

REACCIONES DE ADICIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS A DOBLES ENLACES DE ÉSTERES GRASOS PROMOVIDAS POR CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

Trabajo de fin de grado

Autor

Raquel Lumbreiras Bustos

Director

Clara Isabel Herrerías Larripa

ÍNDICE

ABSTRACT

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN
2. ANTECEDENTES
3. OBJETIVOS
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
 - 4.1. Catalizadores homogéneos
 - 4.2. Catalizadores heterogéneos
 - 4.3. Reacción de acetoxilación del oleato de metilo
 - 4.3.1. Reacción en fase heterogénea
 - 4.3.2. Caracterización de los productos de reacción
 - 4.3.3. Reacción en fase heterogénea
5. PARTE EXPERIMENTAL
 - 5.1. Catalizadores homogéneos
 - 5.2. Catalizadores heterogéneos
 - 5.3. Reacción de acetoxilación del oleato de metilo
 - 5.3.1. Reacción en fase homogénea
 - 5.3.2. Reacción en fase heterogénea
6. CONCLUSIONES
7. BIBLIOGRAFÍA
8. ANEXOS
 - 8.1. Caracterización de los productos de acetoxilación del oleato de metilo
 - 8.1.1. Caracterización de la mezcla de isómeros del 9-acetoxiestearato y 10-acetoxiestearato de metilo
 - 8.1.2. Caracterización de la mezcla de isómeros del ácido (9 y 10)-acetoxisteárico
 - 8.1.3. Caracterización de la δ -lactona y γ -lactona
 - 8.2. Determinación de los resultados
 - 8.2.1. Reacción de acetoxilación del oleato de metilo

ABREVIATURAS

AAS: Mezcla de los isómeros del ácido (9 y 10)-acetoxisteárico

APT: Attached Proton Test

A15: Amberlita-15

CG: Cromatografía en fase gas

CG-MS: Cromatografía en fase gas acoplada a un espectrómetro de masas

¹³C-RMN: Resonancia magnética nuclear de carbono

D50: Dowex-50WX2

d: doblete

δ: desplazamiento químico

NR50: Nafión-NR50

HSQC: Heteronuclear Single-Quantum Correlation

¹H-RMN: Resonancia magnética nuclear de protón

K10: K10-Montmorillonita

MAS: Mezcla de los isómeros del 9-acetoxiestearato de metilo y 10-acetoxiestearato de metilo

m: multiplete

m/z: relación masa/carga

PW79S: Aquivion-PW79S

s: singlete

t: triplete

ABSTRACT

Last decades have been a follow-up to green chemistry due to harmful substances which are emitted to the environment and that directly or indirectly affect to all of us. A large number of laws and protocols have been implemented at the international, national and state levels regulating the emission of polluting products.

Nowadays, the use of renewable raw materials is a great interest to the industry. Among these, the fatty acids and esters and their alcohols stand out. The growing interest in the use of these compounds, has led to the beginning of the use of these materials as reagents and substitutes in many industrial syntheses to give products which are easily degradable and are not toxic at the environmental level. The functionalization of the double bonds of esters and fatty acids has been an attractive proposal in this field, because it gives rise to very interesting products for the direct sale or as intermediaries for other synthesis.

In this study has been carried out the addition of acetic acid to the double bond of methyl oleate using homogeneous and heterogeneous catalysts. It is a reaction catalyzed by acidic species, so it was used species of this condition in different phase. Firstly, sulfuric acid was used as a homogeneous catalyst, but previously it was changed to triflic acid, a much more acidic substance in order to obtain better results. The study was continued with heterogeneous solids that present acid groups of different nature: Nafion-NR50, Amberlita-15, Dowex-50WX2, K10-Montmorillonite and Aquivion-PW79S. The conditions were varied in parameters such as reaction time, amount of acetic acid and amount of catalyst. The reaction was monitored by gas chromatography. The products were purified using column chromatography with a mixture of hexane:ethyl acetate of 9:1. Finally, characterization was performed using spectroscopic techniques such $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, APT or HSQC and chromatographic tools as CG-MS.

These techniques of analysis have proven the existence of different products: methyl 9(10)-acetoxystearate, 9(10)-acetoxystearic acid and the δ -lactone and γ -lactone derivatives. The proportion of the products depends a lot on the reaction conditions, especially the nature of the catalyst.

RESUMEN

Las últimas décadas han supuesto un avance hacia la química sostenible debido a todas las sustancias nocivas que se emiten al medioambiente y que de forma directa o indirecta afectan a todos los seres vivos. Se han implantado una gran cantidad tanto de leyes como de protocolos a nivel internacional, nacional y estatal que regulan la emisión de los productos contaminantes.

En la actualidad, el uso de materias primas renovables es un gran interés para la industria. Entre estas, destacan los ácidos, los ésteres grasos y sus alcoholes. El creciente interés por el uso de estos compuestos ha llevado al desarrollo de estos como reactivos y sustitutos en muchas síntesis industriales para dar productos fácilmente degradables y que no son tóxicos a nivel medioambiental. La funcionalización de los dobles enlaces de ésteres y ácidos grasos ha sido una propuesta atractiva en este ámbito, ya que da lugar a productos muy interesantes tanto para su venta directa como para intermediarios en otras síntesis.

En este estudio se ha llevado a cabo la adición del ácido acético al doble enlace del oleato de metilo utilizando catalizadores homogéneos y heterogéneos. Es una reacción catalizada por especies ácidas, por lo que se utilizó especies de esta naturaleza en distinta fase. En primer lugar, se utilizó ácido sulfúrico como catalizador homogéneo, y posteriormente ácido trílico, sustancia bastante más ácida con el fin de obtener mejores resultados. Se continuó el estudio con sólidos heterogéneos que presentan grupos ácidos de distinta éndole: Nafión-NR50, Amberlita-15, Dowex-50WX2, K10-Montmorillonita y Aquivion PW79S. Las condiciones se variaron en parámetros como es el tiempo de reacción, la cantidad de ácido acético y la cantidad de catalizador. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por cromatografía en fase gas. Se purificaron los productos mediante cromatografía en columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano:acetato de etilo, 9:1. Por último, se realizó la caracterización utilizando $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, APT o HSQC y herramientas cromatográficas como el CG-MS.

Estas técnicas espectroscópicas han probado la existencia de distintos productos: 9(10)-acetoxiestearato, ácido 9(10)-acetoxisteárico, y sus derivados en forma de δ -lactona y γ -lactona. La proporción de los productos va a depender mucho de las condiciones de reacción, sobre todo de la esencia del catalizador.

1. INTRODUCCIÓN

El avance de la industria y los procesos químicos junto al desarrollo con un compromiso sostenible, no ha sido una preocupación preponderante a lo largo de los años. Sin embargo, actualmente, la reducción del impacto de dichos procesos es un imperativo para la industria química de hoy en día, ya sea tanto para el cumplimiento de una legislación ambiental cada vez más estricta, como para satisfacer las expectativas de los clientes.

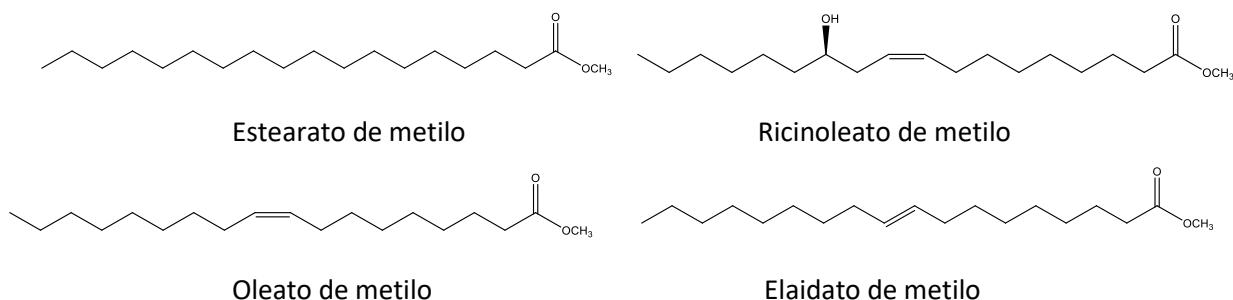
El crecimiento continuo de la población mundial, la necesidad de proveer los medios necesarios para aumentar la calidad de vida y la demanda creciente de productos, representan una carga cada vez más pesada para el medio ambiente. Sobre todo, cuando los recursos clásicos presentan una cierta saturación. El hecho de que las reservas de petróleo y gas sean limitadas y que las materias primas renovables sean biodegradables y no suelan conllevar ningún riesgo, abre paso a la llamada química verde o química sostenible.¹ Esto supone un correcto equilibrio entre la responsabilidad social, la protección del medio ambiente y un éxito económico.

Los materiales que se han utilizado comúnmente como materias primas renovables tienen su origen en compuestos generados por plantas, animales, microorganismos y sus derivados. Sin embargo, la sustitución de las materias primas fósiles por nuevos materiales renovables, no es nada fácil.² Esto se debe a que éstas pueden presentar menor impacto medioambiental, pero también suelen presentar distintas propiedades (vida útil, eficacia y eficiencia de los procesos...) que no suelen favorecer su auge.

Todavía existe un alto potencial para desarrollar nuevas vías de síntesis eficientes y respetuosas con el medio ambiente que conduzcan a nuevos productos o aplicaciones de productos ya existentes. Esta estrategia podría contribuir a disminuir nuestra dependencia de recursos naturales no renovables, y por tanto limitados, como el petróleo y todos sus derivados.³

De entre los distintos tipos de compuestos provenientes de materias primas renovables, los ácidos y ésteres grasos que forman parte de las grasas y aceites vegetales y animales, son un grupo importante en el que se centra la industria química.⁴ Son compuestos alifáticos que constan de un grupo éster o ácido terminal en el extremo de una cadena carbonada lineal, que puede ser saturada o con uno o varios dobles enlaces, aunque en algún caso presentan otra funcionalidad, como por ejemplo, el ácido ricinoleico.

Los principales ésteres metílicos y sus respectivos ácidos con interés industrial son los mostrados a continuación en la figura 1.



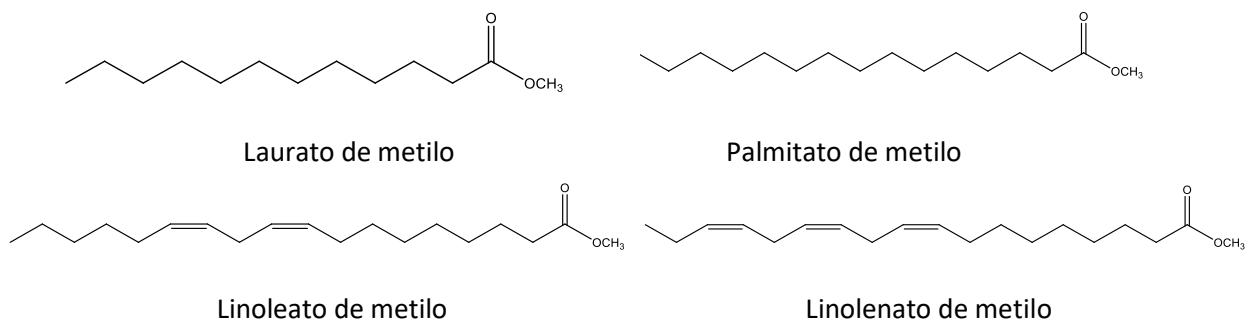


Figura 1. Ésteres más utilizados en la industria oleoquímica.

La funcionalización del doble enlace de estos compuestos resulta pues una propuesta atractiva para la industria química reemplazando a productos derivados del petróleo.⁴ La reactividad de un derivado insaturado va a depender del número de dobles enlaces y de su posición en la cadena. La yuxtaposición de dos dobles enlaces separados por únicamente un grupo metileno, confiere a éstos una mayor reactividad si lo comparamos con su análogo con los dobles enlaces más separados. Además, los dobles enlaces *cis* suelen ser más reactivos debido a su fácil acceso al catalizador, ya que presentan un menor impedimento estérico.⁵

La presencia de los dobles enlaces en la cadena hidrocarbonada de los ácidos grasos insaturados y derivados permite abrir la puerta a la funcionalización de dicha cadena a través de las reacciones típicas de dobles enlaces carbono-carbono.

Entre las principales aplicaciones de esta funcionalización se encuentran la obtención de diácidos utilizados como monómero en la obtención de polímero y la incorporación de cetonas o aldehídos en el doble enlace de dichos ésteres o ácidos grasos mediante carbonilaciones para la obtención de lubricantes, combustibles, cosméticos o agentes tensioactivos.⁶

Las aplicaciones de los ácidos y ésteres funcionalizados con un grupo éster y su consecuente hidrólisis, presentan aplicaciones como polímeros plastificantes a baja temperatura sustituyendo al PVC, por ejemplo.⁷ También sirven como monómeros en la síntesis de Nylon.⁹

Otro ejemplo interesante de reacciones sobre los dobles enlaces de ácidos grasos es la epoxidación del doble debido a su uso como polímeros o composites con excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas y también en su uso como disolventes, lubricantes, cosméticos, biofuel, aditivos, estabilizantes o plastificantes.⁸

En vista de este interés en la funcionalización de la cadena hidrocarbonada de los ácidos grasos o derivados, se decidió estudiar en este trabajo la adición de ácidos carboxílicos sobre dobles enlaces de ésteres grasos insaturados utilizando como catalizadores ácidos de Brönsted. Los productos resultantes pueden ser hidrolizados para dar hidroxiácidos, interesantes compuestos difuncionales que pueden servir como intermedios de nuevas transformaciones o tener aplicaciones por sí mismos, por ejemplo en procesos de polimerización.

2. ANTECEDENTES

Los aceites y las grasas de origen vegetal y animal han sido históricamente una fuente importante en la industria química sostenible. Durante los últimos veinte años, los nuevos métodos sintéticos se han ido aplicando a los ácidos y ésteres grasos para una selectiva funcionalización de la cadena alquílica.

El gran interés se ha centrado en la adición a dobles enlaces con la consecuente formación de un enlace C-O que permite la obtención de cadenas ramificadas o elongadas con interesantes aplicaciones como las comentadas previamente.¹⁰

La funcionalización de estos compuestos comienza con la búsqueda de la hidroxilación del doble enlace. Se lleva a cabo por primera vez en 1939 por Deatherage y Mattill.¹¹ Produjeron la autooxidación (figura 2) del doble enlace del oleato de metilo y el ácido oleico utilizando oxígeno dando lugar al epóxido. Seguidamente, introdujeron un ácido orgánico, acético en concreto, para posteriormente hidrolizar obteniendo finalmente el dihidroxíacido.

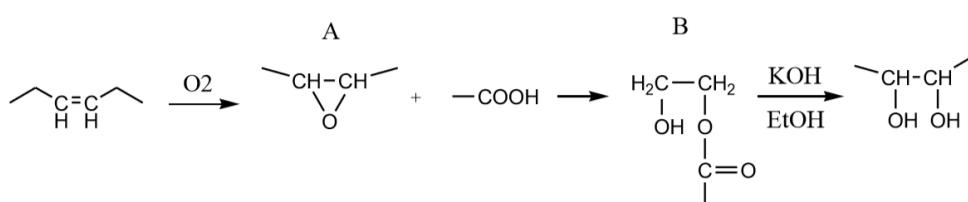


Figura 2. Reacción de autooxidación del oleato de metilo.

