

TRABAJO FIN DE GRADO

Preparación de compuestos tensoactivos a partir de ésteres grasos insaturados

Andrea Ainsa Lana

Directores: Clara Isabel Herrerías Larripa y José María Fraile Dolado.
Departamento: Química Orgánica. Catálisis Heterogénea En Síntesis Orgánicas Selectivas (CHESO).

Zaragoza, Junio 2018

ÍNDICE

Resumen.....	2
Abstract	3
1. Introducción.....	4
2. Antecedentes.....	5
3. Objetivos	9
4. Resultados y discusión	9
4.1. Catalizadores	9
4.1.1. Catalizadores homogéneos	9
4.1.2. Catalizadores heterogéneos	9
4.2. Reacción de alquilación Friedel-Crafts con fenol	11
4.2.1. Fase homogénea.....	11
4.2.2. Fase heterogénea.....	15
4.3. Reacción de alquilación Friedel-Crafts con anisol	17
4.3.1. Fase homogénea.....	17
4.3.2. Fase heterogénea.....	20
4.4. Sulfonación del anillo aromático	22
5. Parte experimental.....	23
5.1. Catalizadores	23
5.2. Reacción de alquilación de Friedel-Crafts con fenol.....	24
5.2.1. Fase homogénea.....	24
5.2.2. Fase heterogénea.....	25
5.3. Reacción de alquilación de Friedel-Crafts con anisol	25
5.3.1. Fase homogénea.....	25
5.3.2. Fase heterogénea.....	25
6. Conclusiones.....	26
7. Bibliografía.....	27
Anexos: Determinación de resultados	29

Resumen

En este Trabajo Fin de Grado se ha realizado el estudio de la adición de fenol y anisol sobre el doble enlace de un éster graso, concretamente el oleato de metilo, mediante una reacción de alquilación de Friedel-Crafts, obteniéndose de esta manera los compuestos alquilados.

Estas reacciones se han llevado a cabo tanto con catalizadores homogéneos, como el ácido trifluorometansulfónico, como con catalizadores heterogéneos sólidos, como Nafión NR50, Amberlita 15, Dowex 50WX2, Montmorillonita K10, Aquivion PW795 y Nafión SAC13.

Las conversiones de oleato de metilo se han determinado mediante cromatografía de gases. Se han obtenido conversiones entre 32% y 98%, obteniéndose las mayores conversiones con fenol como reactivo.

Se han conseguido separar los productos 9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo y 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo en el caso de la reacción con fenol y los productos 9(10)-(2-metoxifenil)estearato de metilo y 9(10)-(4-metoxifenil)estearato de metilo en la reacción con anisol mediante cromatografía en columna. Estos productos se han caracterizado mediante técnicas espectroscópicas (^1H -RMN, APT y COSY).

Finalmente, se ha empezado a estudiar la reacción de sulfonación con 4-isopropilanol como reactivo modelo con la intención de pasar a sulfonar los productos derivados de oleato de metilo obtenidos anteriormente. En este proceso, se han encontrado problemas para obtener y caracterizar los productos por lo que será necesario estudiarlo en profundidad para obtener los tensoactivos deseados.

Abstract

In this undergraduate dissertation, there has been the addition of phenol and anisole study on the double bond of a fatty ester, specifically methyl oleate, by a Friedel-Crafts alkylation reaction, obtaining in this way the alkylated compound.

These reactions are both made with homogeneous catalysts, trifluoromethanesulfonic acid, as with solid heterogeneous catalysts, such as Nafion NR50, Amberlyst 15, Dowex 50WX2, Montmorillonite K10, Aquivion PW795 and Nafion SAC13.

Methyl oleate conversions have been determined by gas chromatography. It has been conversions between 32% and 98%, resulting in higher conversions with phenol as reagent.

It has been possible to separate the products methyl 9(10)-(2-hydroxyphenyl)stearate and methyl 9(10)-(2-hydroxyphenyl)stearate in the case of the reaction with phenol and the products methyl 9(10)-(2-methoxyphenyl)stearate and methyl 9(10)-(2-methoxyphenyl)stearate in the reaction with anisole by column chromatography. These products have been characterized by spectroscopic techniques (¹H-RMN, APT and COSY).

Finally, the reaction of sulfonation has begun to study with 4-isopropylanisole as a reagent model with the intention of sulfonated derivatives of methyl oleate obtained previously. In this process, it has found to obtain and characterize the products so it will be necessary to study it in depth to obtain the desired surfactants.

1. Introducción

El uso de recursos renovables se ha visto aumentado debido a la preocupación por el cambio climático y por el uso excesivo de recursos fósiles.

La química sostenible es un campo que trabaja a nivel molecular para lograr la sostenibilidad. La química sostenible ha adquirido una gran importancia ya que ha demostrado que a través de la innovación, las empresas pueden ser económicamente más rentables y más benignas para el medio ambiente.¹ El séptimo principio de los doce principios en los que se basa la química sostenible hace referencia a las materias primas renovables. Se ha estimado que gran parte de los productos de fabricación derivan de materias primas de petróleo y gas natural y el agotamiento de estos recursos ha causado que el paso a las materias primas renovables se vuelva más urgente.² Algunos ejemplos de materias primas renovables son la celulosa, lignina, quitina, almidón, glicerol y aceites.³

Para el sector industrial, el uso de materias primas renovables como los ácidos grasos ha aumentado el desarrollo de métodos sintéticos y de nuevos productos, algunos de los cuales no son accesibles por otras rutas.⁴ En la década de 1940 el aceite empezó a cobrar cierta importancia y así se ha mantenido hasta nuestros días donde los aceites y grasas de origen vegetal y animal son la materia prima renovable más importante para la industria química.^{4, 5} Esto se debe a que ofrecen una gran cantidad de posibles aplicaciones de sus derivados como pueden ser la obtención de plásticos, detergentes, cosméticos, textiles o productos alimenticios. El aumento en la producción de biodiesel también ha influido en la importancia de estas materias primas mencionadas.⁵

Las transformaciones oleoquímicas tienen lugar preferentemente en el grupo éster de los triglicéridos como por ejemplo su hidrólisis a ácidos grasos libres.⁶ Por otro lado, la hidrogenación de ácidos grasos y sus ésteres metílicos dan lugar a alcoholes grasos que son usados para la producción de tensoactivos.⁷ Sin embargo, la mayoría de los aceites contienen cadenas grasas insaturadas y esto permite también la aplicación de reacciones bien conocidas de los alquenos en la industria química aunque en menor medida que las reacciones en el éster comentadas anteriormente.⁵ El doble enlace en ácidos grasos insaturados es adecuado para introducir otros grupos funcionales mediante arilación, epoxidación o etoxilación.⁸ Los productos obtenidos mediante estas reacciones tienen interés para su uso en procesos posteriores, que se llevan a cabo en la industria química para la obtención de surfactantes.⁹

