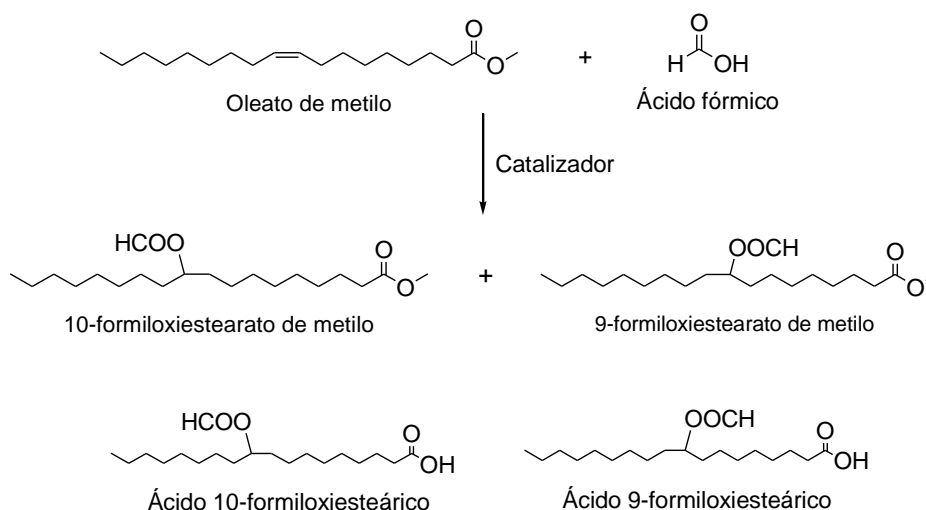
5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Catalizadores

Los catalizadores ácidos empleados durante la realización de este trabajo son comerciales y se han usado sin necesidad de un tratamiento previo. Únicamente los ácidos sólidos se secaron previamente, mediante un desecador termostático (120°C), para eliminar en la medida de lo posible la humedad que contienen.

Los catalizadores sólidos ácidos usados en este trabajo son: Amberlita 15 (A15), Dowex 50W-X2 (D50), Montmorillinita (K10) y Nafión NR50 (NR50). En cuanto a la funcionalización de cada uno de los sólidos mencionados el que mayor cantidad de sitios ácidos posee por gramo es la Amberlita-15 con 4,6 mmol H^+ /g seco, seguida de la Dowex con un 4,46 mmol H^+ /g seco. En cuanto a los otros sólidos ácidos, tanto el nafión NR50 como la montmorillonita K10 están mucho menos funcionalizados, 0,89 y 0,59 mmol H^+ /g seco respectivamente, lo que implica usar mayor cantidad de estos últimos sólidos respecto de los anteriores si se quiere utilizar el mismo % (mol) de catalizador en una reacción.

5.2. Reacción de formiloxilación del oleato de metilo



5.2.1. Reacción en fase homogénea.

En un matraz de 10 ml se mezcla: oleato de metilo (2mmol, 593mg) y ácido fórmico al 98% (30 mmol, 1,15ml). Tras añadir los dos reactivos, adicionamos: H_2SO_4 (5% mol, 0,1mmol, 5,3 μ L). La mezcla se calienta a reflujo durante 30 min a 100°C.

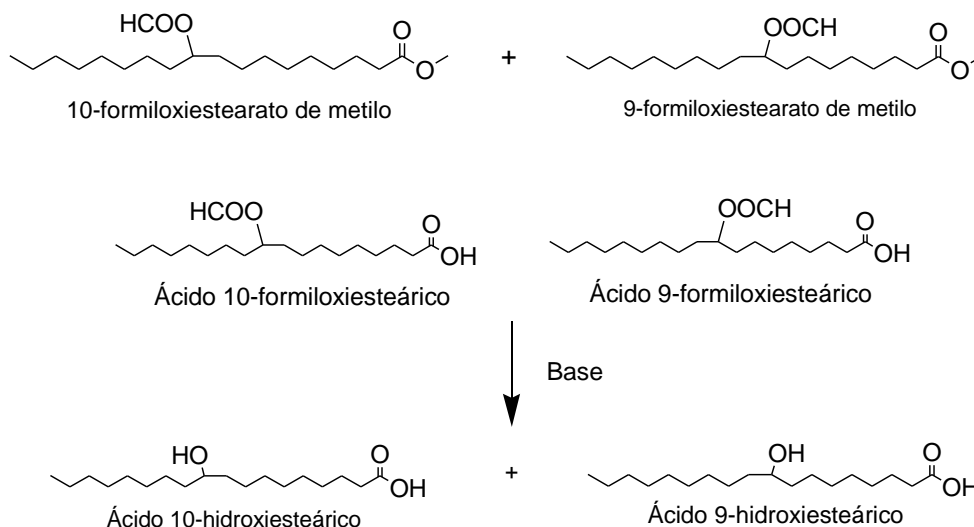
Transcurrido el tiempo necesario de reacción, se añaden 10 mL de una disolución acuosa de $NaHCO_3$, se agita y se extrae con 3x10 mL de CH_2Cl_2 . Los extractos orgánicos se juntan y se secan con $MgSO_4$ anhidro. El disolvente se evapora a vacío.