En los siguientes años se han buscado otras formas de obtener el dihidroxiestearato.

En 1945, Swern realizó la dihidroxilación del ácido oleico con ácido perfórmico, éste último se obtenía in situ a partir de agua oxigenada y ácido fórmico. Se alcanzó un rendimiento del 90%. Se intentó al mismo tiempo la reacción con ácido sulfúrico, pero la conversión fue bastante menor.¹²

Knight intentó dihidroxilar el oleato de metilo en 1948 a partir de ácido acético y una sal de cobalto como catalizador (figura 3). Los resultados no fueron los esperados, ya que el máximo rendimiento que se alcanzó fue de 17% a las 32 horas con una temperatura de 65°C. En esta reacción lo que se producía principalmente era la rotura del doble enlace del éster graso, dando lugar a sus consecuentes productos con una selectividad aproximadamente del 80%.¹³

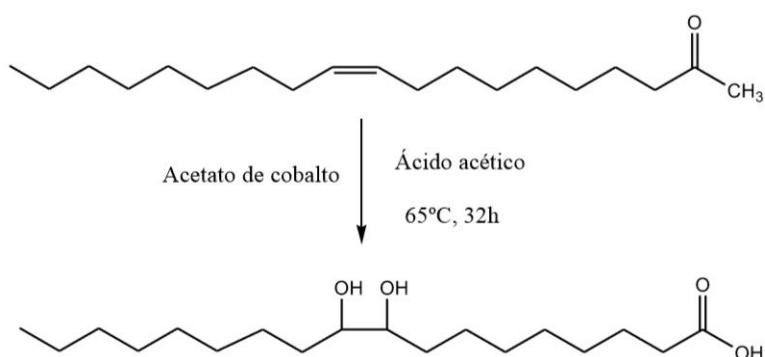


Figura 3. Reacción de dihidroxilación del oleato de metilo con acetato de cobalto como catalizador.

Otra de la reacción que inicialmente se llevó a cabo fue la hidroxilación a partir de apertura de epóxido. Los responsables fueron Wallace, Peterson, Chadwick y Barlow en 1958,¹⁴ lo que usaron peróxido de hidrógeno como agente epoxidante y una resina reticulada de intercambio catiónico como catalizador (en torno al 4%) con rendimientos de aproximadamente del 74% a 9-10 dihidroxiestearato. Se observaba la formación de una posible mezcla de poliéteres, por esto el rendimiento no era del 100%.

En este caso, se muestra la reacción en la figura 4.

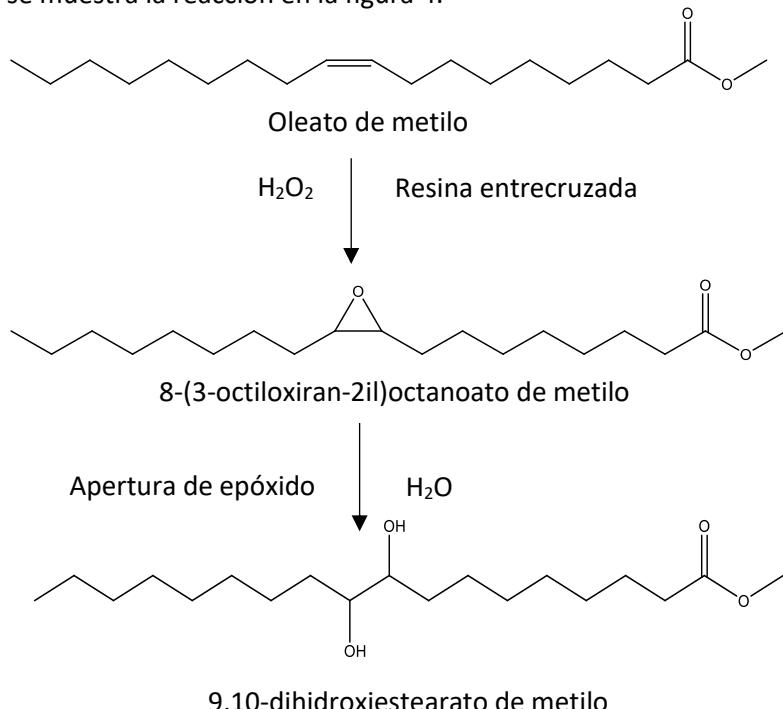


Figura 4. Reacción de dihidroxilación del oleato de metilo.

Estos compuestos también se han preparado mediante dihidroxilación con permanganato en medio básico para dar dioles vecinales o mediante dihidroxilación alílica con dióxido de selenio. La reacción con un N-óxido como oxidante y tetróxido de osmio como catalizador también da buenas conversiones del 9,10-dihidroxiestearato, pero este catalizador es altamente tóxico.^{15,16}

Los nuevos métodos de obtención de los dihidroxíacos y ésteres grasos se basan en el empleo de resinas como la Amberlita IR-120, Amberlita-15 y Dowex-50WX2, aunque la mejor conversión se obtiene con la primera, de aproximadamente un 90%.¹⁷

Apenas unos años más tarde, se llevaron a cabo múltiples adiciones de ácidos carboxílicos a los dobles enlaces tanto de ésteres grasos como de ácidos grasos.

En 1954, Koos, Knight y Swern¹⁸ realizaron la adición de ácido fórmico al ácido oleico. Los resultados mostraron que predominaban los isómeros del ácido 9- y 10-formiloxisteárico, ya que en la reacción podía ocurrir isomerización del doble enlace y producirse la adición en otras posiciones.

La reacción de adición procede lentamente en ausencia de catalizador, pero alcanza buenos rendimientos (90-100%) en tiempos considerables al añadir pequeña cantidad de moléculas ácidas (ácido perclórico, sulfúrico o trifluoroacético). Además, se puede forzar la hidrólisis de este grupo formiloxi en condiciones básicas para dar lugar al monohidroxiestearato.

La formiloxilación del ácido oleico con un catalizador de Bronsted es la mostrada en la figura 5.

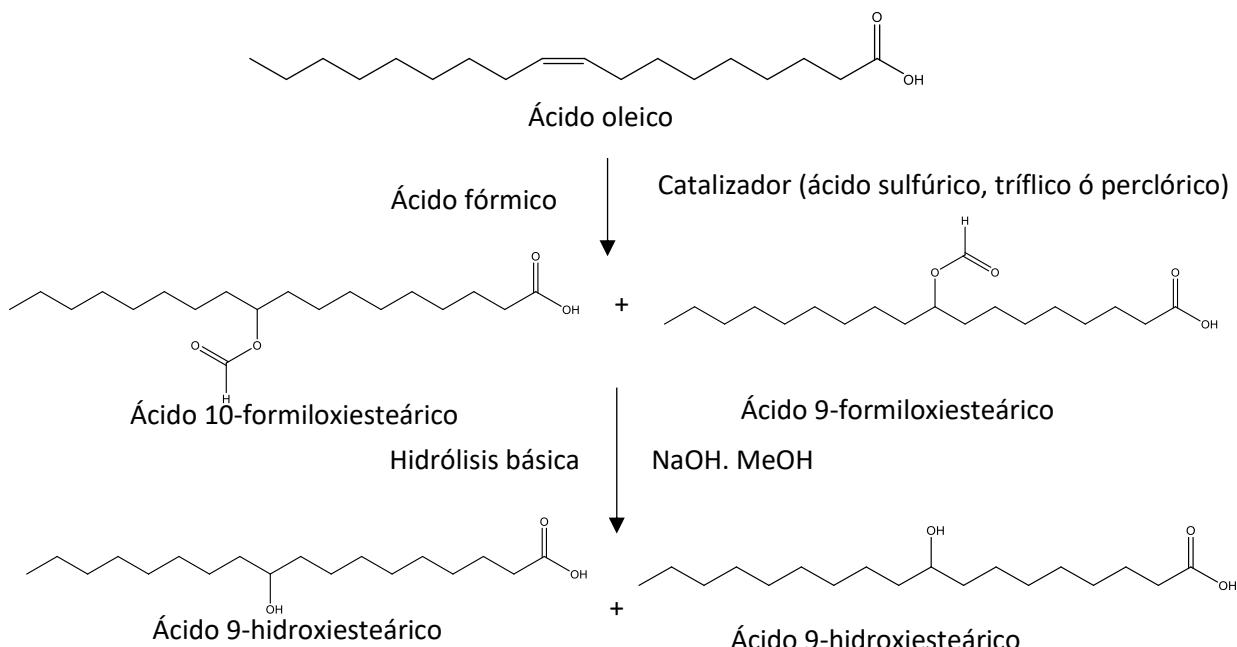


Figura 5. Reacción de formiloxilación e hidrólisis del ácido oleico.

Como continuación a estas investigaciones, en 1990 Lucas y Schafer¹⁹ probaron la formiloxilación del linoleato de metilo usando ácidos prócticos (sulfúrico) y ácidos de Lewis ($TiCl_4$, $SnCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ y HBF_4). Para los ácidos de Brönsted se encontró que se obtenían monoformilésteres, mientras que con ácidos de Lewis, se obtenía una mezcla de mono y diformilésteres. La reacción se muestra en la figura 6.

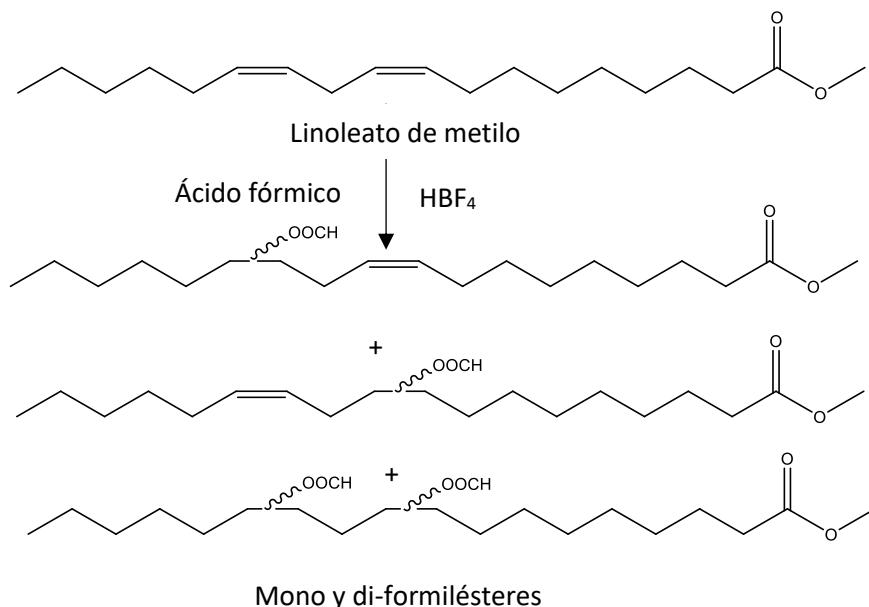


Figura 6. Reacción de formiloxilación del oleato de metilo.

En nuestro grupo de investigación también se han llevado a cabo reacciones de formiloxilación sobre el doble enlace de oleato de metilo.²⁰ Para llevar a cabo estas reacciones se utilizaron diversos catalizadores heterogéneos, obteniéndose buenos resultados en la mayoría de los

casos utilizando entre un 15 y un 50% de catalizador, y demostrando también la recuperabilidad de los catalizadores sólidos.

Los resultados más relevantes se muestran a continuación.

Entrada	Catalizador	Oleato: HCOOH (mmol)	% Cat.	t(h)	Conv. (%)	%MFS	%AFS	%Oleico
1	Ácido Sulfúrico	1:15	5	2,5	91	36	42	13
2	Nafión-NR50	1:15	15	24	94	4	76	14
3	Amberlita-15	1:15	15	24	98	5	71	22
4	Dowex-50WX2	1:15	15	24	92	8	21	63
5	K10	1:25	50	24	77	70	6	1

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1 mmol), HCOOH, reflujo (100°C)
MFS= metilformoxiestearatos de metilo
AFS= ácidos formoxisteáricos

También se han descrito en la literatura adiciones de ácido acético a ácidos grasos. La primera evidencia de esta reacción se tiene en 1967, en el estudio de la acetoxilación del oleato de metilo con resinas ácidas como catalizadores (Amberlita-IR-120, Nafion-NR50), llevado a cabo por Black y Beal.²¹ Se producían rendimientos del 45% aproximadamente hacia los productos 9 y 10-acetoxiestearatos (Figura 7). También se observó la aparición de estólidos (dímero) formados por transesterificación del grupo acetoxi del producto acetoxilado por ácido oleico presente en el medio. Los productos de la reacción pueden hidrolizarse en medio básico, como en el caso de la formoxilación, para dar lugar los ácidos hidroxisteáricos. Los autores describían en este trabajo que el ácido fórmico no reaccionaba, sin embargo, como se acaba de comentar, esto se demostró que no era cierto en un trabajo realizado en nuestro grupo de investigación.²⁰

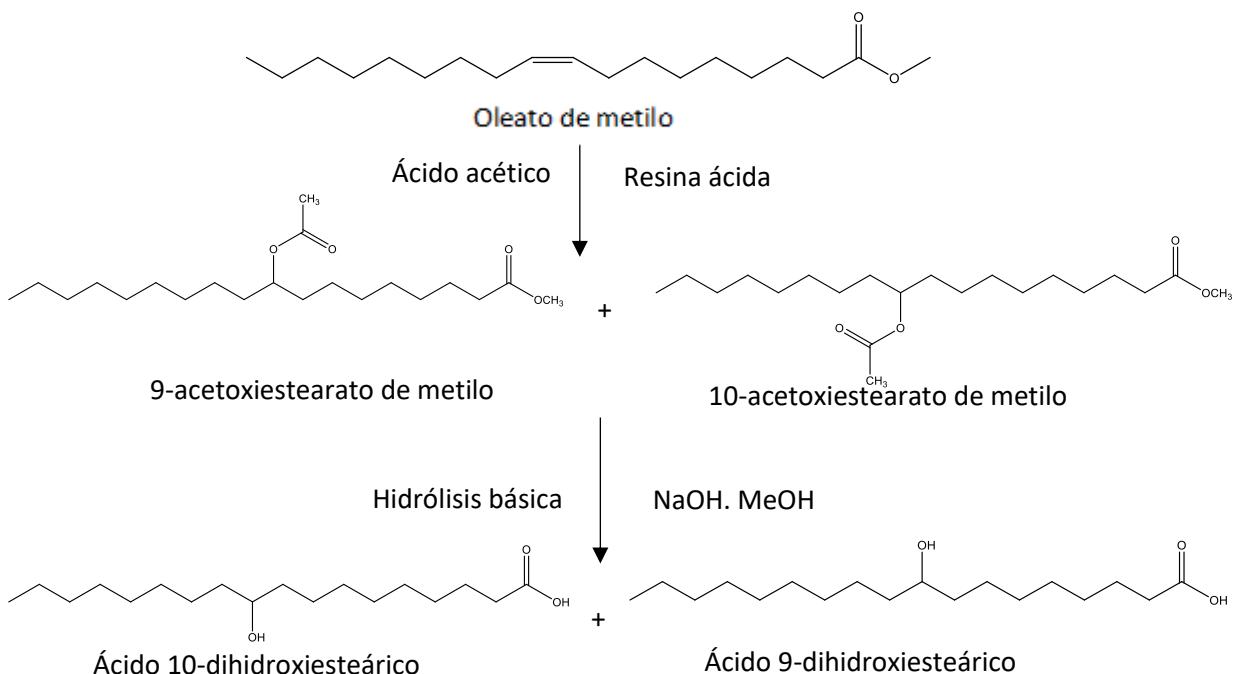


Figura 7. Reacción de acetoxilación e hidrólisis del oleato de metilo.