Los tensoactivos o surfactantes son compuestos con una parte polar que es hidrofílica y una parte hidrófoba que se usan como detergentes domésticos en cosméticos, en aplicaciones técnicas y en limpiadores. Estos agentes tensoactivos o surfactantes se utilizan junto con otros componentes secundarios que actúan de refuerzo.^{8,10} Fue al aumentar los precios del petróleo cuando los surfactantes obtenidos a partir de aceites y grasas naturales y de ácidos grasos empezaron a adquirir una gran importancia.⁹

La sulfonación de alcoholes, heterociclos o alquilbencenos es uno de los principales procesos químicos industriales utilizados para fabricar una amplia gama de productos como colorantes, pigmentos, medicamentos, pesticidas o intermediarios orgánicos pero la mayoría de las toneladas producidas son utilizadas en aplicaciones de lavandería con la obtención de tensoactivos.¹¹ Estos alquilbencenos sulfonatos se han obtenido a partir del alquilbenceno que se ha hecho reaccionar con un ácido y posteriormente, se ha neutralizado para obtener el sulfonato aniónico.¹²

Este Trabajo Fin de Grado está dirigido a la preparación de arilsulfonatos a partir de oleato de metilo con la finalidad de que se obtengan tensoactivos biodegradables. Para ello se ha realizado un estudio de la reacción de Friedel-Crafts de adición de fenol y anisol sobre el doble enlace del oleato de metilo.

2. Antecedentes

A causa de la búsqueda de fuentes renovables efectivas, las grasas y aceites vegetales han causado un gran interés en la industria debido a su costo competitivo, a su disponibilidad mundial y a la funcionalidad incorporada que los hacen atractivos para numerosas aplicaciones.¹³

Los compuestos oleoquímicos han sido utilizados en la obtención de tensoactivos, detergentes, cosméticos o en la industria textil como se ha mencionado anteriormente.¹⁴ Pero además de estas aplicaciones, los aceites vegetales epoxidados se utilizan como plastificantes y estabilizadores para plásticos como el PVC (cloruro de polivinilo). Un ejemplo de estos aceites es el aceite de soja. Estos epóxidos son la causa del cambio de solubilidad y flexibilidad de las resinas de PVC. Son varios los procesos que están disponibles para la realización de esta epoxidación pero el más aplicable es la oxidación con un perácido orgánico.¹⁵

La funcionalización de los ácidos grasos se encuentra en las insaturaciones que tenga en su estructura pudiendo ser monoinsaturado o poliinsaturado.¹⁶ El doble enlace puede dar lugar a diferentes modificaciones en el ácido graso como puede ser la arilación, epoxidación, hidroaminometalación, oxidación, adición electrófila o reacciones de Diels Alder.^{8,17}

Una de las principales reacciones de adición electrófila sobre el doble enlace de los ácidos grasos insaturados es la reacción de Friedel Crafts. Esta reacción se ha estudiado en profundidad para la alquilación y acilación de compuestos aromáticos ha sido estudiada con catalizadores de Lewis (AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4) y con ácidos próticos (HF , H_2SO_4 , HCl).¹⁸

C. Friedel and J. M. Crafts demostraron que el benceno podía etilado con cloroformiato de etilo en presencia de AlCl_3 .¹⁹ En otras publicaciones posteriores de B. Snieder y A. C. Jackson se estudio que la acilación de Friedel-Crafts de alquenos cíclicos y alifáticos con cloruros de ácido carboxílico podía ser inducida por dicloruro de etilaluminio(II) (EtAlCl_2) para dar lugar a cetonas β - γ -insaturadas.²⁰ A partir de estos estudios, fueron U. Biermann y J. O. Metzger quienes describieron un método para la acilación de alquenos simples con EtAlCl_2 ²¹ que unos años después les sirvió para el estudio de la isopropilación de alquenos inducida por $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$.²²

Como se ha comentado anteriormente, además de la acilación, otra reacción fundamental en la síntesis química es la alquilación de Friedel-Crafts.²² Un ejemplo de esta reacción es la adición de compuestos aromáticos al doble enlace.²³ Y. Nakano y T. A. Foglia estudiaron la reacción de ácido oleico con compuestos aromáticos en presencia de ácido metansulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$). Los productos mayoritarios obtenidos son los productos con la cadena alquilada con el compuesto aromático además de γ y δ estearolactonas como subproductos (Figura 1).²⁴

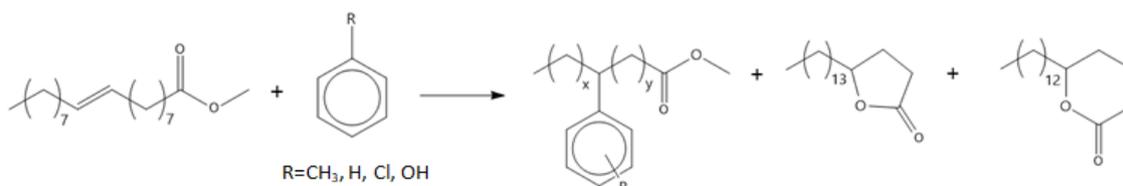
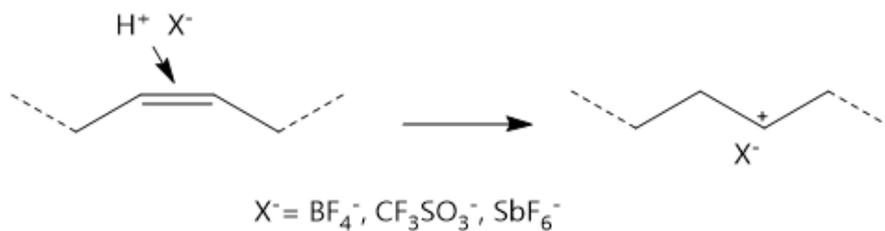


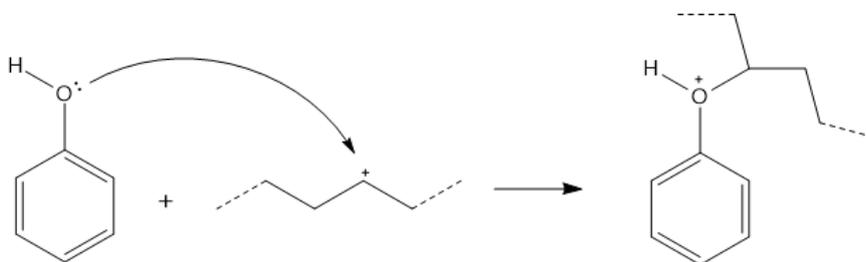
Figura 1: Reacción de ácido oleico con diferentes compuestos aromáticos.