5.2.2. Reacción en fase heterogénea

En un matraz de 10 ml se mezcla: oleato de metilo (1mmol, 593mg) y ácido fórmico al 98% (15 mmol, 0,58ml). A continuación, adicionamos el catalizador sólido, (30% mol, 0,3 mmol). La suspensión resultante se calienta a reflujo durante 24h a 100°C.

La reacción se monitoriza por cromatografía de gases hasta las 24h de reacción. Una vez transcurrido este tiempo el catalizador se separa por filtración y posteriormente se lava con CH_2Cl_2 . El catalizador recuperado se seca en el desecador a 120°C durante 24h para su posterior reutilización.

5.3. Reacción de hidrolisis de una mezcla de compuestos MFS Y AFS.



Al crudo de reacción proveniente de formiloxilación en fase homogéneo del oleato de metilo (2 mmol) se añaden 8 mmol de KOH (493,68mg) y 10mL de t-BuOH. La reacción se agita a 70°C durante 2h.

Posteriormente, se añade 10mL de H₂O a la disolución y se acidifica hasta pH 2 con HCl 1M. A continuación, la mezcla se extrae con Et₂O (3x10mL). La fase orgánica se seca con MgSO₄ anhidro y se filtra. Se evapora el disolvente en el rotavapor.

El crudo de reacción se analiza por cromatografía de gases. La conversión de MFS y AFS al hidroxiéster es total.

6. CONCLUSIONES

1. Se ha podido llevar a cabo con éxito la reacción de formiloxilación del oleato de metilo obteniendo dos productos distintos MFS Y AFS, dependiendo de las condiciones de reacción, del catalizador empleado y del tiempo transcurrido se obtiene más de uno de ellos o del otro. Siendo posible su posterior caracterización, lo que no había sido descrito nunca en la literatura hasta la fecha.
2. Los resultados obtenidos en fase homogénea en la reacción de formiloxilación de oleato de metilo han sido muy buenos, obteniéndose más de un 90% de conversión en tiempos muy cortos de reacción.
3. La reacción en fase heterogénea es más lenta que en fase homogénea, tanto en la conversión de oleato de metilo como en la hidrolisis parcial, aunque a las 24h se obtienen los mismos buenos resultados en la mayoría de los casos salvo con la arcilla K10. Si se quiere reducir el tiempo de reacción es necesario tanto el aumento del % de catalizador como la cantidad de HCOOH.
4. En la mayoría de los casos de los sólidos es necesario aumentar la cantidad de catalizador para llegar a los buenos resultados obtenidos en fase homogénea.
5. Cuando se utilizan tanto los catalizadores homogéneos como los heterogéneos, un aumento en la cantidad de HCOOH en el medio reduce la reacción de hidrólisis para