El principal fin de todas estas reacciones es la obtención del ácido graso hidroxilado. Dicho producto tiene interés ya que puede comportarse como un comómero en procesos de polimerización o ser un intermedio sintético de transformaciones más complejas.

Basándonos en estos resultados descritos en la literatura y los obtenidos en nuestro grupo de investigación en la reacción de formiloxilación, se planteó llevar a cabo un estudio de la adición de ácido acético sobre oleato de metilo catalizada por sólidos ácidos y así poder comparar con los obtenidos con ácido fórmico, y ver cuál sería el procedimiento ideal para obtener (tras una hidrólisis final) ácidos hidroxisteáricos.

3. OBJETIVOS

Los objetivos planteados para este estudio de trabajo de fin de grado son los siguientes:

- Estudio de la reacción de acetoxiloxilación del oleato de metilo usando ácidos de Brönsted como catalizadores homogéneos.
- Estudio y optimización de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con distintos catalizadores sólidos ácidos.
- Caracterización de los productos de reacción de la acetoxilación del oleato de metilo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Catalizadores homogéneos

En este estudio de acetoxilación del oleato de metilo se han utilizado dos catalizadores homogéneos ácidos. En primer lugar, se utilizó ácido sulfúrico, compuesto que se comporta como un ácido fuerte en su primera desprotonación ($pK_a = -3$), pero en la segunda, ya es débil ($pK_a = 1,99$). Además, es capaz de comportarse como oxidante. Seguidamente, se estudió el ácido trílico (CF_3SO_3H), que presenta una acidez muy superior a la del sulfúrico ($pK_a = -14,9$) aunque, no presenta propiedades oxidantes, por lo que es más estable tanto química como térmicamente.

4.2. Catalizadores heterogéneos

En cuanto a los catalizadores heterogéneos, en este trabajo se han empleado distintos sólidos ácidos de Brönsted para analizar su efecto en la reacción de acetoxilación de oleato de metilo. Los sólidos utilizados son catalizadores con distintas estructuras y propiedades texturales. Además, en algunos casos, poseen grupos ácidos de distinta naturaleza, de esta forma es posible evaluar su efecto en la reacción. Los catalizadores se enumeran a continuación:

- Nafión-NR50: se trata de una resina perfluorada con grupos sulfónicos terminales (Figura 8). Este catalizador sería el equivalente sólido del ácido trílico (CF_3SO_3H) empleado en fase homogénea.

La funcionalización del Nafión NR50 es de 0,89 mmol ácido/g catalizador.

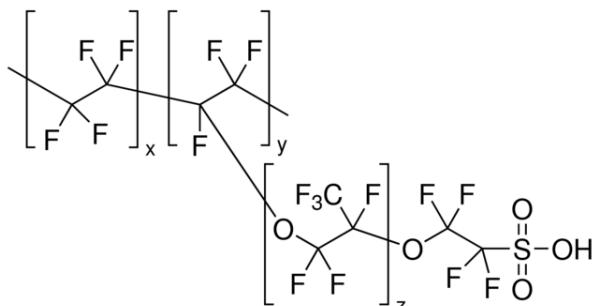


Figura 8. Estructura del Nafión-NR50.

- Amberlita-15: es un macro poliestireno reticulado obtenido por polimerización de estireno sulfonado y divinilbenceno que presenta grupos sulfónicos unidos a anillos aromáticos.¹⁸

La funcionalización de la Amberlita es de 4,6 mmol ácido/g catalizador seco y presenta un grado de entrecruzamiento del 20%.

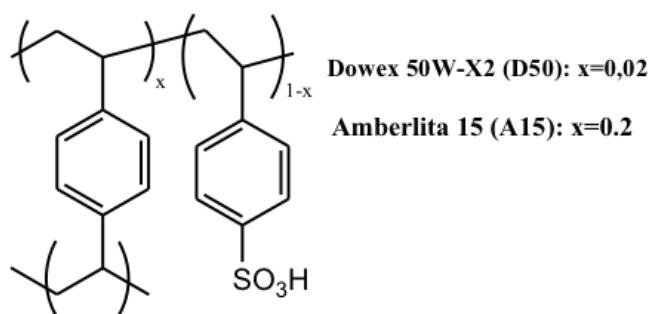


Figura 9. Estructura de la Amberlita-15 y la Dowex-50WX2

- Dowex-50WX2: es una resina de intercambio catiónico con la misma estructura que la Amberlita-15 pero que posee un grado de entrecruzamiento del 2%, lo que le proporciona una capacidad de hinchamiento que dependerá del disolvente utilizado, pudiéndose evaluar este efecto en los resultados de la reacción.

La funcionalización de la Dowex es de 4,46 mmol ácido/g catalizador seco.

- K10-Montmorillonita: es un hidroxisilicato de magnesio y aluminio. La arcilla está formada por dos capas tetraédricas de sílice entre las que se intercala una capa octaédrica de aluminio o magnesiosilicato. Además, la Montmorillonita que se emplea en este estudio presenta un tratamiento ácido que implica una sustitución parcial de los cationes en posiciones octaédricas por protones.²¹

La funcionalización de la K10 es de 0,59 mmol ácido/g catalizador seco.

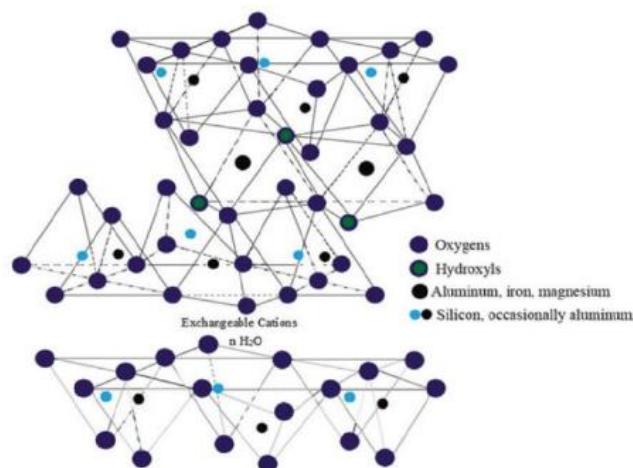


Figura 10. Estructura de la K10.

- Aquivion-PW79S: Se trata de un polímero de cadena lateral perfluorada y perfluoroxosulfonada, similar a la del nafión, lo que le proporciona igualmente una alta acidez a los grupos sulfónicos.

La funcionalización del Aquivion es de 1,26 mmol ácido/g catalizador seco.

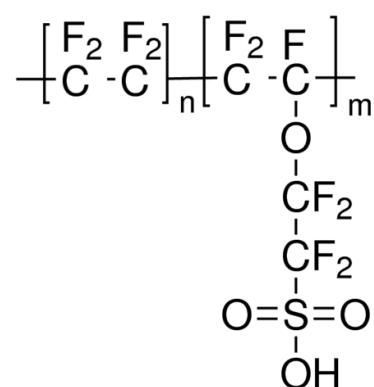


Figura 11. Estructura del Aquivion-PW79S.

4.3. Reacción de acetoxilación del oleato de metilo

La reacción genérica de acetoxilación del oleato de metilo que se ha llevado a cabo en este trabajo es la que se muestra en la figura 12.

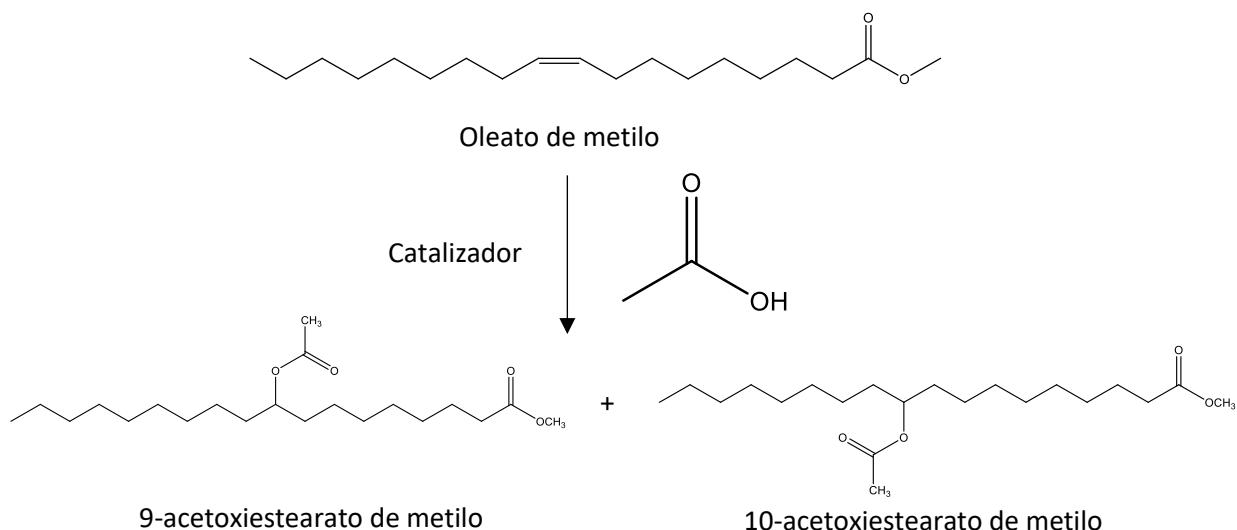


Figura 12. Esquema de la reacción genérica de la acetoxilación del oleato de metilo.

El éster graso utilizado en esta reacción es el oleato de metilo, con 18 carbonos y la presencia un doble enlace *cis* en posición 9. El otro reactivo utilizado es el ácido acético, ácido orgánico de dos átomos de carbono.

El ácido acético se adiciona sobre el doble enlace del oleato de metilo y además, este proceso está catalizado por un ácido de Brönsted. La reacción de acetoxilación del oleato de metilo conduce a la formación de los correspondientes 9 y 10-acetoxiestearatos de metilo (MAS). Sin embargo, durante el transcurso de la reacción, se observa también la hidrólisis del oleato de metilo a ácido oleico, el producto de isomerización del doble enlace a *trans* (elaidato y ácido elaidíco) y la hidrólisis parcial de los productos de reacción a los ácidos 9 y 10-acetoxisteáricos (AAS). Estos últimos productos no afectarían negativamente al resultado final de la reacción, ya que el fin último es obtener ácidos hidroxisteáricos por hidrólisis total de todos los grupos éster de las moléculas. Estos ácidos hidroxisteáricos son potenciales monómeros para reacciones de polimerización o intermedios para la obtención de moléculas más complejas.

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases determinando la conversión del oleato por comparación del área final del propio oleato de metilo con la suma de áreas de cada uno de los productos de la reacción. De la misma forma se obtiene el porcentaje de conversión hacia cada uno de los productos de la reacción relacionando su área con la suma total de las áreas de todos productos.

En la figura 13 se puede ver un chromatograma típico de la reacción. Ambos isómeros 9 y 10 – acetoxiácidos y 9 y 10-acetoxiésteres dan una única señal por cromatografía de gases en estas condiciones.

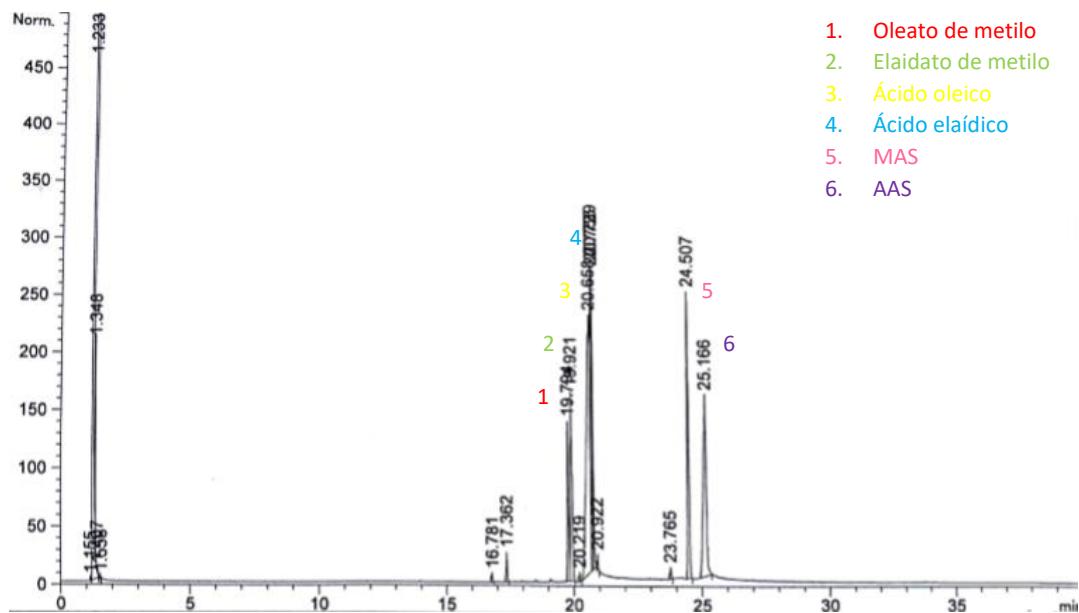


Figura 13. Cromatograma de la reacción con ácido sulfúrico.

4.3.1. Reacción en fase homogénea

Se comenzó llevando a cabo la reacción de acetoxilación usando ácido sulfúrico como catalizador homogéneo debido a que conducía a buenos resultados en la reacción de formiloxilación.²⁰

En la tabla 1 se recogen los resultados obtenidos en esta reacción.

Tabla 1. Resultados de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con ácido sulfúrico y ácido acético glacial.

Entrada	Oleato:AcOH (mmol)	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. (%)	%MAS	%AAS	%Oleico + Elaídico
1	1:20	15	1	22	3	0	19
2			16	100	7	19	74
3			24	100	1	31	68
4	1:20	5	1	24	9	0	15
5			24	100	2	44	53
6	1:50	5	1	18	7	0	11
7			18	82	14	18	50
8			24	98	2	38	59

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1,69 mmol), ácido acético glacial, ácido sulfúrico, reflujo (120°C)

Como se ve en esta tabla, se comenzó probando la reacción usando una relación molar oleato de metilo:ácido acético de 1:20 y un 15% de ácido sulfúrico como catalizador (tabla 1, entradas 1-3). Con estas condiciones se obtiene una conversión total a las 16 horas de reacción, aunque la selectividad hacia los productos deseados sea baja (7% MAS y 19% AAS). Los subproductos de la reacción fueron ácido eláídico y oleico (selectividad 74%). Con estos resultados se decidió

reducir la cantidad de catalizador al 5% (tabla 1, entrada 5). En este caso se llega también a un 100% de conversión a las 24 horas, aunque la selectividad a productos deseados se mejora (44% AAS y 2% MAS).

En el siguiente experimento se aumentó la relación molar de acético hasta 1:50 para ver el efecto de la cantidad de ácido acético en el medio de reacción. Sin embargo, los resultados obtenidos no fueron muy distintos que en los casos anteriores.