Otro estudio fue la reacción del oleato de metilo con fenol con ácido trifluorometansulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) y con ácido tetrafluorobórico (HBF_4) como catalizador. Los autores describen que esta reacción ocurría en tres etapas:²⁵

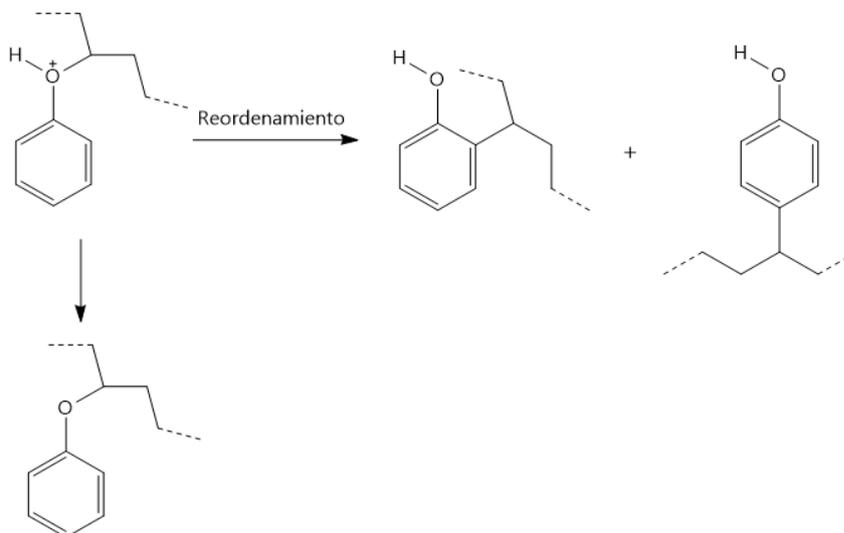
- En un primer paso se produce el ataque de un protón del catalizador al doble enlace formando el carbocatión.



- En el segundo paso, el grupo hidroxilo del fenol reacciona con el carbocatión dando lugar a un catión dialquiloxonio.



- En la última etapa, el catión dialquiloxonio se reordena dando lugar al fenol con el alquilo en *orto* o en *para*.



Además de catalizadores homogéneos, los catalizadores heterogéneos también se usaron para llevar a cabo reacciones similares de adición de fenoles a dobles enlaces de ácidos grasos. Esto se debe a que simplifica la eliminación del catalizador e introduce la posibilidad de reutilizar el catalizador disminuyendo los costes de producción.²⁶

Por otro lado, la otra reacción en la que estamos interesados para realizar este Trabajo de Fin de Grado es la reacción de sulfonación de anillos aromáticos. El mecanismo de sulfonación aromática es complejo y se cree que involucra a varias especies intermedias que no son fácilmente accesibles.²⁷ Los reactivos más empleados para esta reacción son el trióxido de azufre y sus derivados (complejos de adición de trióxido de azufre, ácido sulfúrico o cloruro de sulfurilo).²⁸ Mediante la acción directa de ácido clorhídrico sobre el trióxido de azufre se obtiene el ácido clorosulfónico, el cual se puede utilizar para la sulfonación de alcoholes, la sulfamación de aminas y la sulfonación y clorosulfonación de compuestos aromáticos.²⁹ La principal aplicación de estas reacciones es la síntesis de detergentes.²⁹

Los arilsulfonatos y arilsulfatos son dos tipos de tensoactivos aniónicos muy importantes en la industria. El tensoactivo aniónico se consigue con una neutralización con NaOH en el producto sulfonado formando el grupo sulfato (Figura 2).³⁰

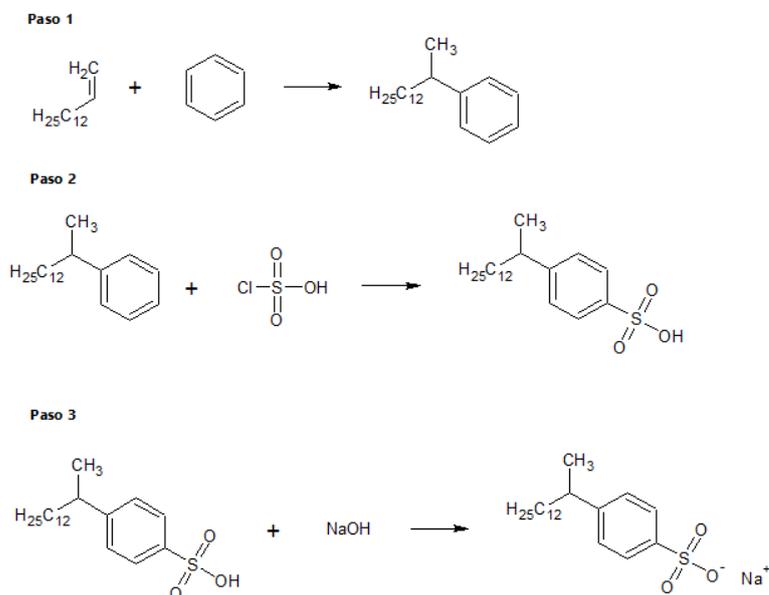


Figura 2: Síntesis de alquilarilsulfonatos lineales (LAS)³¹

Con esta información se decidió llevar a cabo la reacción de adición de fenol y anisol sobre el doble enlace de oleato de metilo e intentar la sulfonación con el objetivo de hacer un estudio de las propiedades emulgentes de los compuestos obtenidos.

3. Objetivos

Los objetivos planteados para la realización de este Trabajo Fin de Grado fueron los siguientes:

- Puesta a punto de la reacción de adición de fenol y derivados al doble enlace de oleato de metilo usando catalizadores homogéneos ácidos de Brönsted además de la purificación y caracterización de los productos obtenidos.
- Estudio de la reacción usando distintos catalizadores heterogéneos ácidos.
- Estudio de la reacción de sulfonación de compuestos aromáticos para la obtención de arilsulfonatos.
- Ensayo de las propiedades emulgentes de los compuestos obtenidos.

4. Resultados y discusión

4.1. Catalizadores

En las reacciones realizadas en este Trabajo Fin de Grado se han utilizado diferentes catalizadores tanto catalizadores homogéneos como catalizadores heterogéneos.

4.1.1. Catalizadores homogéneos

Para las reacciones entre fenol y anisol y oleato de metilo se ha empleado únicamente un catalizador ácido que es el ácido trifluorometansulfónico o ácido triflico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Este ácido es un ácido de Brönsted con un pKa de -15, que ya había demostrado buenos resultados en este tipo de reacciones.³²

4.1.2. Catalizadores heterogéneos

Todos los sólidos que se emplean en este trabajo son comerciales y se pueden emplear sin necesidad de aplicar un tratamiento previo aunque se tienen que secar en un desecador para eliminar las trazas de humedad que puedan llevar.

Los catalizadores ácidos sólidos que se han empleado son Amberlita 15, Dowex 50 WX2, Nafión NR50, Montmorillonita K10, Aquivion PW79S y Nafión-Sílice SAC13.