- dar AFS, mientras que el aumento de la cantidad de catalizador produce el efecto contrario.
6. También se puede concluir que existe una influencia de la naturaleza de los sitios ácidos, ya que cuando la acidez proviene tanto de grupos sulfónicos unidos a un anillo aromático como unidos a cadenas perfluoradas se obtiene muy buenos resultados, en torno al 90% de conversión. Sin embargo, al usar un sólido con menor acidez, como es la arcilla K10, la conversión apenas llega al 60-70% forzando las condiciones de reacción. En este último caso, sin embargo, no se obtiene el producto parcialmente hidrolizado (AFS).
 7. Se ha realizado la recuperación de uno de los catalizadores heterogéneos (amberlita 15) y su reutilización durante al menos cuatro ciclos de reacción sin observarse grandes variaciones en la conversión del oleato de metilo. Esto demuestra la posibilidad de aumentar la productividad de los catalizadores en esta reacción mediante su uso en varios ciclos sucesivos de reacción.
 8. Por último, se ha llevado a cabo la hidrólisis un producto de reacción con los productos MFS Y AFS dando lugar a la mezcla de los hidroxiacidos sustituidos en las posiciones 9 y 10, con conversiones del 100%.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. P. T. Anastas, J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 94.
2. U. Bierman, U. Bornscheuer, M. A. R. Meier, J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3854.
3. J.O. Metzger, U. Bornscheuer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *71*, 13.
4. M. A. R. Meier, J. O. Metzger, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1788.
5. P.J. Deuss, K. J. G. de Vries Barta, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1174
6. C. V. Stevens, R. G. Verhé, Ed.; Wiley, Chichester, *Renewable Bioresources. Scope and Modification for Non-Food Applications*, **2004**.
7. I.V. Deliy, I.I. Simakova, N. Ravasio, R. Psaro, *App. Catal.* **2009**, *357*, 170.
8. C. E. Papadopoulou, A. Lazaridou, A. Koutsoumba, N. Kokkinos, A. Christoforidis, N. Nikolaou, *Bioresour. Tech.* **2010**, *101*, 1812.
9. A. Kockritz, A. Martin, *Eur. J. Lipid Sci. Techn.* **2008**, *110*, 812.
10. F.D. Gunstone, F.B. Padley, in: F.D. Gunstone (Ed.), *Lipid Technologies and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1997, p.p.759
11. O. Vesna, M. Sax, M. Kalberer, A. Gaschen, M. Ammann, *Atmosph. Environ.* **2009**, *43*, 3662.
12. V.V. Goud, A.V. Patwardhan, N.C. Pradhan, *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 1365–1371.
13. J.J. Rochett, *Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3191.
14. R.A. Reck, in R.W. Johnson and E. Fritz (Editors), *Fatty Acids in Industry*, Marcel Dekker, New York, Basel, **1989**, pp. 177–199.
15. A. F. Aguilera, P. Tolvanen, K. Eränen, S. Leveneur, T. Salmi, *Chem. Enginee. And Proc.* **2016**, *102*, 70
16. F.E. Deatherage, H.A. Mattill, *Ind. Eng. Chem.* **1939**, *31*, 1425.
17. D. Swern, G. N. Billen, T. W. Findley, J. T. Scanlan, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1786

18. H.B. Knight, E.F. Jordan, R.E. Koos, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, *31*, 93.
19. H.B. Knight, R.E. Koos, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, *31*, 1.
20. J. Rockett, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3191.
21. W.O. Munn, S. Kairys, D.A. Manion, E.M. Meade, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, *40*, 22.
22. L.T. Black, R.E. Beal, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 310.
23. H. Schuster, L. A. Rios, P.P. Weckes, W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *348*, 266.
24. R. Wesley, *J. Catal.* **1974**; *34*; 288.
25. N. Kaur, D. Kishore, *J. Chem. Pharma. Res.* **2012**, *4*, 991
26. L.T. Black, R.E. Beal, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 310.