Como en estas reacciones se han obtenido una gran cantidad de ácido oleico proveniente de la hidrólisis de oleato, se decidió hacer un experimento para comprobar la reactividad de este ácido oleico en las condiciones de reacción. Los resultados se recogen en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la reacción de acetoxilación del ácido oleico con ácido sulfúrico y ácido acético glacial.

Entrada	Oleato:AcOH (mmol)	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. Total (%)	%MAS	%AAS
1	1:20	5	1	0	0	0
2			4	4	0	4
3			24	13	0	13
Reactivos y condiciones: ácido oleico (1,69 mmol), ácido acético no glacial, ácido sulfúrico, reflujo (120°C)						

Se puede observar que la reacción del ácido oleico es mucho más baja que la del oleato de metilo. Por lo que se puede decir que una vez se hidroliza, la reacción prácticamente no avanza.

Se pensó en usar un ácido acético para análisis al 99,8% de pureza, pero al llevar a cabo las reacciones, las conversiones obtenidas no superaban el 60%, sin mejorar la conversión hacia los productos. Un estudio más profundo de estas últimas reacciones mostró que el ácido sulfúrico se desactivaba, ya que al añadir una pequeña cantidad adicional, se conseguía llegar hasta el 80% de conversión. Una explicación a esto podría ser que el ácido sulfúrico puede comportarse también como oxidante, reaccionando con trazas de acetaldehído presentes en la botella de ácido para análisis. Por este motivo, se decidió seguir trabajando con el acético glacial usado en las primeras reacciones, que no daba este problema.

Con todos estos resultados, se pensó usar otro ácido como catalizador homogéneo, eligiéndose el trílico, puesto que al ser más ácido, podría dar lugar a mejores resultados y con la ventaja en este caso de que no posee propiedades oxidantes. Al utilizar este ácido, se observó la formación de estos dos nuevos compuestos, la γ -eicosanolactona y la δ -eicosanolactona (figuras 14 y 15), detectadas al analizar nuestro crudo de reacción en GS-MS y por comparación de datos descritos en la bibliografía.²³ Además, la relación en cuanto a la generación de estos dos compuestos va a ser de 90:10, respectivamente, si analizamos las áreas de los cromatogramas³.

La obtención de estos productos puede deberse a una transposición a lo largo de la cadena del carbocatión intermedio de la reacción hasta las posiciones 3 y 4 de la cadena hidrocarbonada. La lactona podría formarse o bien por adición del ácido carboxílico del propio ácido graso, o por transesterificación del grupo acetoxi. Aunque las lactonas no son los productos que buscábamos inicialmente, una hidrólisis de las mismas, nos conducirían a hidroxiácidos al igual que MAS y AAS.

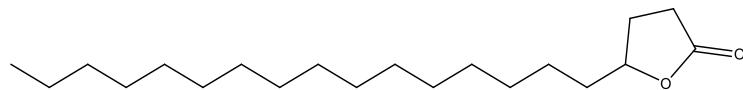


Figura 14. γ -eicosanolactona.

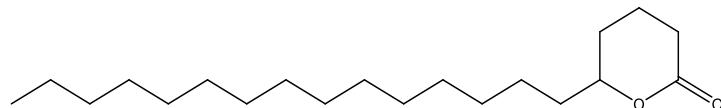


Figura 15. δ -eicosanolactona.

Los resultados obtenidos en esta ocasión se recogen en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con ácido trílico y ácido acético glacial.

Entrada	Oleato:AcOH (mmol)	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv Total (%)	%MAS	%AAS	%Oleico	%Lactona
1	1:20	5	1	58	43	6	9	0
2			14	98	0	32	41	25
3	1:20	10	3	95	13	32	44	6
4			24	97	0	0	8	88
5	1:20	20	18	98	0	43	50	0
6			24	99	0	19	13	66
7			42	99	0	13	10	75
8	1:20	30	1	99	4	41	43	10
9			18	99	0	31	23	42
10			24	99	0	18	25	53
11			42	99	0	13	13	70
12	1:10	5	1	60	39	10	11	0
13			3	80	20	27	33	0
14			5	94	7	38	46	4
15			24	99	0	39	37	23
16	1:50	5	3	69	61	5	3	0
17			24	92	16	46	30	1
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1,69 mmol), ácido acético glacial 99%, ácido trílico, refluxo (120°C)								

Se comenzó usando una relación de oleato:ácido acético de 1:20 y un 5% de catalizador, como en el caso de las reacciones con ácido sulfúrico (tabla 3, entradas 1-2). Se vio que a las 14 horas desaparecía todo el oleato y los productos eran AAS y un 25% de lactona. A continuación, se

quiso valorar el efecto del porcentaje de catalizador utilizado. Al pasar a usar un 10% de catalizador (tabla 3, entradas 3-4), se llegan a obtener en 24 horas un 88% de lactonas, siendo el resto de productos despreciables. Recalcar de nuevo, que aunque no son los productos deseados, podrían usarse para obtención de hidroxiácidos. Por lo que este resultado es bastante destacable. Los resultados obtenidos con un 20 y 30% de catalizador (tabla 3, entradas 5-11), son similares, con la misma tendencia de aumento de lactonas a lo largo del tiempo y disminución del resto de productos. Posteriormente, se quiso evaluar la cantidad de acético en el medio, manteniendo el mismo porcentaje de catalizador al 5%. Cuando se usa una menor cantidad de acético (tabla 3, entradas 12-15), los resultados, apenas varían con los obtenidos inicialmente. Sin embargo, al aumentar la relación oleato: ácido acético hasta 1:50 (tabla 3, entradas 16-17), se observa que apenas se forman lactonas, ya que desfavorece la isomerización.

Como en el caso del ácido sulfúrico, se decidió llevar a cabo el uso de ácido oleico como reactivo de partida para ver el efecto del ácido trílico en esta reacción.

El resultado de la reacción se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados de la reacción de acetoxilación del ácido oleico con ácido trílico y ácido acético glacial.

Entrada	Oleato:AcOH (mmol)	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. Total (%)	%MAS	%AAS	%Lactona
1	1:20	5	1	49	0	49	0
2			24	60	0	49	11
Reactivos y condiciones: ácido oleico (1,69 mmol), ácido acético glacial 99%, ácido trílico, reflujo (120°C)							

Se observa que se obtienen conversiones mayores (60%) que las obtenidas con ácido sulfúrico (13%), aunque no se llegan a las conversiones cercanas al 100% que se obtienen con oleato de metilo. En cuanto a la cantidad de lactona obtenida en esta reacción y en estas condiciones con un 5% de catalizador, es también menor que con oleato de metilo.

4.3.2. *Caracterización de los productos de reacción*

La caracterización de los productos se llevó a cabo a partir del crudo de una reacción en fase homogénea catalizada por ácido trílico para poder caracterizar también las lactonas. Se eligió una de las reacciones con mejores conversiones obtenidas durante todo el proceso y se realizó una purificación del crudo de reacción por cromatografía de columna usando sílice como fase estacionaria y como eluyente una mezcla de hexano:acetato de etilo 9:1 para una óptima separación.

La caracterización de estos compuestos se llevó a cabo por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, APT, HSQC y CG-MS

CARACTERIZACIÓN DEL 9(10)-ACETOXIESTEARATO DE METILO (MAS)

Las señales encontradas en el espectro de resonancia magnética de protón son las presentadas en la figura 16.

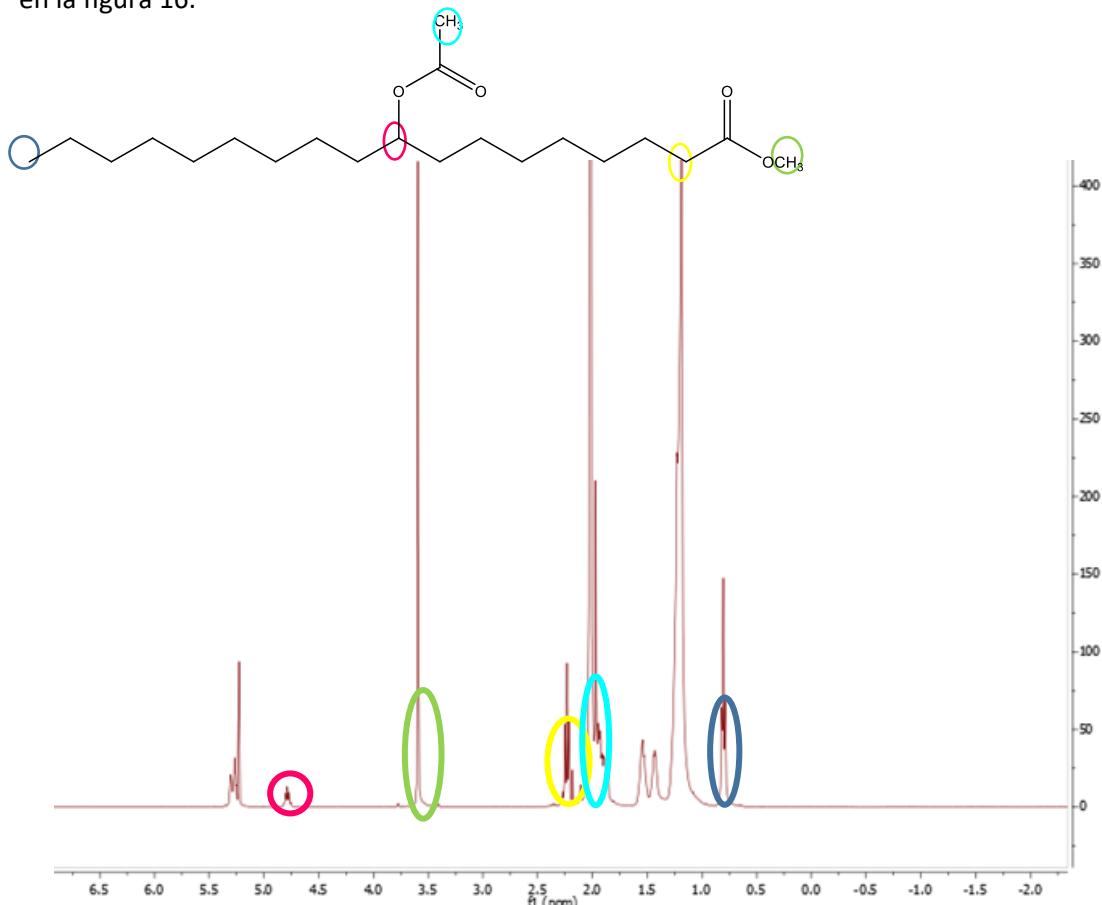


Figura 16. ^1H -RMN del acetoxiestearato de metilo.

En el espectro se muestran asignadas las distintas señales con los protones correspondientes de la estructura de este compuesto. Por ejemplo el singlete que aparece a 3,6 ppm corresponde al hidrógeno del metilo del éster graso. A 2,02 ppm se observa otro singlete correspondiente al hidrógeno metílico en alfa del grupo acetoxi, mientras que la señal debida a los protones en alfa al éster graso, aparece como triplete sobre 2,2 ppm. Otra señal característica de la molécula aparece a 4,8 ppm, correspondiente al hidrógeno del grupo $-\text{CH}_2-$ de la cadena unido al grupo acetoxi. La señal que aparece menos desapantallada es la que se debe a los protones pertenecientes al grupo metilo terminal del éster graso (0,89 ppm). Hay que indicar que la presencia de señales en torno a 5,3 ppm se debe a los dobles enlaces del oleato de metilo que no ha podido ser separado correctamente

CARACTERIZACIÓN DEL ÁCIDO 9(10)-ACETOXIESTÉRICO (AAS)

Las señales mostradas en el espectro (figura 17) permiten la identificación de la estructura del producto. Lo característico es que desaparece el singlete de 3,6 ppm correspondiente a los hidrógenos metílicos y que aparece una señal ancha sobre 11,4 ppm que corresponderá al protón del ácido. Se muestran también el triplete correspondiente a los hidrógenos en alfa del ácido graso que aparece a 2,3 ppm y la señal de 4,8 ppm como el protón unido al carbono de la cadena directamente relacionado con el grupo acetoxi. El triplete observado sobre 0,9 ppm se debe a los hidrógenos metílicos terminales del ácido graso. Se pueden identificar los protones

en alfa del grupo acetoxi, ya que aparecen como un singlete en torno a 2 ppm. Por último, se observa también la señal sobre 5,3 ppm debida a los hidrógenos del doble enlace del ácido oleico porque no se ha podido optimizar la separación de estos dos compuestos (como para el caso del MAS).



Figura 17. ^1H -RMN del ácido acetoxiesteárico.

CARACTERIZACIÓN DE LAS δ -LACTONA Y γ -LACTONA

La δ -lactona y γ -lactona son especies con las que va a ocurrir lo mismo que con el MAS o el AAS y no se van a poder separar espectroscópicamente ni cromatográficamente, por lo que el espectro es una mezcla de ambos compuestos.

En el espectro ^1H -RMN (figura 18) se puede caracterizar la estructura de estos compuestos. Por ejemplo, la señal que aparece más desapantallada (4,24 ppm) corresponde al hidrógeno del carbono contiguo al oxígeno en el ciclo y que además está unido al resto de cadena grasa. También se puede asignar el triplete a 2,5 ppm que corresponde a los dos hidrógenos en alfa al carbonilo y el multiplete de 2,3 ppm que corresponde a los hidrógenos contiguos que pertenecen también al ciclo.

Las señales que pueden observarse entre 1,3-2 ppm pueden deberse a la presencia de la δ -lactona (ciclo de seis miembros), que se encuentra en el medio en muy baja proporción en comparación con la γ -lactona, pero hay que tener en cuenta su presencia. Como en el caso anterior, se puede observar la presencia de reactivo de partida (hidrógenos olefínicos a 5,3 ppm).

Las señales residuales que se observan sobre 4.8 ppm, se deben a la pequeña presencia de producto deseado, que como la reacción de formación de lactonas es un equilibrio (aunque muy desplazado a la formación de ésteres cíclicos).