Tanto la Amberlita 15 (4,6 mmol H⁺/g seco) como la Dowex 50WX2 (4,46 mmol H⁺/g seco) son resinas formadas por copolimerización de estireno y divinilbenceno. Pese a ser de la misma naturaleza, la estructura de las resinas macrorreticulares como la Amberlita 15 es diferente de las resinas de tipo gel como la Dowex 50WX2. Esto es debido a que la Amberlita tiene un entrecruzamiento del 20% mientras que la Dowex sólo lo tiene de un 2% (Figura 3).³³

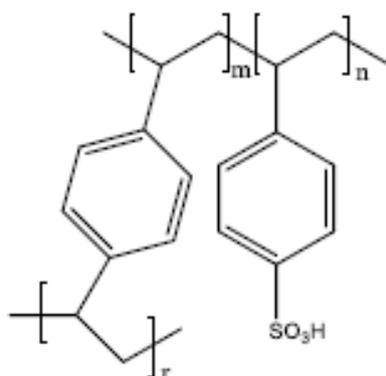


Figura 3: Estructura típica de los catalizadores Amberlita 15 y Dowex 50WX2

El Nafión NR50 (0,89 mmol H⁺/g seco) es un copolímero de tetrafluoroetileno y perfluoro-2-(fluorosulfoniletoxi)-propilviniléter.³⁴ De forma similar el catalizador Nafión-sílice-SAC13 (0,17 mmol H⁺/g seco) es un nanocomposite compuesto por nanopartículas de Nafión en una matriz de sílice (Figura 4).³⁵ Por otro lado, el Aquivion PW79S (1,26 mmol H⁺/g seco) representa una clase de resina ácida perfluorosulfónica similar al Nafión constituida por una cadena principal de tetrafluoroetileno y cadenas laterales con fluoroviniléter (Figura 5).³⁶

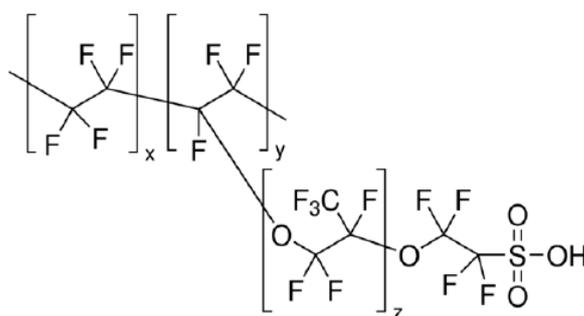


Figura 4: Estructura típica del catalizador Nafión NR50

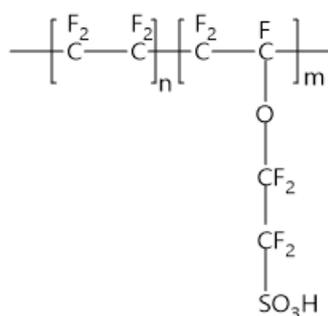


Figura 5: Estructura típica del catalizador Aquivion PW79S

En este trabajo, también se ha usado como catalizador Montmorillonita K10 (0,59 mmol H⁺/g seco). Se trata de un catalizador basado en arcillas modificadas a partir de otras naturales³⁵ Estas arcillas son aluminosilicatos de estructura laminar que pueden ser utilizados como catalizadores eficaces y versátiles en síntesis orgánica. El catalizador Montmorillonita K10 tiene disponibles sitios catalíticos ácidos tanto de Brönsted como de Lewis lo que le permite funcionar de manera eficiente en distintos tipos de reacciones donde se utilizan catalizadores de esa naturaleza.³⁷

4.2. Reacción de alquilación Friedel-Crafts con fenol

4.2.1. Fase homogénea

En este trabajo se comenzó realizando la reacción de adición de fenol a oleato de metilo. Esta reacción con fenol ya se había estudiado en el grupo de investigación y se decidió volver a repetirla para poder caracterizar correctamente los productos de la reacción.³² Esta reacción es una alquilación de Friedel-Crafts en la que se obtienen los productos arilados como se puede ver en la Figura 6. Para llevar a cabo esta reacción se usa un catalizador ácido de Brönsted, el ácido trifluorometansulfónico o ácido tríflico.

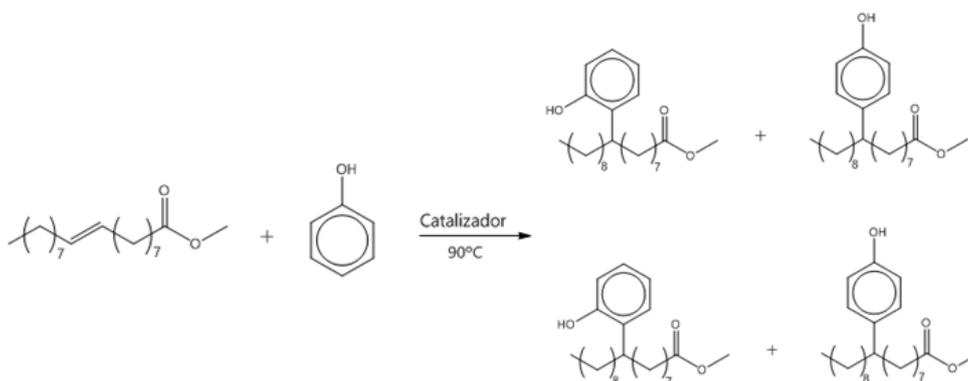


Figura 6: Reacción de oleato de metilo con fenol

Los productos que se forman en la reacción son los correspondientes a la adición en *orto* y a la adición en *para* al grupo fenol, es decir, el 9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo y el 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo, respectivamente. Las adiciones se producen mayoritariamente en las posiciones 9 y 10 de la cadena hidrocarbonada donde está presente inicialmente el doble enlace en el oleato de metilo, aunque también se han detectado otros isómeros de posición debido a la transposición a lo largo de la cadena del carbocatión formado como intermedio de la reacción (Figura 7).

La reacción se ha monitorizado mediante cromatografía de gases. A continuación, se muestra el cromatograma típico de un crudo de reacción pasadas 24 horas (Figura 7).

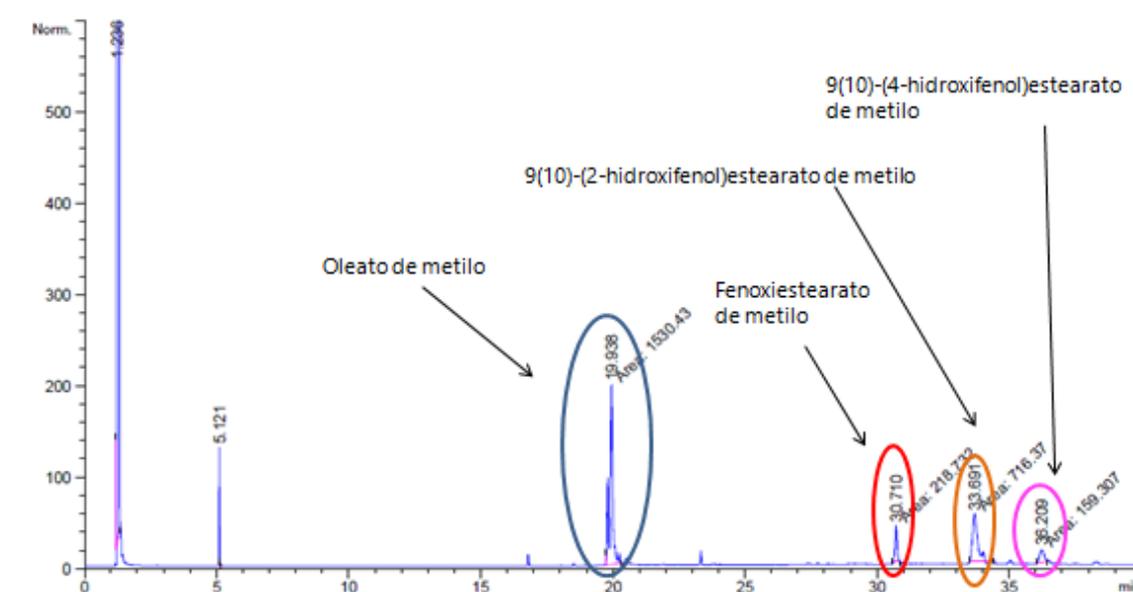


Figura 7: Cromatograma del crudo de la reacción de oleato de metilo y fenol con ácido tríflico como catalizador.