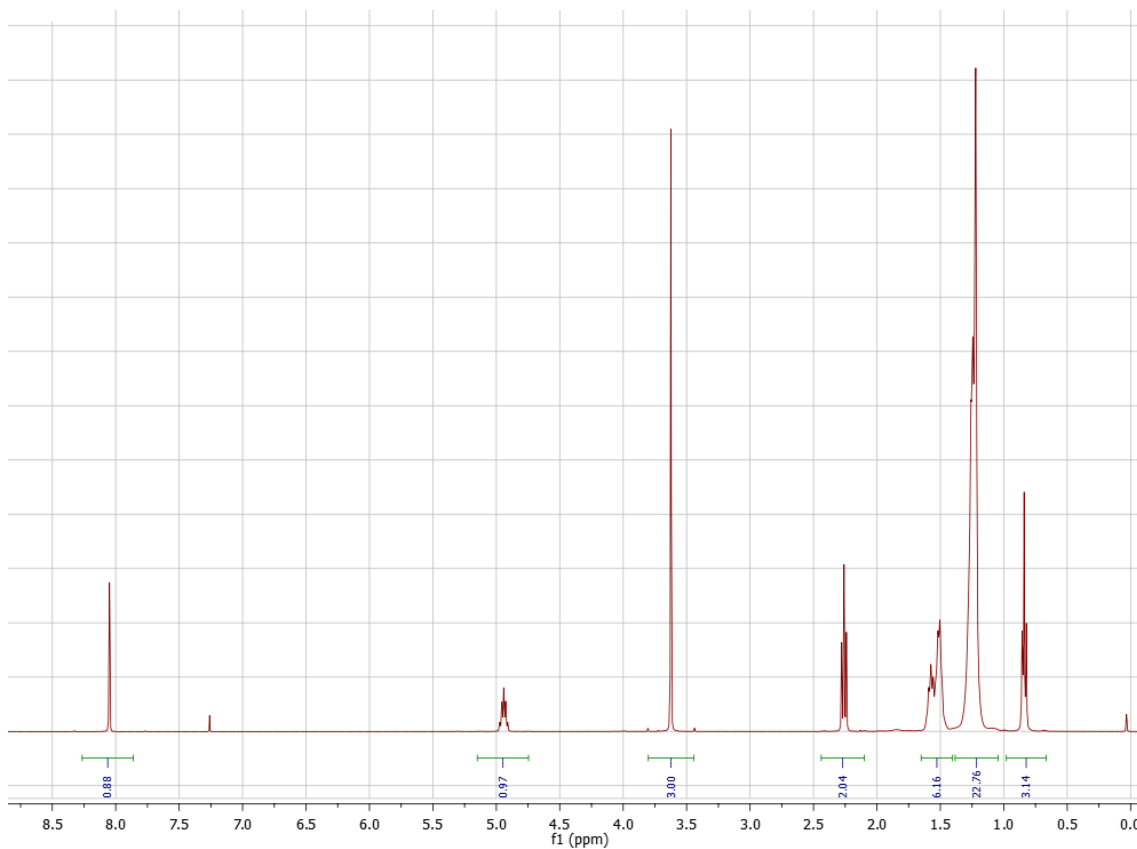
8. ANEXOS

8.1. Reacción de formiloxilación del oleato de metilo

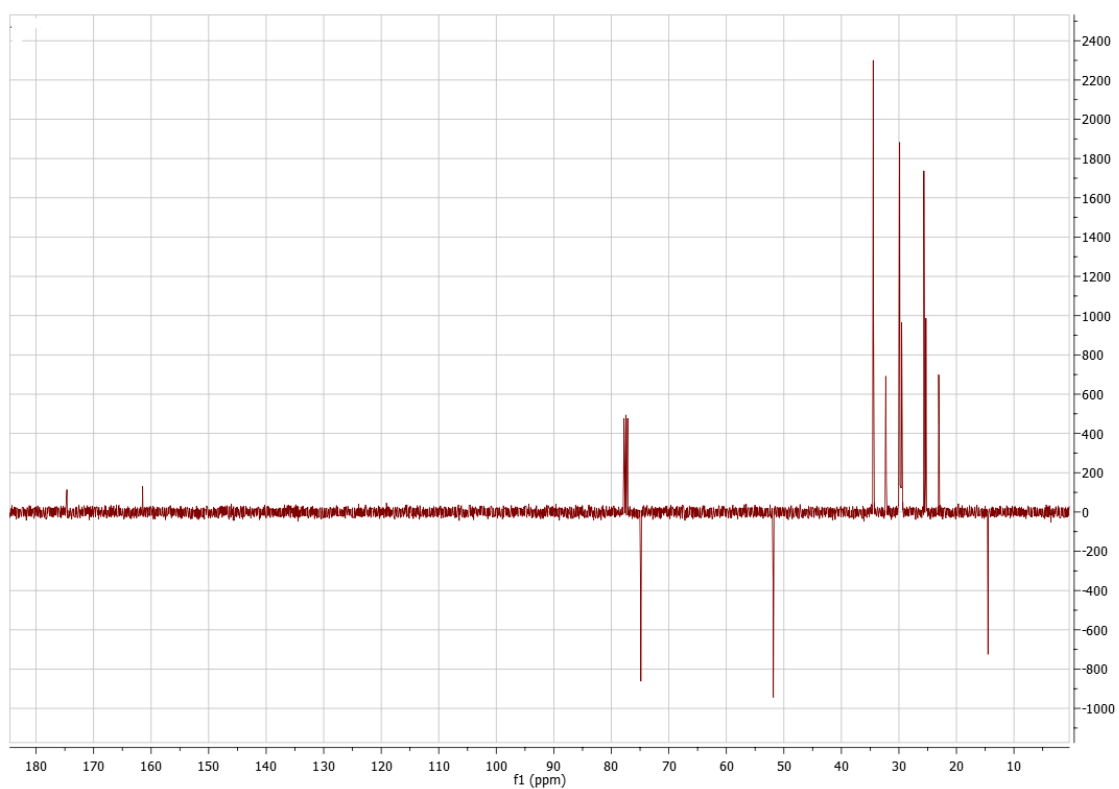
8.1.1. Caracterización de la mezcla de productos 9-formiloxiestearato y 10-formiloxiestearato de metilo (MFS)

Para la caracterización del MFS se realizó una purificación del producto obtenido mediante cromatografía de columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (9:1). Se obtiene un aceite naranja.

¹H-RMN (400 MHz, δ ppm, CDCl₃) δ 8,05 (s, 1H), 4,94 (m, 1H), 3,62 (s, 3H), 2,26 (t, 2H, J=7,5 Hz), 1,64 – 1,42 (m, 6H), 1,22 (m, 22H), 0,84 (t, 3H, J=6,5 Hz).