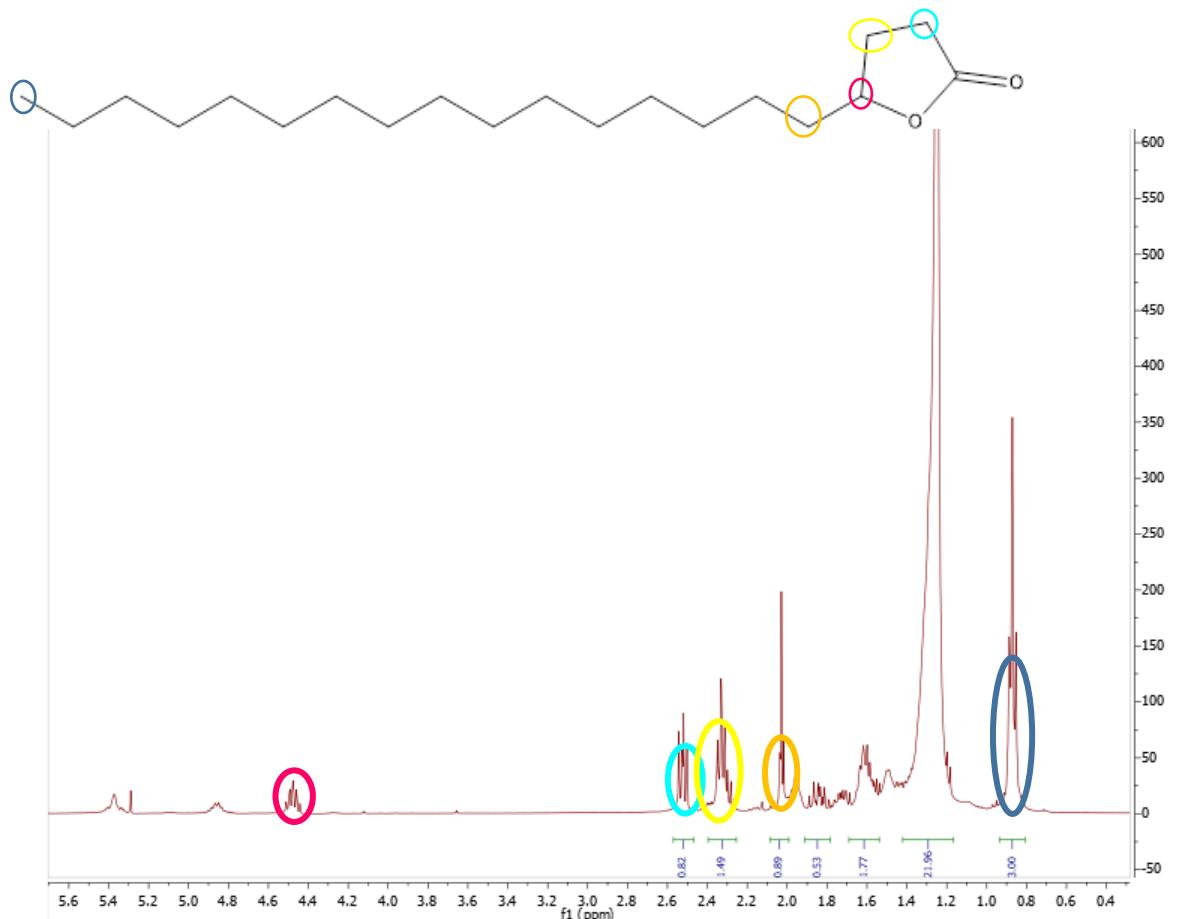
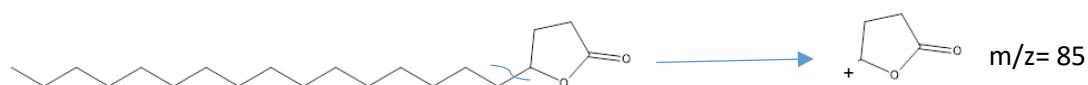


Figura 18. ^1H -RMN de la δ y γ -lactona

El espectro de masas de la lactona (figura 19) nos permite confirmar que efectivamente es este compuesto ya que el pico base presenta una $m/z=85$, lo que confirma que la rotura más favorable es la que produce el ión del éster cíclico de la siguiente forma:



El espectro de masas (figura 19) obtenido para la caracterización de este compuesto, es el siguiente:

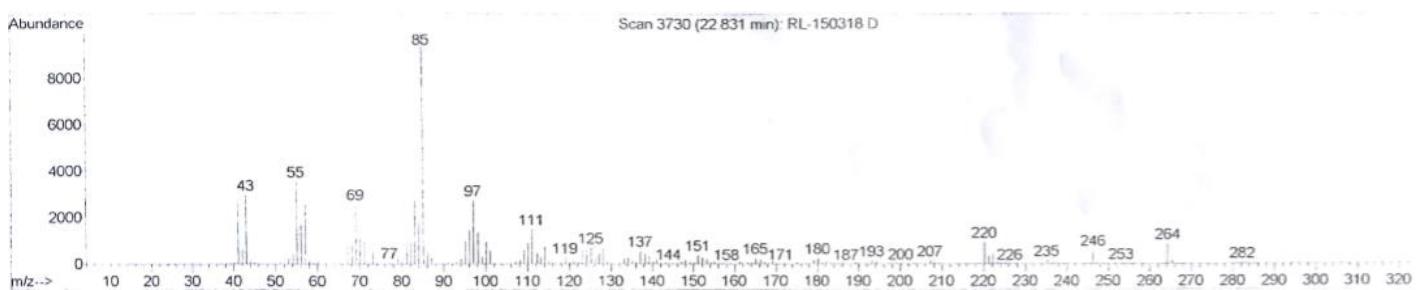


Figura 19. Espectro CG-MS de la lactona.

4.3.3. Reacción en fase heterogénea

En este aparato se comentan los resultados con los distintos catalizadores sólidos. En todos los casos se utiliza una relación oleato de metilo: acético de 1:20 por ser la relación que mejor resultados daba en fase homogénea y se hace un estudio de la cantidad de catalizador con cada uno de ellos.

REACCIÓN CON NAFIÓN-NR50

El primer catalizador sólido estudiado fue el Nafión-NR50 que proporcionó los resultados mostrados en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con Nafión-NR50 y ácido acético glacial

Entrada	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. Total (%)	%MAS	%AAS	%Oleico	%Lactona
1	5	1	2	2	0	0	0
2		24	40	7	13	14	5
3		48	83	27	26	19	11
4	15	1	17	15	1	1	0
5		24	88	15	32	26	15
6		48	98	3	38	25	31
7	30	1	26	20	2	3	1
8		24	97	4	36	31	26
9		48	98	1	29	24	44
10	50	1	30	24	3	2	1
11		24	98	3	40	32	24
12		48	99	0	38	24	37

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1,69 mmol), ácido acético 99%, Nafión-NR50, reflujo (120°C)

Al usar este catalizador ácido, con estructura equivalente a la del ácido trílico, se vuelven a detectar la formación de lactonas en el medio de reacción. Se puede observar que es necesario usar más de un 15% de catalizador para llegar a conversiones totales en 24-48 horas. Los resultados más favorables se obtienen con un 30 % de catalizador (tabla 5 entrada 7-9), donde se llega a un 97% de conversión a las 24 horas. Al igual que en fase homogénea, se observa un aumento del contenido de lactonas a lo largo del tiempo, disminuyendo los correspondientes MAS y AAS, y también ligeramente el contenido de oleico.

REACCIÓN CON AQUIVION- PW79S

A continuación, se utilizó el Aquivion-PW79S, basado también grupos sulfónicos con cadenas perfluoradas, lo que le confiere mayor acidez. Sus resultados dieron lugar a los resultados obtenidos en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con Aquivion-PW79S y ácido acético glacial.

Entrada	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. Total (%)	%MAS	%AAS	%Oleico	%Lactona
1	5	1	37	37	0	0	0
2		6	58	45	2	11	0
3		24	92	10	47	30	5
4	15	1	58	44	6	8	0
5		6	96	6	49	38	3
6		24	100	0	51	42	7
7	30	1	66	38	14	14	0
8		6	99	0	48	41	10
9		24	99	0	38	28	33
10	50	1	73	30	23	20	0
11		6	100	3	49	39	9
12		24	99	0	39	28	33
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1,69 mmol), ácido acético glacial 98%, Aquivion-PW79S, reflujo (120°C)							

Los resultados obtenidos con Aquivion nos muestran que es más activo que el Nafión, ya que en tiempos más cortos, alcanzamos los mismos resultados. Por ejemplo, a las 6 horas, usando un 15% de catalizador, tenemos ya un 96% de conversión (tabla 6, entrada 5). La distribución de los productos obtenidos con Aquivion, es prácticamente igual a la obtenida con NR50, observándose un porcentaje de lactonas en torno al 30% al cabo de 24 horas.

Hay que resaltar que estos sólidos serían los equivalentes al ácido tríflico en fase homogénea y el porcentaje de lactona que se obtiene al utilizarlos es muy inferior.

REACCIÓN CON AMBERLITA-15

Se llevaron a cabo los mismos experimentos con la Amberlita-15. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con Amberlita-15 y ácido acético glacial.

Entrada	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. Total (%)	%MAS	%AAS	%Oleico
1	5	1	3	3	0	0
2		5	12	12	0	0
3		24	27	27	0	0
4	15	1	4	4	0	0
5		5	30	21	1	4
6		24	64	36	13	16
7	30	1	18	18	0	0
8		6	53	45	4	4
9		24	80	24	31	22
10	50	1	4	4	0	0
11		6	71	29	38	3
12		24	84	20	35	25
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1,69 mmol), ácido acético glacial 99%, Amberlita-15, reflujo (120°C)						

Es de destacar que en este caso, no se detecta la presencia de lactonas, posiblemente por la menor acidez de los grupos arilsulfónicos de la amberlita. Con A15 no se obtienen conversiones tan altas como en NR50 o Aquivion, aunque van aumentando las conversiones máximas al aumentar la cantidad de catalizador, no se pasa de un 84% de conversión al usar un 50% (tabla 7, entrada 12). La distribución de los productos es similar con cualquier proporción de catalizador, pero con un 30 y 50%, se obtienen más cantidades de productos parcialmente hidrolizados.

REACCIÓN CON DOWEX-50WX2

Se estudió la reacción con Dowex-50WX2. En la tabla 9 se agrupan las conversiones obtenidas, variando la misma cantidad de catalizador que con el resto de sólidos.

Tabla 8. Resultados de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con Dowex-50WX2 y ácido acético glacial.

Entrada	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. Total (%)	%MAS	%AAS	%Oleico	%Lactona
1	5	1	10	10	0	0	0
2		6	34	34	0	0	0
3		24	59	43	8	8	0
4	15	1	26	26	0	0	0
5		6	53	45	4	3	0
6		24	73	28	26	15	4
7	30	1	33	31	2	1	0
8		6	63	26	18	15	4
9		24	97	1	29	33	33
10	50	1	48	41	3	4	0
11		6	81	33	30	14	4
12		24	100	3	50	23	25
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1,69 mmol), ácido acético glacial 98%, Dowex-50WX2 reflujo (120°C)							

La D50WX2, como ya se ha dicho tiene una estructura similar a la A15 con grupos arilsulfónicos, pero un menor entrecruzamiento (2% mientras la A15 presenta un 20%). Se ha visto en trabajos anteriores que hay que guardar especial atención en el secado del catalizador, ya que presenta un tiempo óptimo de secado.²⁴ Se sabe que su actividad óptima se obtiene tras un secado de tres semanas, y tanto un tiempo menor (por presencia de agua), como uno mayor (por degradación de catalizador), conduce a peores conversiones. Este parámetro causa problemas de reproducibilidad de resultados.

Si se comparan los resultados del Dowex con Amberlita-15, se observa que las conversiones, en todos los casos, son mayores con la resina Dowex, en cualquier tiempo y con cualquier porcentaje de catalizador. Curiosamente, en este caso, se llegan a observar la formación de lactonas a partir de las seis horas de reacción cuando se usa un 30 y 50% de catalizador. A pesar de tener los mismos grupos arilsulfónicos que la Amberlita-15, estos deben estar más accesibles en Dowex por tener un menor entrecruzamiento y facilitarse así el hinchado de la resina.

REACCIÓN CON K10-MONTMORILLONITA

El siguiente catalizador heterogéneo utilizado fue la K10-Montmorillonita cuyas conversiones obtenidas fueron las mostradas en la tabla 9.

Tabla 9. Resultados de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con K10 y ácido acético glacial.

Entrada	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. Total (%)	%MAS
3	5	6	2	2
4		24	4	4
7	15	6	8	8
8		24	22	22
11	30	6	25	25
12		24	41	41
15	50	5	25	25
16		24	47	47
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1,69 mmol), ácido acético glacial 98%, K10-Montmorillonita, reflujo (120°C)				

Esta arcilla es el único catalizador utilizado en este trabajo que no presenta grupos sulfónicos en su estructura, si no que la acidez viene dada por los protones que presenta entre las capas de silicatos.

Viendo los resultados de la tabla 9, se aprecia que este catalizador es mucho menos activo que cualquiera de los anteriores. Únicamente en el caso de usar un 30 o 50% de catalizador, se llega a un 40% de conversión total a las 24 horas, aunque es destacable que los únicos productos que se obtienen (selectividad 100%) son los MAS. No se observa ningún producto de hidrólisis.

Es el mejor catalizador para la obtención de este tipo de compuestos, aunque implique el uso de una alta cantidad de sólido.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos empleados no requieren de ningún tratamiento previo para su uso y son comerciales (ácido sulfúrico y ácido trílico).

5.2. Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos requieren de un secado previo. Para esto se utiliza un desecador a vacío a 120°C, el secado debe llevarse a cabo al menos 24 horas.

5.3. Reacción de acetoxilación del oleato de metilo

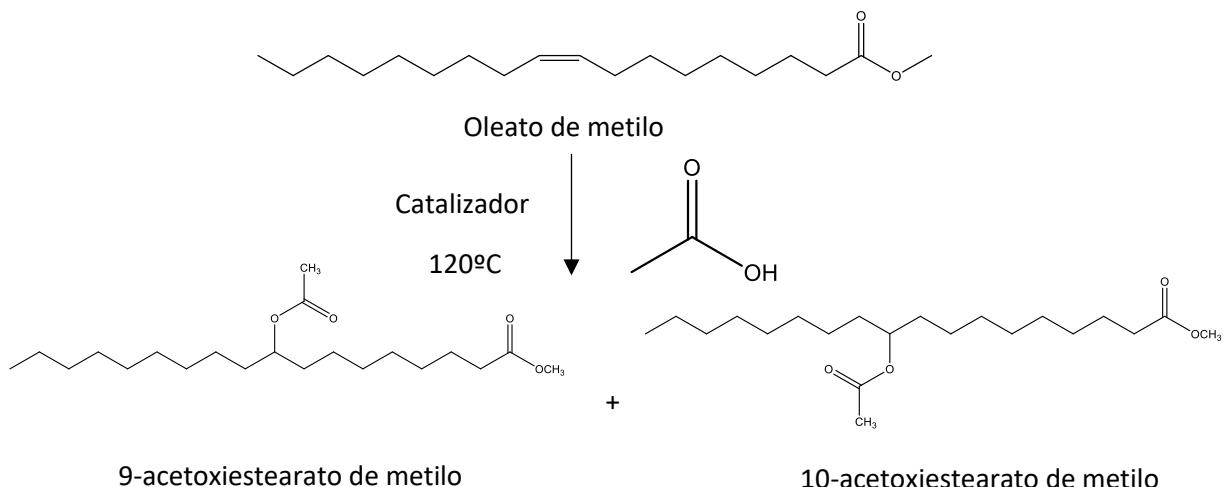


Figura 20. Esquema de la reacción genérica de la acetoxilación del oleato de metilo.

5.3.1. Reacción en fase homogénea

En un matraz de 10 ml se pesan 520,8 mg (1,69 mmol) de oleato de metilo y se añaden al matraz de reacción 1,9 mL (33,4 mmol) de ácido acético y la cantidad correspondiente de catalizador homogéneo. Se calienta la mezcla a reflujo a 120°C.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se añaden 30 mL de una disolución acuosa saturada de NaHCO₃. La mezcla se extrae con 3x10mL de diclorometano. Se juntan las fases orgánicas, se secan con sulfato de magnesio anhídrico y se concentran a vacío en el rotavapor.

5.3.2. Reacción en fase heterogénea

La reacción es prácticamente igual modificando la forma de añadir y retirar el catalizador.