Tabla 1: Resultados de la reacción de oleato de metilo en fase homogénea.^a

Entrada	Oleato/Fenol ^b	%Conversión	<i>Orto/Para</i>
1	1/5	99	86/14
2	1/1	92	80/20

^aCondiciones de reacción: Oleato de metilo (891,7 mg, 3,01 mmol), fenol (3 mmol o 15 mmol según corresponda), ácido tríflico (26,5 μ L, 0,301 mmol, 10% mol), 90°C, 24h. ^bRelación molar

Según los resultados de la tabla, se puede observar que con ácido tríflico como catalizador, se consiguen buenas conversiones en la reacción de oleato de metilo con fenol. La reacción se ha probado a 90°C con una proporción 1:1 y 1:5 de oleato/fenol utilizando un 10% de catalizador respecto del oleato de metilo.

Como se puede observar en la tabla 1, se obtiene una mayor conversión con una relación 1:5 de los reactivos. Al disminuir esta relación molar oleato de metilo/fenol con el objetivo de no usar un exceso de fenol se observó que decrecía ligeramente la conversión de la reacción. Además, vemos que la cantidad de fenol no influye apenas en la proporción de los isómeros obtenidos. La relación *orto/para* es más o menos la que cabría esperar al tener el fenol dos posiciones en *orto* equivalentes y sólo una en *para*.

Los productos de la reacción se purificaron mediante cromatografía de columna usando sílice como fase estacionaria, para ello se usó el crudo de la reacción con proporción 1:1 puesto que no había demasiada diferencia en los resultados y así también teníamos menos cantidad de fenol para separar. Para esta purificación se utilizó como eluyentes hexano y acetato de etilo en una proporción 9:1 para posteriormente aumentar la proporción de acetato de etilo hasta 8:2. De esta manera se consiguieron separar los productos y caracterizarlos mediante diversas técnicas de RMN (resonancia magnética nuclear): ¹H-RMN, APT y COSY.

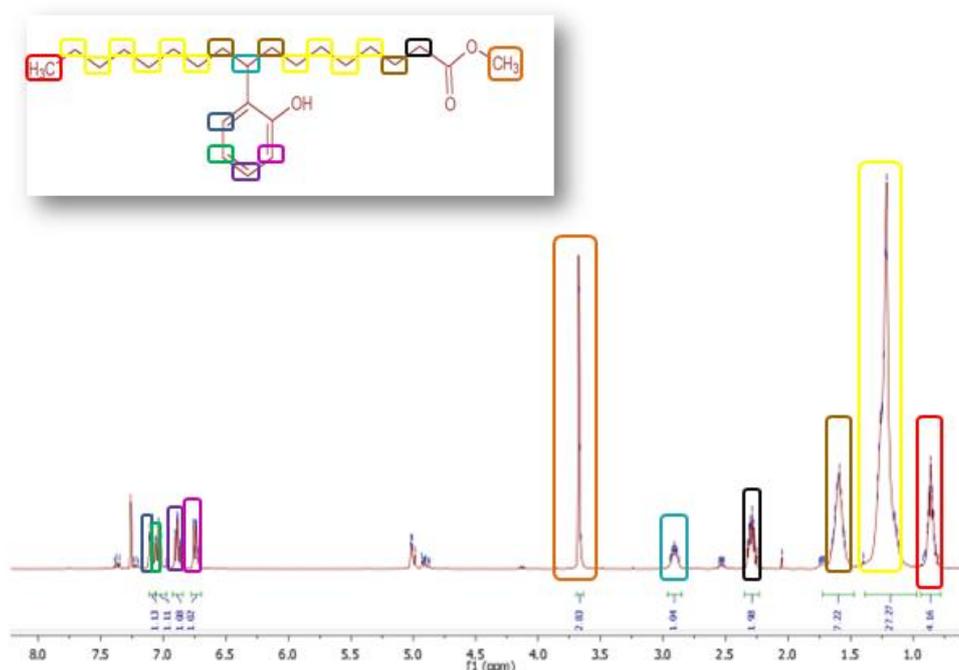


Figura 8: ¹H-RMN de 9-(2-hidroxifenil)estearato de metilo

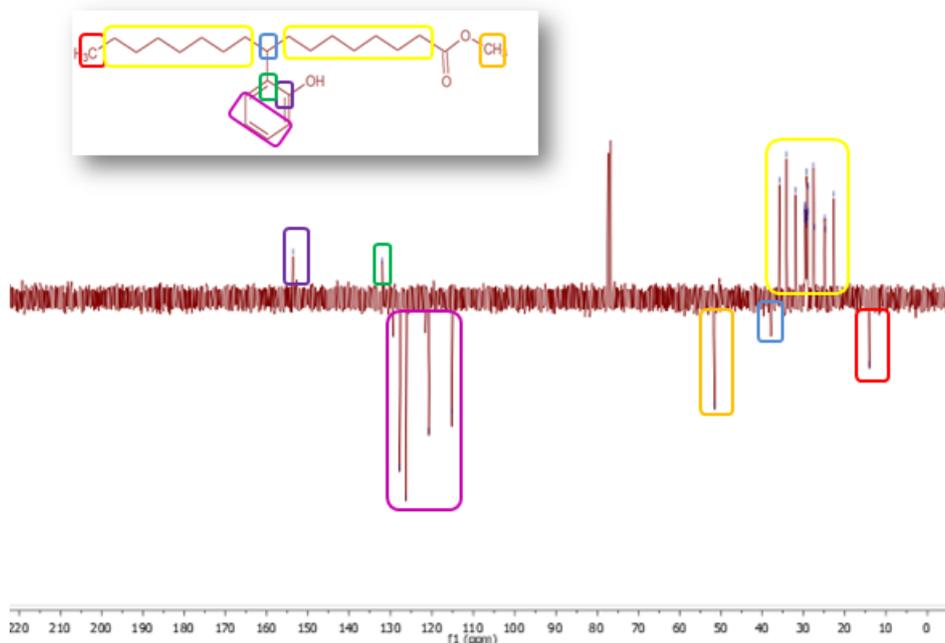


Figura 9: APT de 9-(2-hidroxifenil)estearato de metilo

Como vemos en los espectros, obtenemos el producto *orto* ya que se pueden ver cuatro señales diferentes en el ^1H -RMN (entre 6.5 y 7.5 ppm) y en el APT (entre 110 y 160 ppm) que corresponden a los cuatro hidrógenos del anillo aromático. Por otro lado, podemos ver el metilo del éster entre 3.5 y 4 ppm en ^1H -RMN y sobre 50 ppm en APT. Por último, las señales que aparecen a menor frecuencia en ambos espectros pertenecen a los anillos de la cadena alifática como se señala en la figura 8 y en la figura 9.