¹³C-RMN (CDCl₃, δ ppm, 100 MHz): 174,2, 161,2, 74,3, 51,4, 34,03, 34,01, 34,0, 29,5, 29,4, 29,3, 29,26, 29,2, 29,08, 29,07, 29,0, 25,2, 25,1, 24,9, 24,8, 14,1.

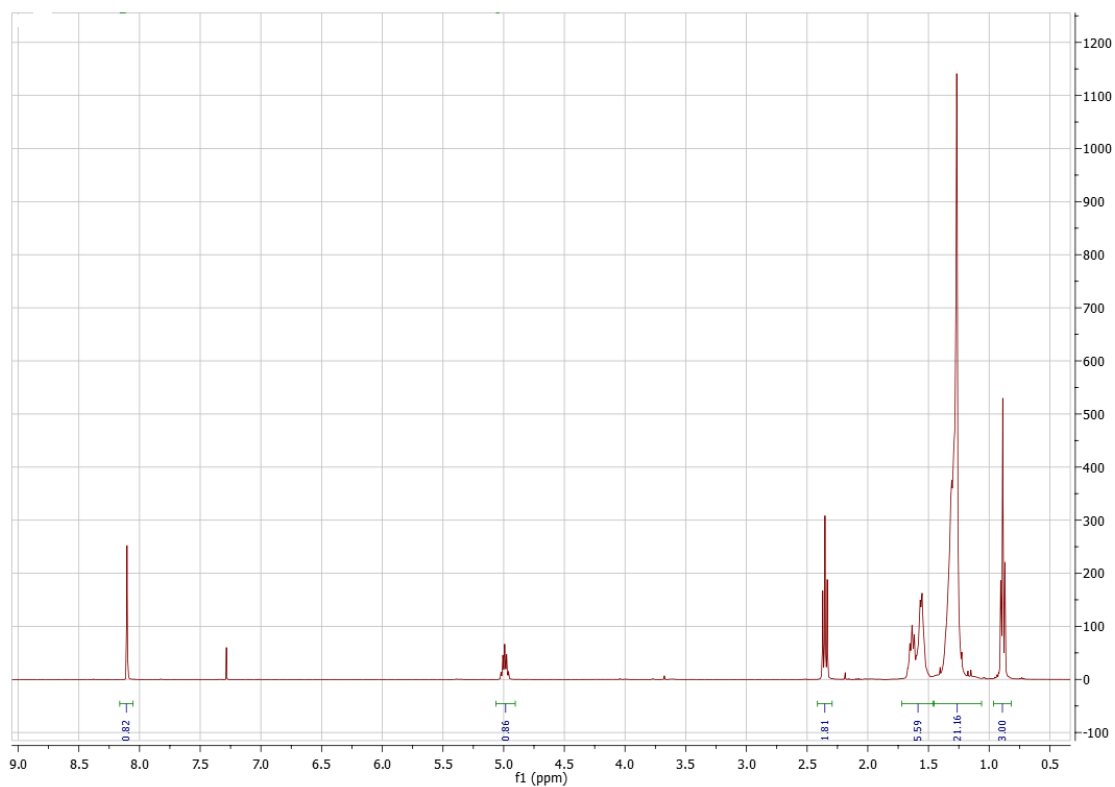


HR-MS (ESI+ en CH₃OH): *m/z* 365,2661 (M+Na), calculada para C₂₀H₃₈O₄ + Na 365,2662.