Se añade en un matraz de 10 mL la cantidad de catalizador heterogéneo empleada en cada caso. Se pesan 520,8 mg (1,69 mmol) de oleato de metilo y se añade al matraz de reacción. Se incorporan 1,9 mL (33,4 mmol) de ácido acético. Se calienta a reflujo a 120°C.

La reacción se monitoriza mediante cromatografía de gases.

Una vez finalizada la reacción, el catalizador se separa del crudo por filtración y se lava con diclorometano. El crudo se utiliza para la determinación de resultados por cromatografía de gases.

6. CONCLUSIONES

- Se ha podido llevar a cabo la reacción de acetoxilación sobre el doble enlace del oleato de metilo en fase homogénea mediante dos catalizadores ácidos. Con ácido sulfúrico, las condiciones óptimas se alcanzan con una relación oleato:acético de 1:20 y un 5% de catalizador alcanzando conversiones del 100%, aunque más de la mitad corresponde a la propia hidrólisis del oleato de metilo a ácido oleico. En las mismas condiciones, el ácido trílico conduce a un 98% de conversión en 14 horas, aunque en este caso hay que destacar la aparición de la γ -eicosanolactona y la δ -eicosanolactona, subproductos de la reacción, pero igualmente válidas para la obtención de hidroxiácidos. Se pudieron caracterizar todos los productos de estas reacciones mediante distintas espectroscopías de RMN y CG-MS.
- Se ha comprobado que el ácido oleico es menos reactivo que el oleato de metilo y solo con ácido trílico se consigue llegar a un 60% de conversión en 24 horas.
- Se ha conseguido llevar a cabo también la reacción de acetoxilación de oleato de metilo en fase heterogénea. Los catalizadores heterogéneos son, en general, menos reactivos que los homogéneos y es necesario, en la mayoría de los casos, usar el menos un 30% de catalizador para obtener los mejores resultados con cada uno de ellos.
- En cuanto a los catalizadores con cadenas perfluorosulfónicas, los mejores resultados se obtienen con el Aquivion. Incluso aquí, puede reducirse la cantidad de catalizador hasta un 15% para obtener un 96% de conversión en 6 horas. En cuanto a las resinas arilsulfónicas (Amberlita-15 y Dowex-50WX2), se obtienen resultados similares a los obtenidos con los perfluorosulfónicos. Solo en el caso de la Amberlita-15, se observa una disminución en la conversión total, probablemente debido al alto porcentaje de entrecruzamiento de su estructura. En el caso de la arcilla K10, no se logra pasar de un 40% de conversión, aunque la selectividad hacia los acetoxiestearatos es del 100%, no observándose en ningún caso productos provenientes de hidrólisis.
- La presencia de lactonas en las reacciones con catalizadores heterogéneos se observa en todos los casos, salvo en el de la Amberlita-15 y K10. Aunque el porcentaje de estos productos es mucho menor que los obtenidos en fase homogénea.
- Si se comparan nuestros resultados con los descritos en la literatura, nosotros conseguimos obtener mejores conversiones. Además se ha conseguido caracterizar todos los compuestos que se obtienen en estas reacciones.
- Por último, si comparamos los resultados de la acetoxilación con la formiloxilación llevada a cabo en nuestro grupo de investigación, podemos concluir que la adición de fórmico es más eficaz, ya que necesita menor cantidad de fórmico en el medio y una menor cantidad de catalizador en la mayoría de los casos. Por lo tanto, la obtención de hidroxiácidos sería más eficiente utilizando reacciones de formiloxilación.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Mestres, R. *Green Chemistry - Views and Strategies. Environ. Sci. Pollut. Res. - Int.* **2005**, 12 (3), 128–132.
- (2) Biermann U, Bornscheuer U, Meier MAR, Metzger JO and Schäfer HJ, *Oils and fats as renewable raw materials in chemistry.* **2011**, 3854–3871.
- (3) Baumann H, Bühler M, Fochem H, Hirsinger F, Zoebel H and Falbe J, *Natural fats and oils – renewable raw materials for the chemical industry.* **1988**, 41-62.
- (4) F. D. Gunstone, R. J. Hamilton, *Basic oleochemicals, oleochemical products and new industrial oils. F. D. Gunstone in Oleochemical Manufacture and Applications*, Academic, *Sheffield*. **2001**, 1–22.
- (5) Lancaster M, *Green Chemistry. An Introductory Text*, Royal Society of Chemistry, *Cambridge*. **2002**.
- (6) P.T.Anastas, J.B.Zimmerman, *Environ.Sci.Technol.* **2003**, 37-94.
- (7) P.J. Deuss, K. J. G. de Vries Barta, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 1174.
- (8) Lawrence, M. *J. Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 417-424.
- (9) Chikkali, S.; Mecking, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5802– 5808.
- (10) M. A. R. Meier, J. O.Metzger. *U. S. Schubert, Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1788.
- (11) F.E. Deatherage, H.A. Mattill, *Ind. Eng. Chem.* **1939**, 31, 1425.
- (12) D.Swern,G.N.Billen,T.W. Findley,J.T.Scanlan,J.Am.Chem. Soc. **1945**, 67, 1786
- (13) H.B.Knight,E.FJordan,R.E.Koos,D.Swern, *New method for hydroxylating long-chain unsaturated fatty acids, esters, alcohols, and hydrocarbons. J.Am.OilChem.Soc.* **1954**, 31, 93.
- (14) Wallace, J. G.; Peterson, W. R.; Chadwick, A. F.; Barlow, D. O. *Hydroxylation of Methyl Oleate. A New, Direct Method. J. Am. Oil Chem. Soc.* **1958**, 35 (5), 205–207.
- (15) Lucas, T.; Schäfer, H. J. *Hydroxy-, Methoxymercuration and Lewis Acid Catalyzed Formyloxylation of Methyl Linoleate. Fett Wiss. Technol. Sci. Technol.* **1991**, 93 (3), 90–96.
- (16) Goldbach, V.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Mecking, S. *Single-Step Access to Long-Chain α,ω -Dicarboxylic Acids by Isomerizing Hydroxycarbonylation of Unsaturated Fatty Acids. ACS Catal.* **2016**, 6 (12), 8229–8238.
- (17) EI-MALLAH, M. H.; EI-SHAMI, S.; BASSYOUN, F. *The Peracetic Acid Oxidation of Fatty Materials. I. Dihydroxylation of Methyl Oleate Catalyzed with Amberlite IR-120.* **1992**, 41 (11), 6.
- (18) H.B. Knight, R.E. Koos, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, 31, 1.
- (19) Lucas, T.; Schäfer, H. J. *Hydroxy-, Methoxymercuration and Lewis Acid Catalyzed Formyloxylation of Methyl Linoleate. Fett Wiss. Technol. Sci. Technol.* **1991**, 93 (3), 90–96.
- (20) Vera. A. *Trabajo de fin de grado, Universidad de Zaragoza. Estudio de la adición de ácidos orgánicos a dobles enlaces de ésteres grasos usando distintos sistemas catalíticos.* **2016**.
- (21) Black, L. T.; Beal, R. E. *Acetoxylation of Methyl Oleate with a Resin Catalyst. J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, 44 (5), 310–312.
- (22) DeJarlais, W. J.; Koritala, S.; Selke, E.; Bagby, M. O. *Electrolytic Acetoxylation of Methyl Oleate. J. Am. Oil Chem. Soc.* **1988**, 65 (7), 1180–1184.
- (23) Isbell, T. A.; Steiner, B. A. *The Rate of Ring Opening of γ -and δ -Lactones Derived from Meadowfoam Fatty Acids. J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, 75 (1), 63-66.
- (24) V. Ojeda, *Trabajo de fin de grado, Universidad de Zaragoza. Síntesis sostenible de disolventes derivados del glicerol por alcohólisis de epóxidos catalizada por ácidos de Bronsted.* **2017**.

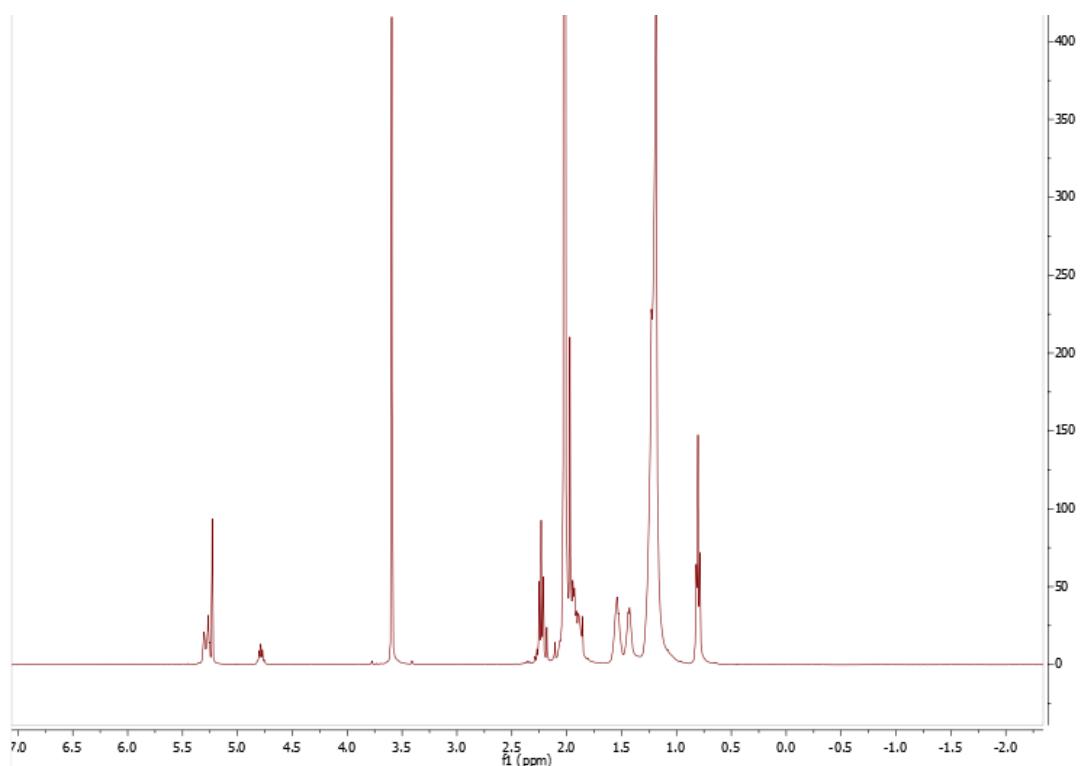
8. ANEXOS

8.1. Caracterización de los productos de acetoxilación del oleato de metilo

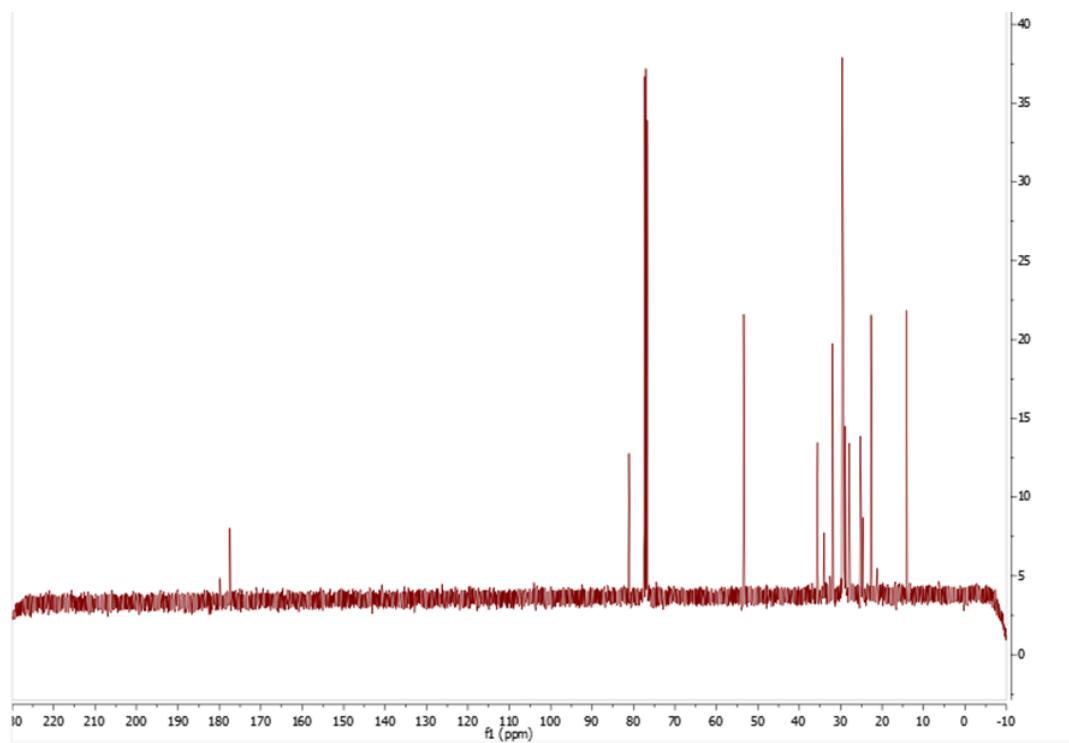
Además de los ^1H RMN y ^{13}C RMN realizados para comprobar la identidad de los productos de reacción, se han realizado un APT (permite asignar carbonos primarios y terciarios en la parte superior y secundarios y cuaternarios en la inferior) y HSQC para el caso de la identificación del MAS.

8.1.1. Caracterización de la mezcla de isómeros 9-acetoxiestearato y 10-acetoxiestearato de metilo

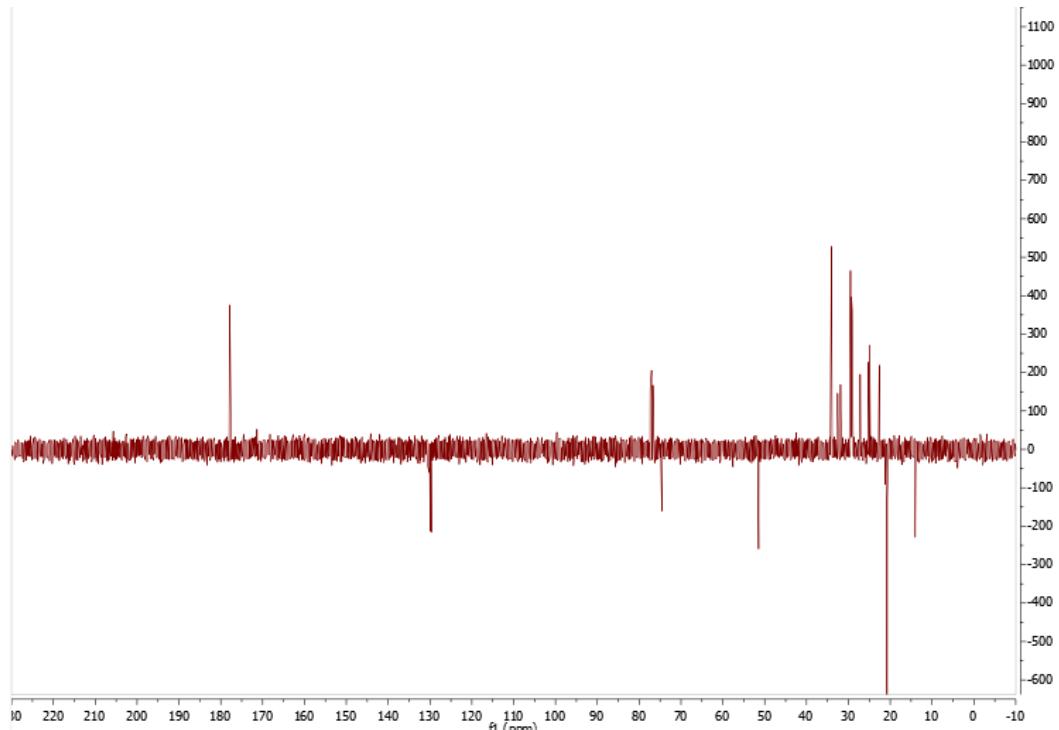
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29 (s), 5.31 (m), 4.80 (m), 3.59 (s), 2.27, 2.23 (t, $J= 8$ Hz)), 2.02 (s), 1.97 (s), 1.24 (m), 0.8 (t, $J= 6$ Hz).