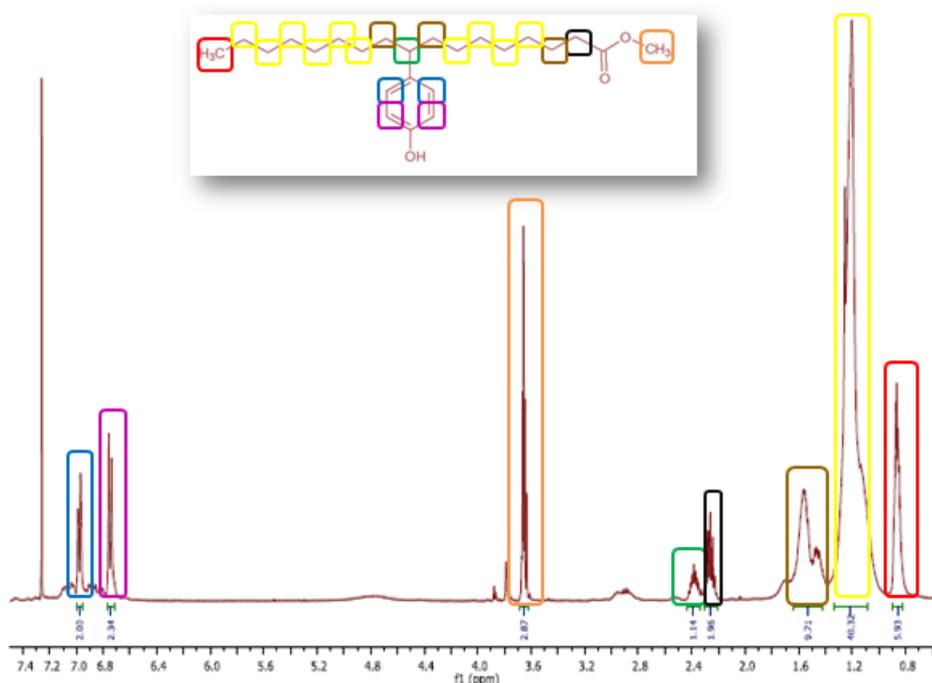


Figura 10: ^1H -RMN de 9-(4-hidroxifenil)estearato de metilo

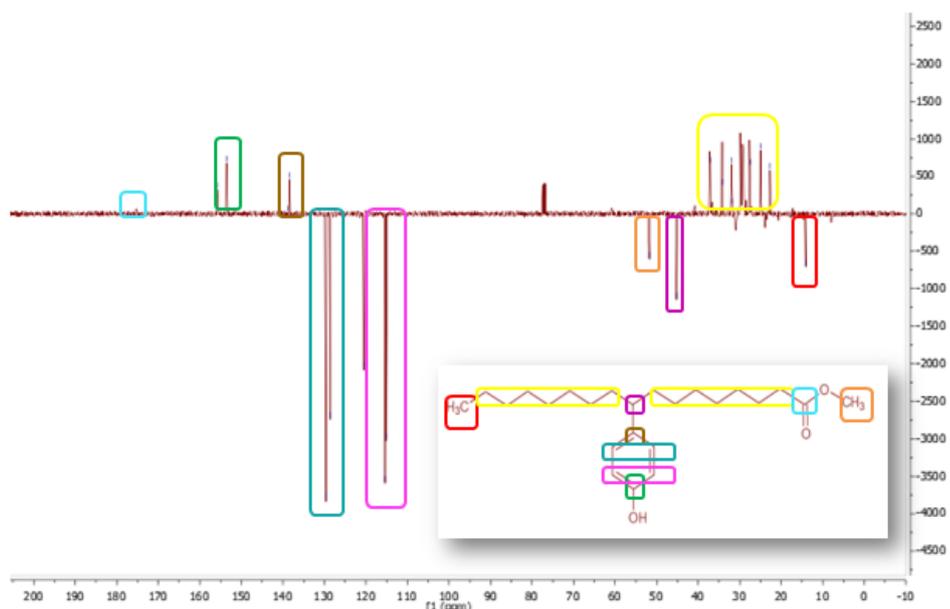


Figura 11: APT de 9-(4-hidroxifenil)estearato de metilo

También se ha conseguido el producto en posición *para*. Esto nos lo indica las dos señales que podemos ver en ^1H -RMN (entre 6.5 y 7.2 ppm) y las dos señales que se pueden ver en APT entre 110 y 130 que pertenecen a los carbonos terciarios del anillo y las dos señales entre 140 y 160 ppm que pertenecen a los carbonos cuaternarios del anillo aromático. Por otra parte, también se ve el metilo del éster sobre 3.6 ppm en ^1H -RMN y sobre 50 ppm en APT. Por último, al igual que se veía en el producto anterior, tenemos las señales de la cadena alifática en ambos espectros a una frecuencia menor como se indica en la figura 10 y en la figura 11.

4.2.2. Fase heterogénea

La misma reacción con fenol se ha llevado a cabo en presencia de catalizadores sólidos. En todos los casos, la cantidad de catalizador añadida fue de un 10% respecto del oleato de metilo y con una relación molar de 1:5, es decir, con unas condiciones iguales a las utilizadas en fase homogénea.

Tabla 2: Resultados de la reacción de fenol y oleato de metilo en fase heterogénea.^a

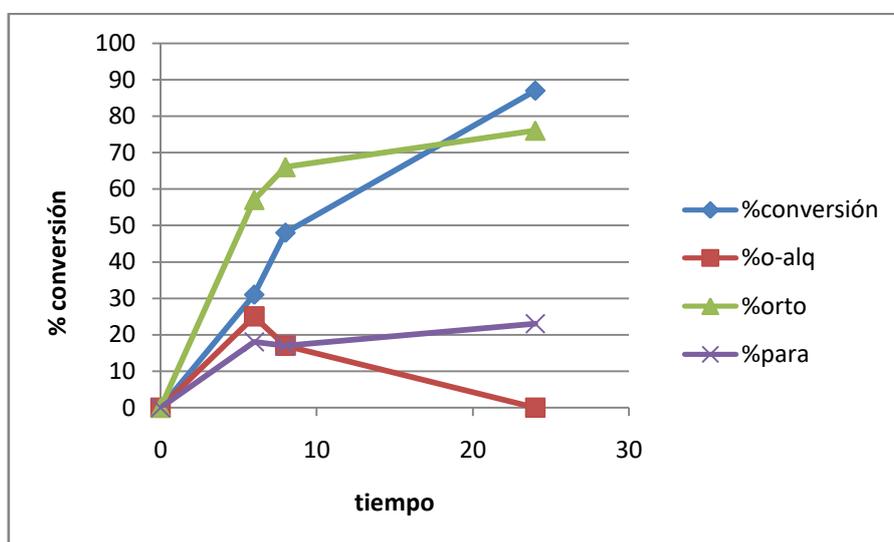
Entrada	Catalizador	t (h)	%Conversión	%selectividad (O- alq/ <i>Orto/Para</i>)
1	Nafión NR50	6	31	25/57/18
2		8	48	17/66/17
3		24	87	0/76/23
4	Dowex 50WX2 ^b	8	61	8/62/30
5		32	73	0/63/37
6		48	77	0/64/36
7	Amberlita 15 ^b	6	97	0/70/30
8		24	98	0/61/39