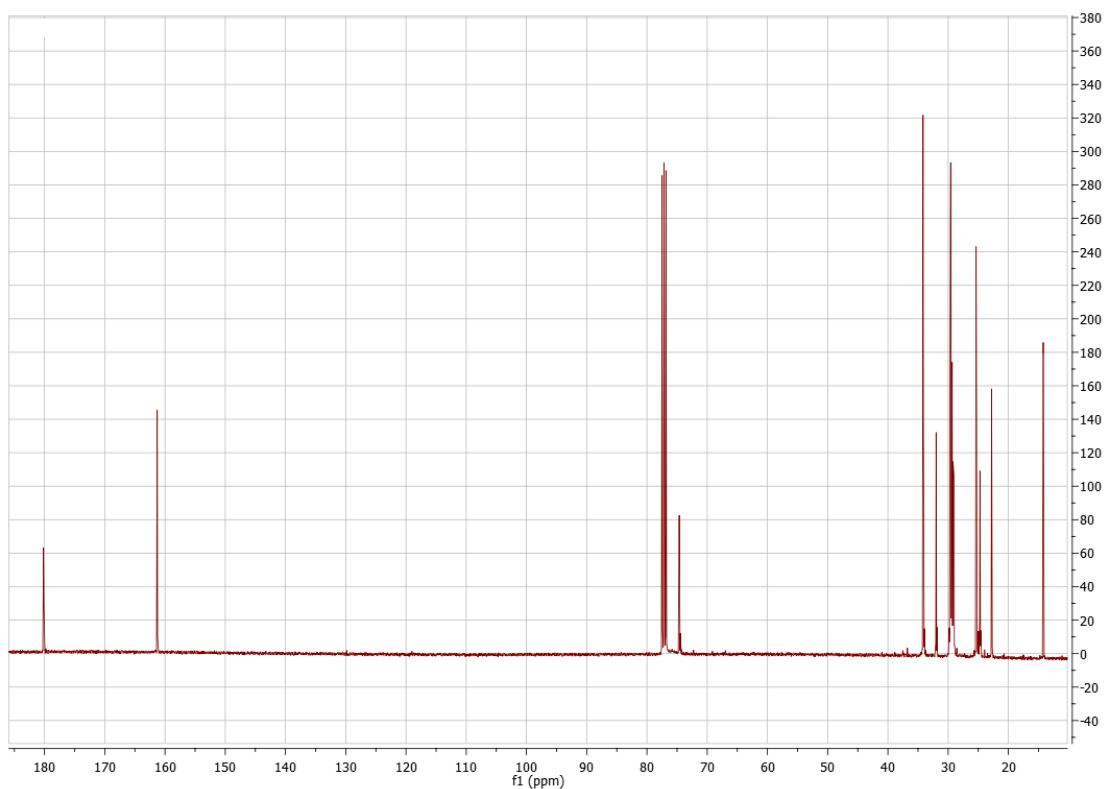
8.1.2. Caracterización de la mezcla de productos ácido 9-formiloxiestearico y 10-formiloxiestearico (AFS)

Para la caracterización del AFS se realizó una purificación del producto obtenido mediante cromatografía de columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (8:2). Se obtiene un aceite incoloro.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, δ ppm, CDCl_3) 8,08 (s, 1H), 4,97 (m, 1H), 2,23 (t, 2H, $J=7,5$ Hz), 1,70 – 1,53 (m, 6H), 1,24 (m, 22H), 0,86 (t, 3H, $J=6,7$ Hz).



$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm, 100 MHz): 180,5, 161,6, 75,0, 34,5, 34,2, 32,34, 32,3, 32,2, 30,1, 30,0, 29,8, 29,5, 29,4, 25,7, 25,6, 25,58, 25,0, 23,2, 14,5.



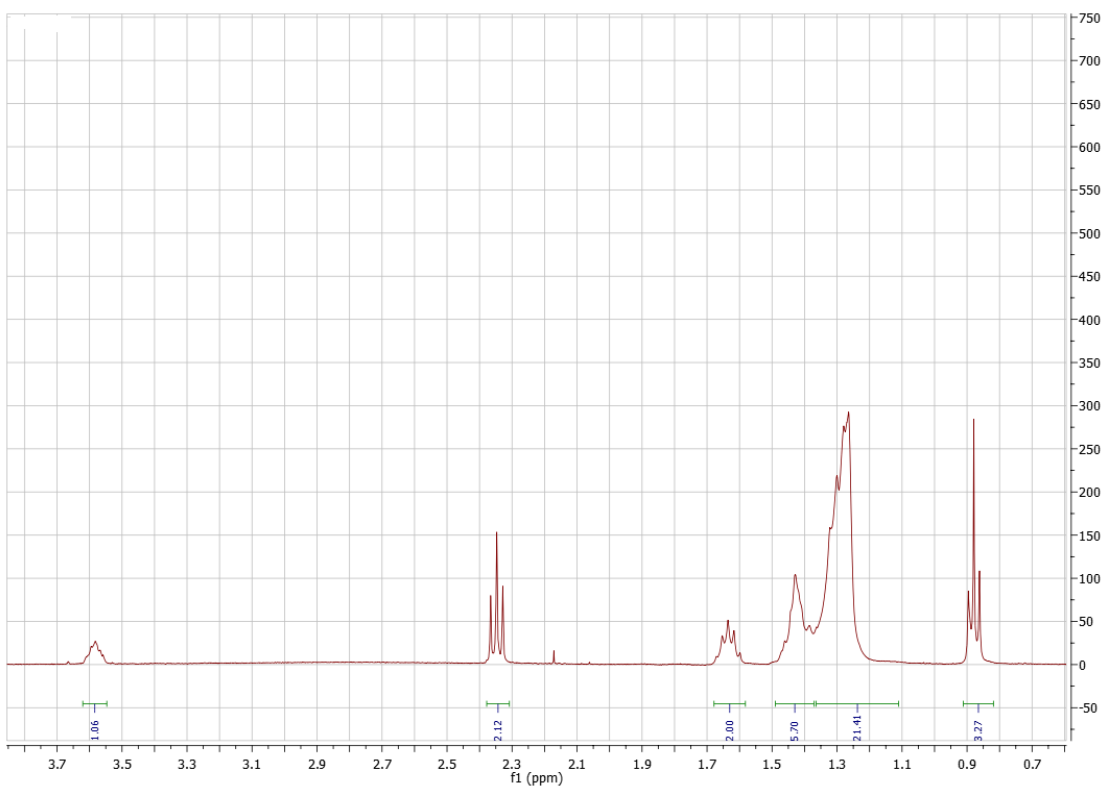
HR-MS (ESI+ en CH₃OH): m/z 351,2499 (M+Na), calculada para C₁₉H₃₆O₄ + Na 351,2506.