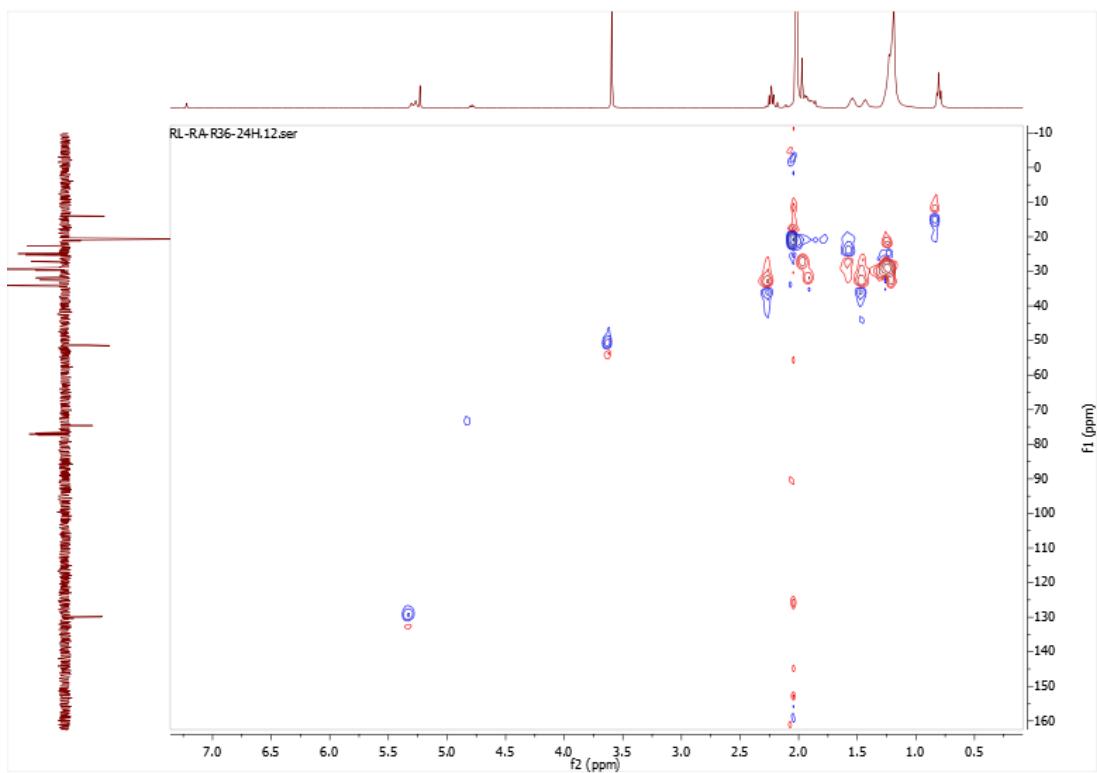


^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 177.44, 81.13, 77.39, 77.07, 76.75, 53.43, 35.58, 34.07, 31.92, 29.69, 29.65, 29.62, 29.58, 29.53, 29.47, 29.44, 29.36, 29.25, 29.07, 28.87, 27.99, 25.31, 25.23, 24.69, 22.69, 14.10.



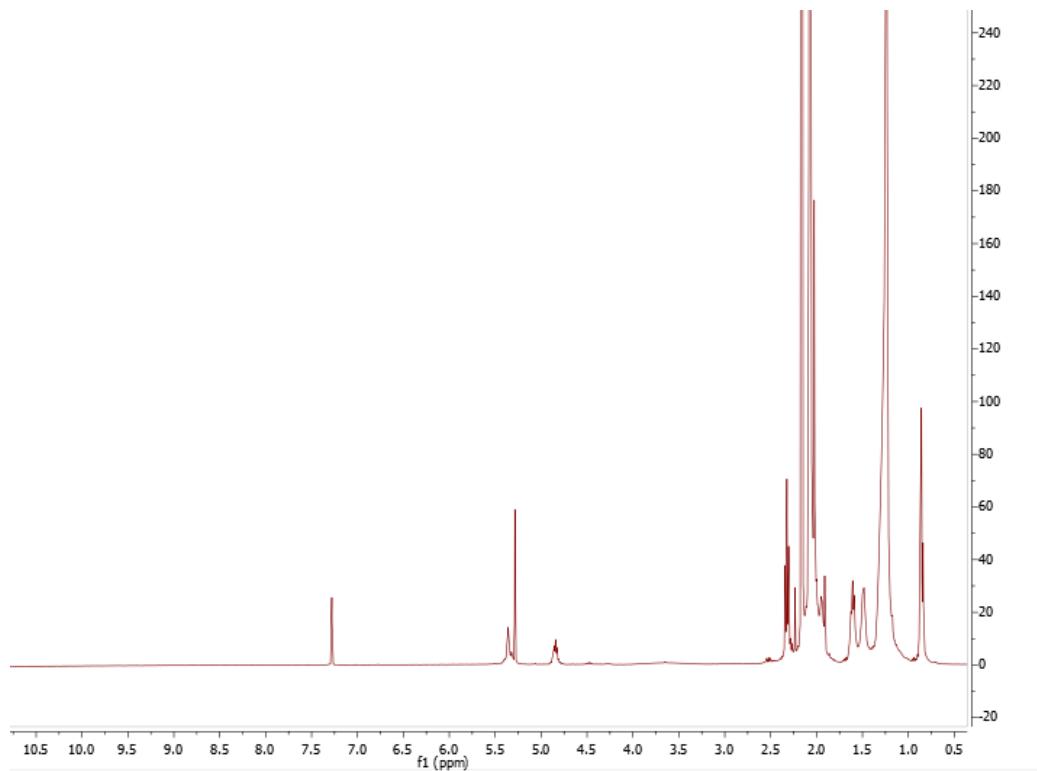
APT (100 MHz, CDCl_3) δ 177.85, 129.94, 129.70, 77.36, 77.04, 76.72, 74.59, 51.45, 34.05, 32.55, 31.86, 29.72, 29.64, 29.49, 29.45, 29.40, 29.28, 27.16, 27.11, 25.26, 24.90, 24.87, 22.63, 21.18, 20.72, 14.01.



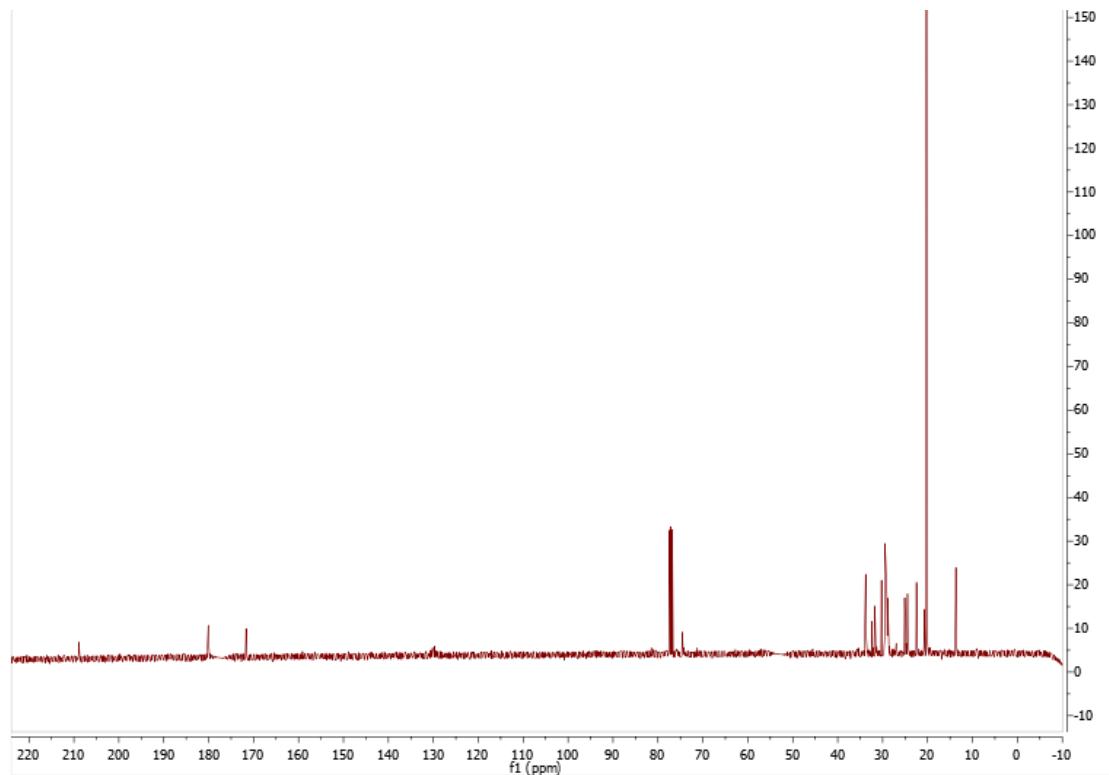


8.1.2. Caracterización de la mezcla de isómeros ácido 9-acetoxyestearico y 10-acetoxyestearico

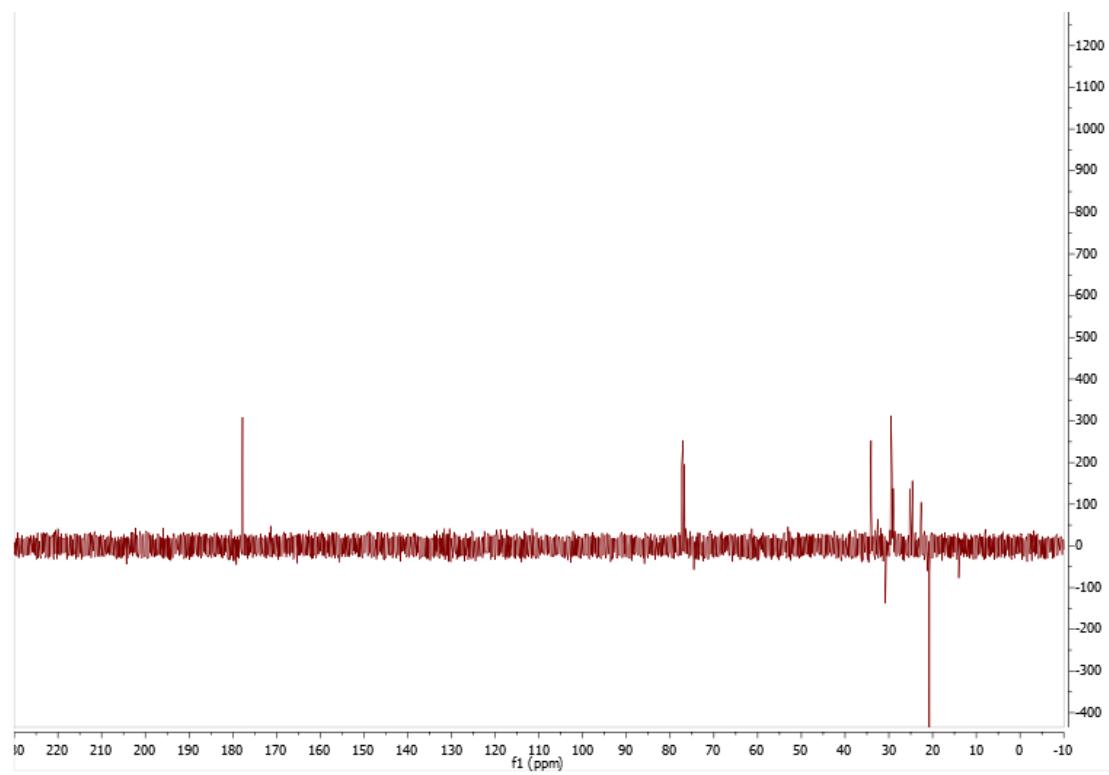
^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 11.41 (s), 7.28 (s), 5.37 (m), 4.86 (m), 2.34 (t, $J = 7,5$ Hz), 2.16 (s), 2.07 (s), 2.03 (s), 1.29 (s), 0.86 (t, $J = 6,3$ Hz)

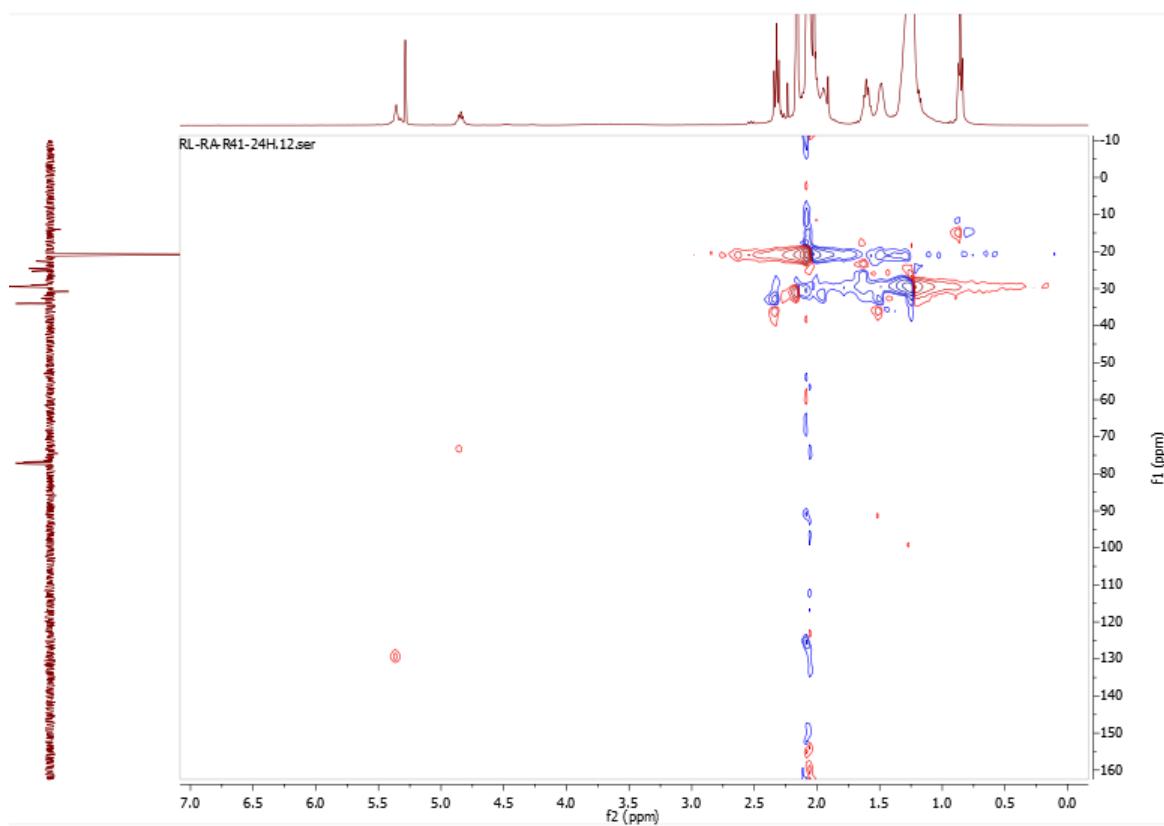


^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3) δ 181, 171.67, 129.70, 77.46, 77.14, 76.82, 74.61, 53.28, 33.87, 33.78, 33.65, 32.38, 31.73, 31.60, 30.24, 29.46, 29.40, 29.34, 29.30, 29.26, 29.18, 29.14, 29.06, 29.01, 28.86, 28.74, 26.96, 25.09, 24.45, 22.46, 20.71, 20.21, 13.70.