^aCondiciones de reacción: Oleato de metilo (300,5 mg, 1,01 mmol), fenol (470,55 mg, 5 mmol), 10% catalizador sólido, 90°C. ^bCatalizadores secados durante 3 semanas

En estos casos, se puede ver en alguna ocasión un producto más además de los obtenidos en fase homogénea y es el producto de O-alquilación que es un intermedio de la reacción, como se describía en el apartado de antecedentes. Este intermedio se forma debido a que el grupo hidroxilo del fenol reacciona con el carbocatión formado en la cadena de oleato de metilo.

En la tabla 2 se puede ver que tanto con la Dowex 50WX2 como con la Amberlita 15, la reacción se produce a una velocidad mayor que con Nafión NR50 y esto se puede deber a una mejor accesibilidad de los sitios catalíticos. En la Amberlita 15 se llega a un 97% de conversión en tan sólo 6 horas mientras que el Nafión NR50 a las 6 horas lleva un 31% de conversión. Es por este hecho que únicamente en la reacción con Nafión se pueda ver el producto de O-alquilación como intermedio de la reacción que con el tiempo se va transformando en los otros productos. Esta transformación se puede ver en la gráfica 1 donde se ha seguido la reacción con Nafión NR50 como catalizador con el tiempo. Finalmente, los resultados a 24 horas fueron mejores con Amberlita (98% conver.) y con Nafión (87% conver.). En estudios anteriores del grupo de investigación³⁸ se vio que el secado del catalizador era extremadamente importante, sobre todo en el caso de la Dowex, ya que este catalizador alcanzaba su actividad óptima con un secado de tres semanas y tanto un menor tiempo de secado (presencia de agua) como uno mayor (degradación del catalizador) conducía a peores conversiones, dando problemas de reproducibilidad de resultados.

Respecto a la selectividad de los productos, en todos los casos predomina la C-alquilación en posición *orto* frente a la alquilación en posición *para*. En comparación con las reacciones homogéneas, sigue predominando la posición *orto* pero en una menor proporción, posiblemente por un efecto estérico de la superficie del catalizador, ya que al ceder un protón la superficie del catalizador cargada negativamente quedaría más cercana a la parte de la molécula cargada positivamente, lo que haría más favorable la alquilación en posición *para*. Respecto a los resultados obtenidos anteriormente en el grupo de investigación,³² la Amberlita 15 y el Nafión NR50 daban conversiones prácticamente iguales a las obtenidas en este trabajo (98% y 84%, respectivamente), mientras que con la Dowex 50WX2 la conversión ha sido menor en este Trabajo de Fin de Grado, esto puede deberse a los efectos del secado, como se ha comentado anteriormente.



Gráfica 1: Representación de la evolución con el tiempo de la reacción con Nafión NR50 como catalizador en la reacción de oleato de metilo y fenol.

4.3. Reacción de alquilación Friedel-Crafts con anisol

4.3.1. Fase homogénea

Nuestro estudio continuó llevando a cabo la reacción de oleato de metilo con anisol. En esta reacción se obtiene de nuevo una mezcla de productos de la misma forma que se obtenían con fenol dando lugar a los productos 9(10)-(2-metoxifenil)estearato de metilo y el 9(10)-(4-metoxifenil)estearato de metilo (Figura 8). Esta reacción no se había probado anteriormente como en el caso de la reacción con fenol.

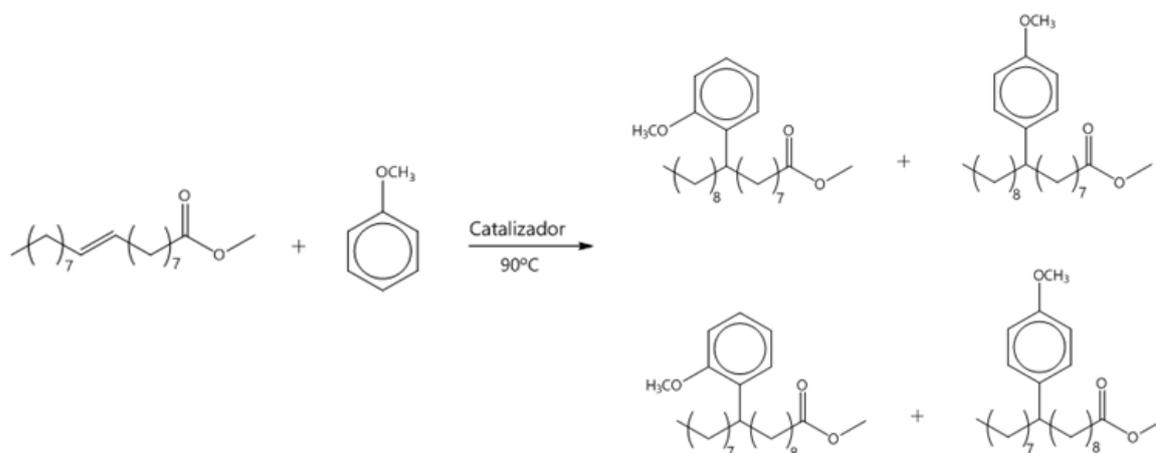


Figura 8: Reacción de oleato de metilo con anisol

Tabla 3: Resultados obtenidos en las reacciones de oleato de metilo con anisol^a

Entrada	Oleato/Anisol ^b	%Catalizador	%Conversión	<i>Orto/Para</i>
1	1/5	10	25	44/56
2	1/5	15	97	44/56
3	1/1	15	62	44/56
4	1/3	15	91	49/51

^aCondiciones de reacción: Oleato de metilo (1,84 mg, 6,2 mmol), anisol (6 mmol, 18 mmol o 30 mmol según corresponda), ácido trifílico (79,5 μ L, 1 mmol, 15% mol), 90°C, 24h. ^bRelación molar

Se comenzó utilizando las mejores condiciones encontradas para la reacción con fenol (Tabla 3, entrada 1), sin embargo con un 10% de catalizador se obtenían bajas conversiones (25%) en comparación a los resultados obtenidos en la reacción con fenol (99%). Este descenso en la reactividad se puede deber a que el anisol tiene un anillo menos activado que el del fenol debido al grupo metoxi que tiene como sustituyente.