8.2. Reacción de hidrolisis de una mezcla de compuestos MFS Y AFS.

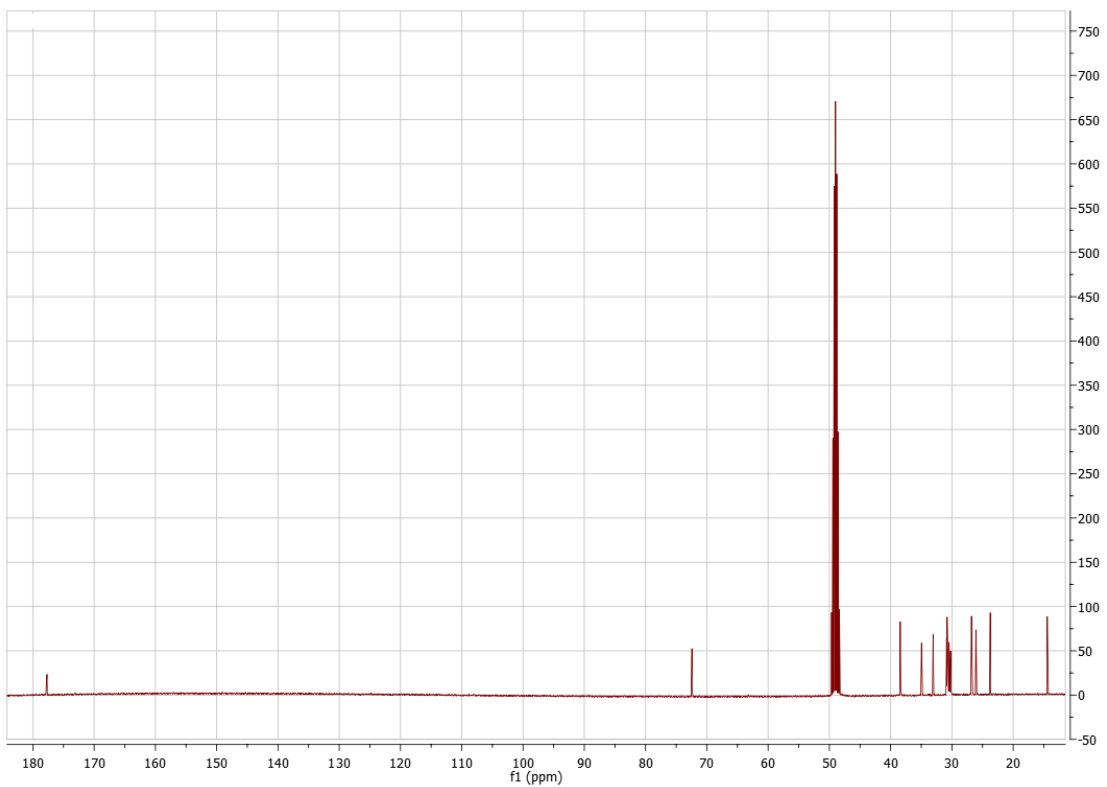
8.2.1. Caracterización del producto totalmente hidrolizado

Para la caracterización del producto totalmente hidrolizado se realizó una purificación del producto obtenido mediante cromatografía de columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (8:2). Se obtiene un sólido blanco.

¹H NMR (400 MHz, δ ppm, CDCl₃) δ 3,56 (s, 1H), 2,34 (t, 2H, J=7,5 Hz), 1,63 (m, 2H), 1,46 – 1,35 (m, 6H), 1,26 (m, 21H), 0,86 (t, 3H, J=6,7 Hz).



$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , δ ppm, 100 MHz): 177,9, 72,8, 38,6, 35,2, 33,3, 31,1, 31,0, 30,9, 30,8, 30,7, 30,6, 30,4, 27,0, 26,9, 26,8, 26,3, 23,9, 14,6.