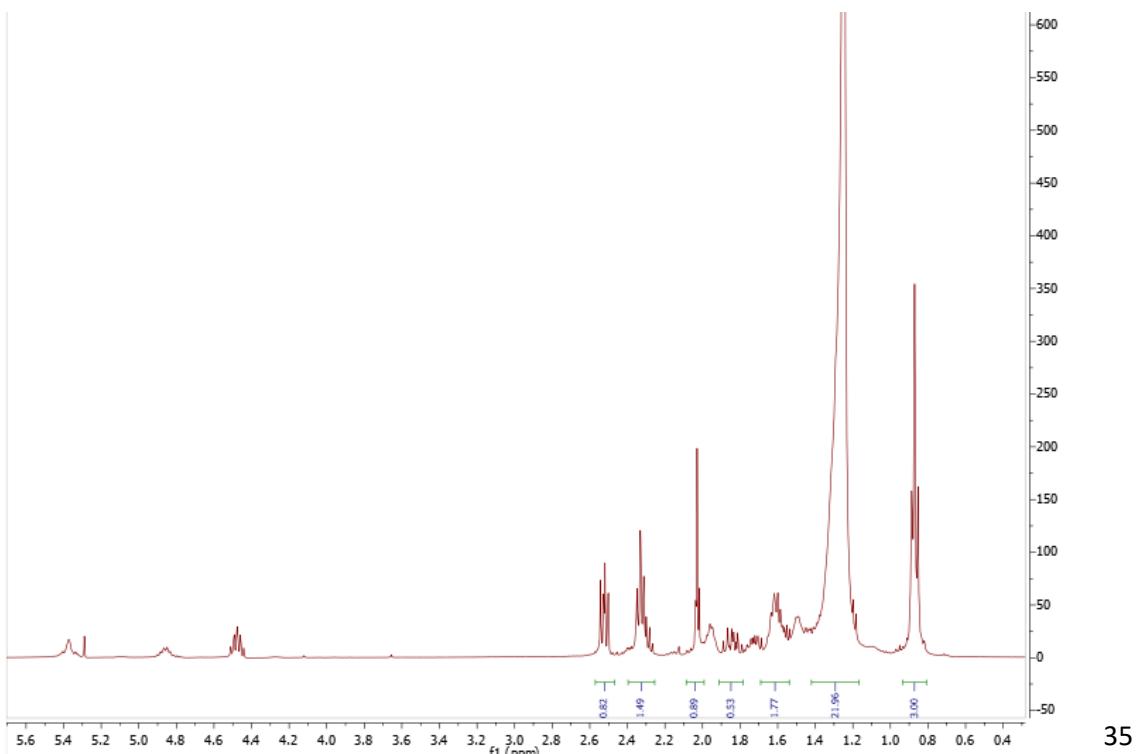
APT (100 MHz, CDCl_3) δ 177.78, 77.37, 76.73, 34.04, 30.78, 29.59, 29.48, 29.38, 29.19, 29.00, 25.25, 24.62, 22.63, 20.72, 14.01.



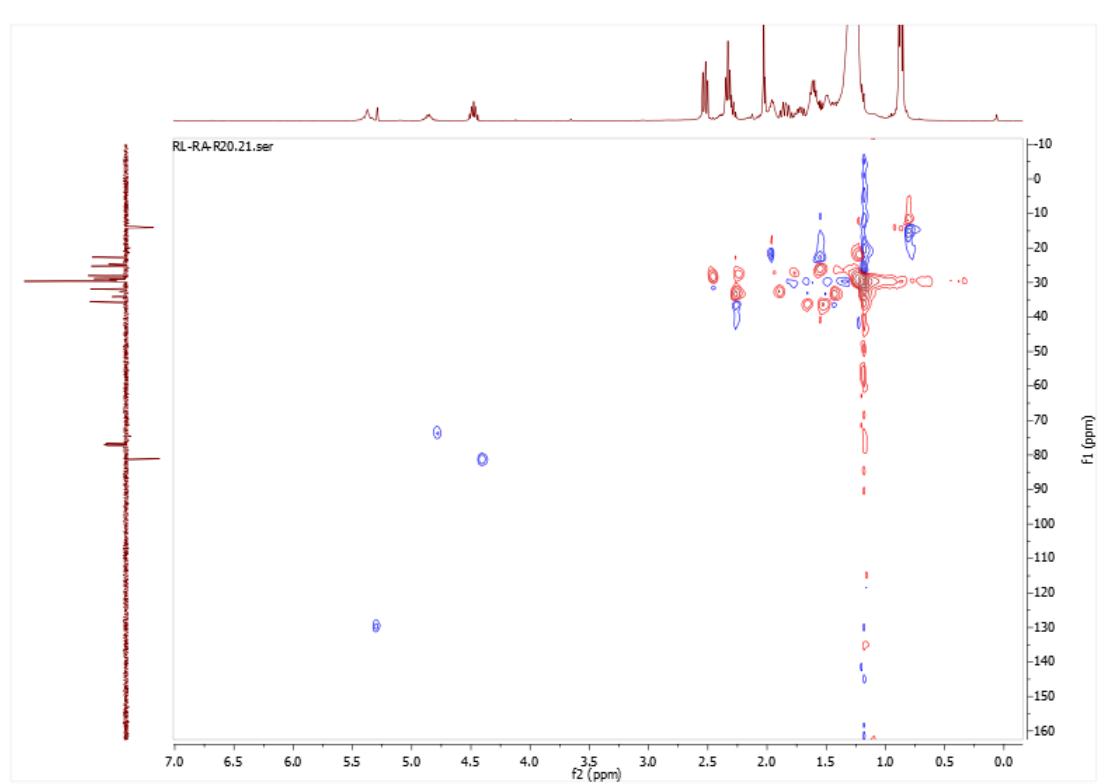
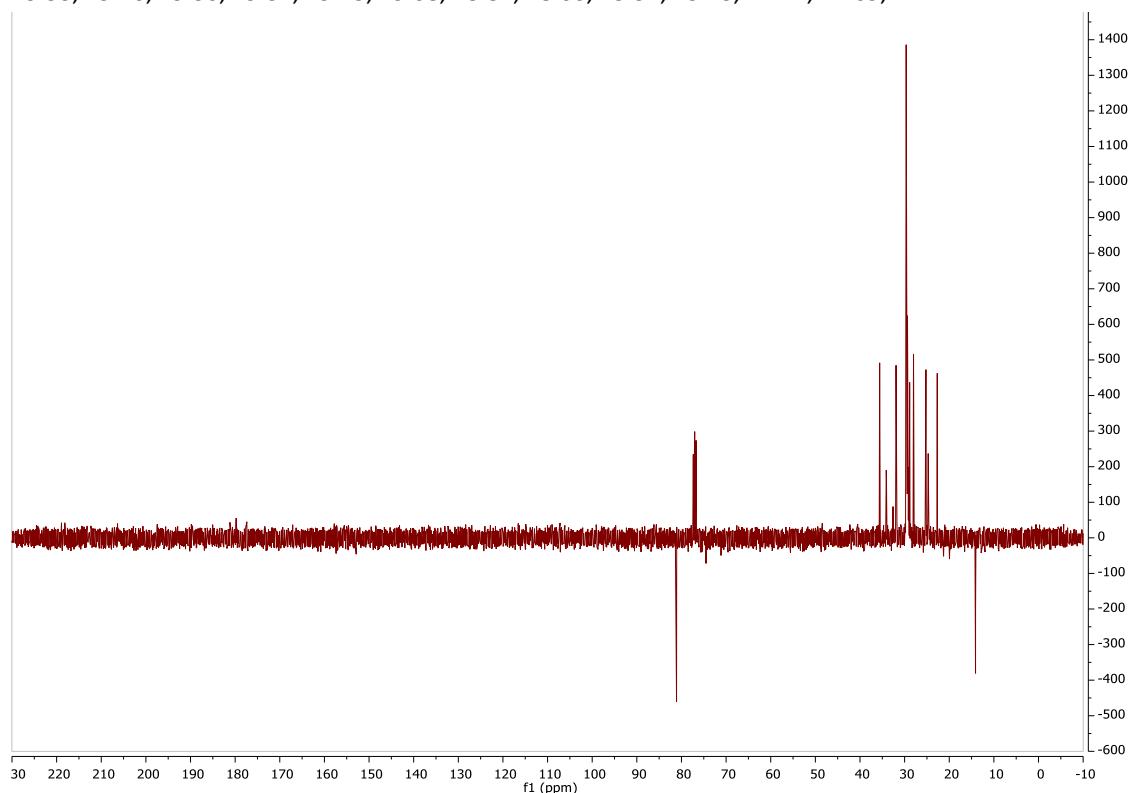


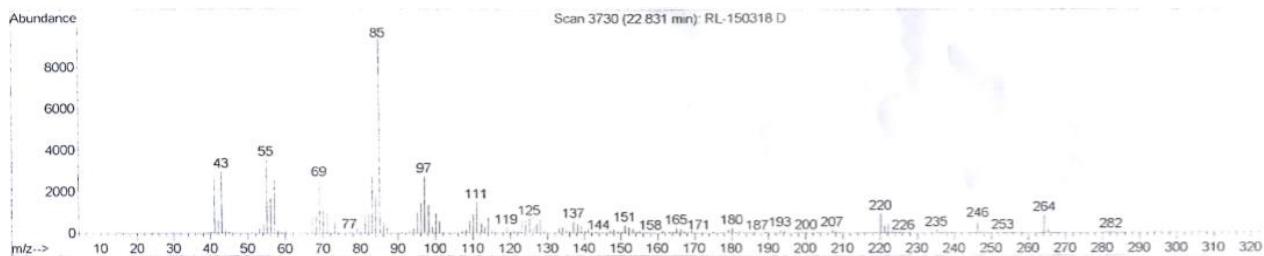
8.1.3. Caracterización de la mezcla de δ -lactona y γ -lactona

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 7.26 (s), 5.40 (m), 4.51 (m), 2.54 (t, $J = 7,3$ Hz), 2.32 (m), 2.04 (t), 1.87 (m), 1.76 (m), 1.3 (s), 0.89 (t, $J = 6,5$ Hz).



APT (100 MHz, CDCl_3) δ 81.10, 77.35, 77.04, 35.59, 34.12, 32.60, 31.92, 29.69, 29.67, 29.65, 29.62, 29.53, 29.46, 29.36, 29.34, 29.25, 29.08, 28.87, 28.00, 25.31, 25.23, 24.71, 22.69, 14.11.





8.2. Determinación de resultados

El seguimiento de la reacción se ha llevado a cabo mediante cromatografía en fase gas y la obtención de resultados con el cálculo de las conversiones, a partir de las áreas que han proporcionado los cromatogramas.

8.2.1. Reacción de acetoxilación del oleato de metilo

El cálculo de la conversión, como se ha explicado anteriormente, indica la cantidad de reactivo que se ha transformado en producto. Se puede obtener de forma aproximada, de la siguiente forma:

$$\% \text{ Conversión total} = \frac{\text{Área MAS} + \text{Área AAS} + \text{Área lactona} + \text{Área oleico/elaídico}}{\text{Área Total}} \times 100$$

La conversión para cada producto, se puede calcular de forma individual, aunque en realidad los productos que interesan son el MAS y AAS, considerando los demás como subproductos.

$$\% \text{ Conversión MAS} = \frac{\text{Área MAS} + \text{Área AAS} + \text{Área lactona} + \text{Área oleico/elaídico}}{\text{Área Total}} \times 100$$

$$\% \text{ Conversión AAS} = \frac{\text{Área MAS} + \text{Área AAS} + \text{Área lactona} + \text{Área oleico/elaídico}}{\text{Área Total}} \times 100$$

$$\% \text{ Conversión lactona} = \frac{\text{Área MAS} + \text{Área AAS} + \text{Área lactona} + \text{Área oleico/elaídico}}{\text{Área Total}} \times 100$$

$$\% \text{ Conversión ácidos} = \frac{\text{Área MAS} + \text{Área AAS} + \text{Área lactona} + \text{Área oleico/elaídico}}{\text{Área Total}} \times 100$$

Las condiciones utilizadas en el cromatógrafo son las indicadas a continuación:

CROMATÓGRAFO AGILENT 6890N

Detector: FID

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

Tº Inyector: 280ºC

Tº Detector: 250ºC

Gas portador: Helio

Programa de temperatura: 70ºC (4 min)–25ºC/min–150ºC–5ºC/min–250ºC (20 min)

Los tiempos de retención obtenidos tanto para reactivos como para productos son los mostrados en la figura 21:

-Oleato de metilo: 19,8 min - δ -lactona: 23 min

-Elaidato de metilo: 19,9 min - γ -lactona: 23,8 min -

-Ácido oleico: 20,9 min -MAS: 24,5 min

-Ácido eláídico: 21 min -AAS: 25,4 min

-

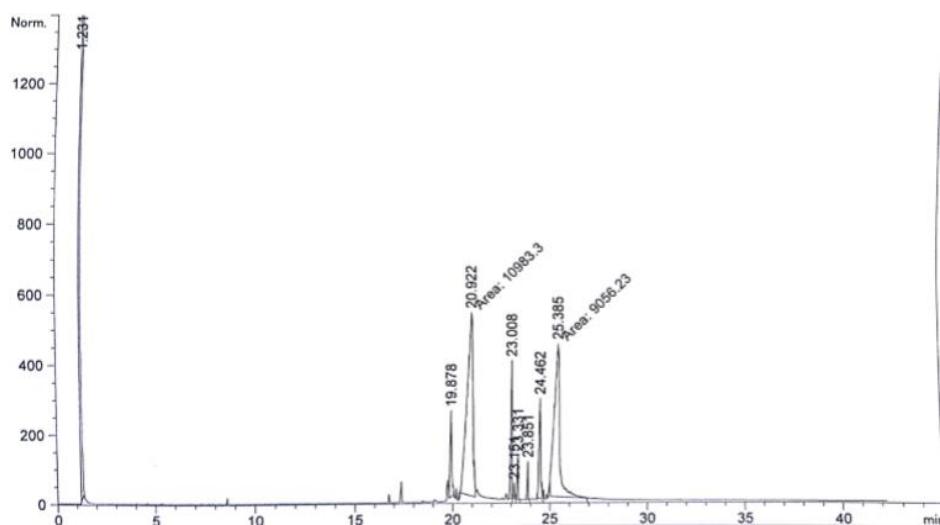


Figura 21. Tiempos de retención en la acetoxilación del oleato de