HR-MS (ESI+ en CH₃OH): *m/z* 323,2552 (M+Na), calculada para C₁₈H₃₆O₃ + Na 323,2557.

8.3. Determinación de los resultados

La determinación de la conversión del oleato de metilo y de los porcentajes de los diferentes productos de la reacción se realiza por cromatografía de gases.

8.3.1. Reacción de formiloxilación del oleato de metilo

Aunque no se puede determinar el rendimiento de la reacción debido a que no se ha usado un patrón en la reacción, se puede conocer la conversión aproximada mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Conversión de oleato} = \frac{A_{MFS} + A_{AFS} + A_{Ac.Oleico}}{A_{MFS} + A_{Ac.Oleico} + A_{Oleato de metilo} + A_{AFS}}$$

Donde consideramos al MFS hidrolizado y a Ácido oleico como subproductos de la reacción.

El porcentaje de conversión de oleato de metilo a cada compuesto se calcula como sigue:

$$\% \text{ MFS} = \frac{A_{MFS}}{A_{MFS} + A_{Ac.Oleico} + A_{Oleato de metilo} + A_{AFS}}$$

Las condiciones del cromatógrafo de gases y los tiempos de retención de los reactivos, productos y subproductos son los siguientes:

Cromatógrafo: Agilent 6890N con detector FID

Columna: Zebron Inferno 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm

Tª detector: 300°C

Tª inyector: 280°C

Gas portador: helio

Programa de temperatura:

70°C (4 min) – 25°C/min – 150°C – 5°C/min – 250°C (20 min)

Oleato de metilo: 20,5 min

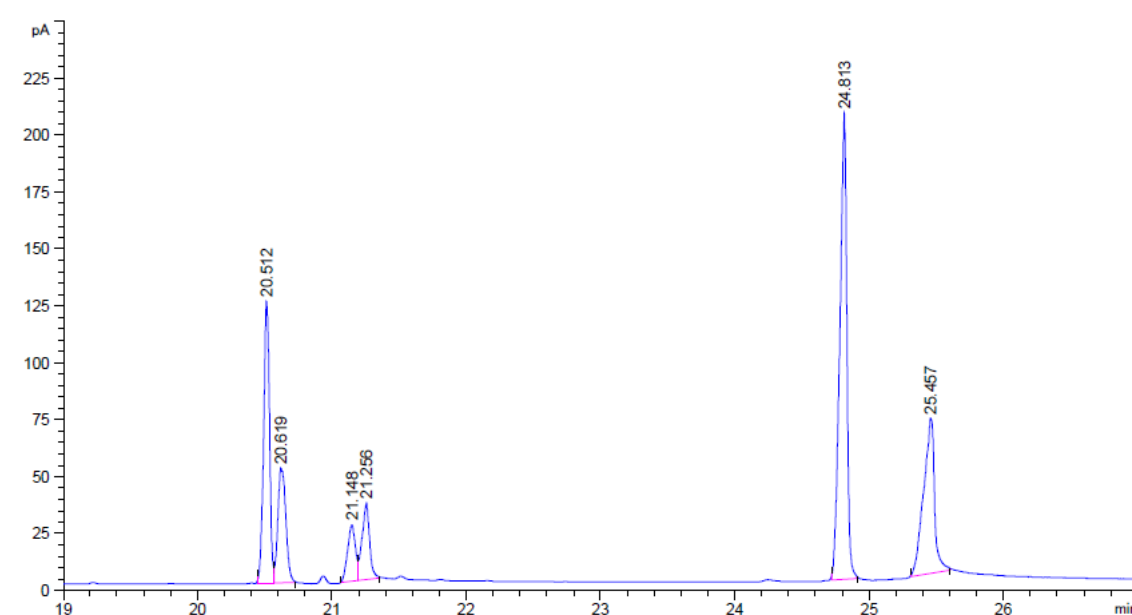
Elaidato de metilo: 20,6 min

Ácido oleico: 21,1 min

Ácido elaídico: 21,2 min

MFS: 24,8 min

AFS: 25,4 min



8.3.2. Reacción de hidrólisis del producto

Las condiciones del cromatógrafo de gases y los tiempos de retención de los productos son los siguientes:

Cromatógrafo: Agilent 6890N con detector FID

Columna: Zebron Inferno 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm

T^a detector: 300°C

T^a inyector: 280°C

Gas portador: helio

Programa de temperatura:

70°C (4 min) – 25°C/min – 150°C – 5°C/min – 250°C (20 min)

Ácido oleico: 21.1 min

Ácido elaídico: 21.2 min

Hidroxiácido: 24.8 min