Por este motivo, se decidió aumentar la cantidad de catalizador a un 15% manteniendo la relación molar 1/5 (Tabla 3, entrada 2). Así se obtuvieron buenas conversiones, y se decidió disminuir la cantidad de anisol a una relación 1/1 igual que se hizo en el caso del fenol para intentar disminuir el exceso de anisol, lo que también facilitaría la purificación de los productos. Se vio una disminución notable en la conversión hasta un 62% al utilizar esta relación molar y por ello, se decidió probar con relaciones intermedias y por ello una de las pruebas que se hicieron fue la relación 1/3 que nos da una conversión satisfactoria del 91%, y fue con este crudo con el que se llevó a cabo la purificación de los productos de reacción.

Respecto a la proporción de productos *orto* y *para*, la relación se mantiene prácticamente constantes al cambiar la relación molar además de mostrar una pequeña preferencia por la posición *para*. Una explicación a este hecho puede ser que la posición *orto* está más impedida que en el caso del fenol, y con el metilo del grupo metoxi del anisol está más dificultada esta posición aunque tenga dos posiciones equivalentes.

Se realizó la purificación utilizando como eluyente hexano ya que con una mezcla hexano/acetato de etilo igual que la usada en la otra reacción no se consiguió separar los productos. De esta manera se consiguieron separar los productos y caracterizarlos mediante ^1H -RMN.

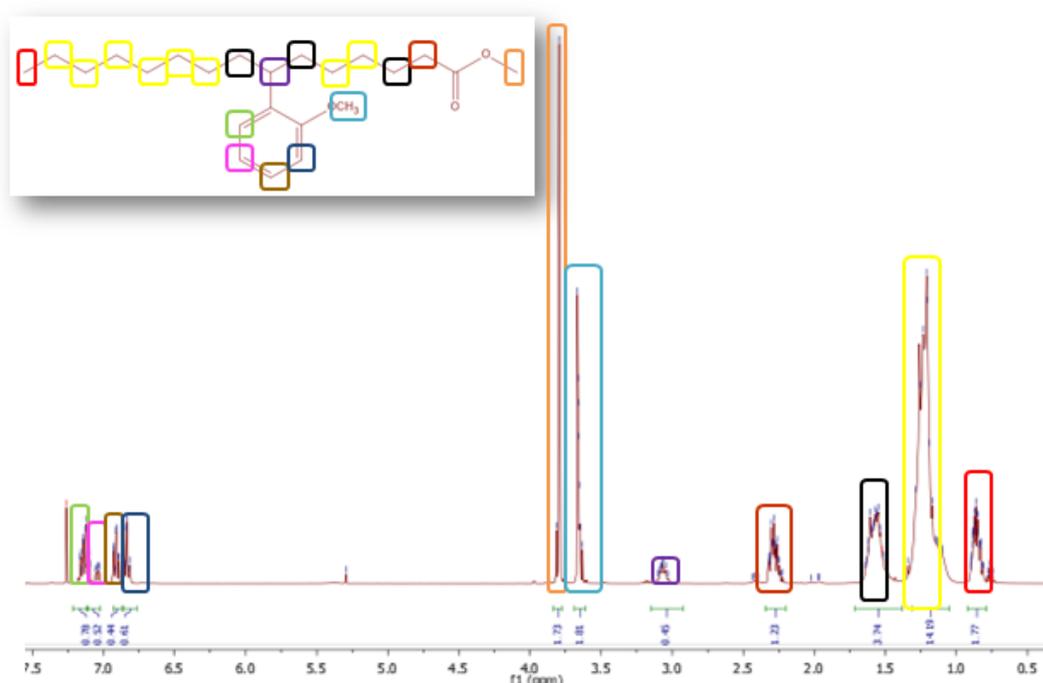


Figura 12: ^1H -RMN de 9-(2-metoxifenil)estearato de metilo

Como podemos ver en la Figura 12, tenemos el producto *orto* ya que en la zona del aromático (entre 6.5 y 7.5 ppm) se pueden ver cuatro señales que pertenecen a los cuatro hidrógenos diferentes. Por otro lado, entre 3.5 y 4 ppm, podemos ver los metilos tanto del grupo metoxi del anillo como del éster. Por último, como ya habíamos visto en los espectros de protón de la reacción de fenol, a una frecuencia menor tenemos las señales de los hidrógenos pertenecientes a la cadena aromática.

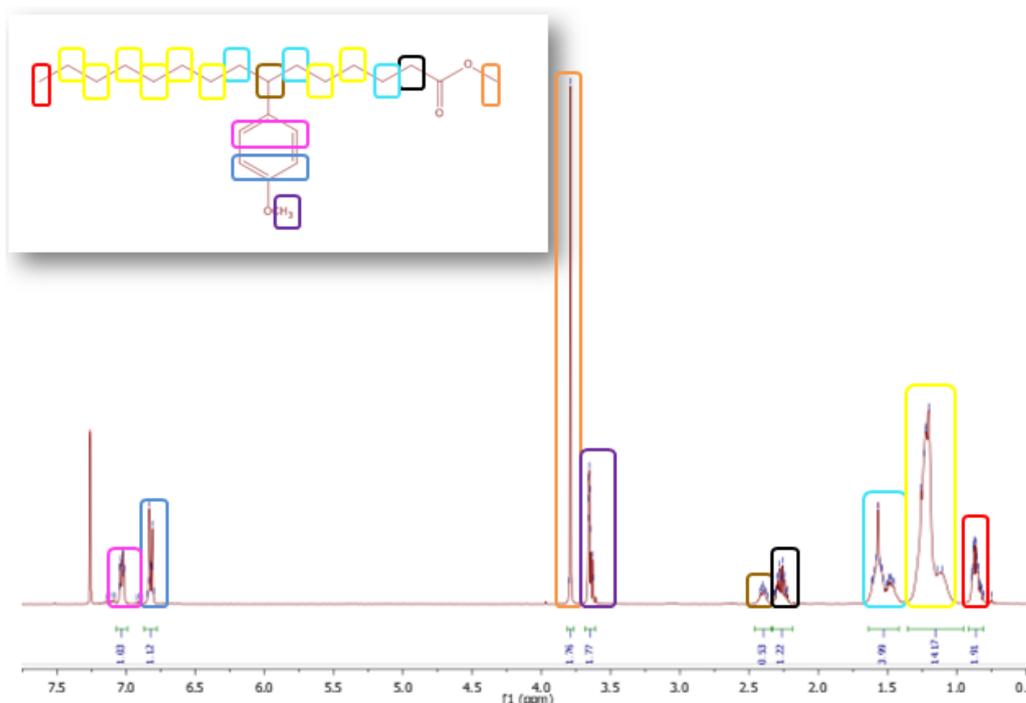


Figura 13: ^1H -RMN de 9-(4-metoxifenil)estearato de metilo

En la Figura 13, podemos ver el espectro de protón del producto *para*. Se puede distinguir ya que entre 6.5 y 7 ppm solamente tenemos dos señales que integran por dos cada una y corresponden a los hidrógenos del anillo aromático. Por otro lado, las señales entre 3.5 y 4 ppm, como ya hemos comentado antes con el producto *orto*, corresponden a los dos metilos de la molécula, el del grupo metoxi del anillo y el del éster de la cadena. Por último, las señales entre 0.5 y 2.5 ppm pertenecen a los hidrógenos de la cadena alifática.

4.3.2. Fase heterogénea

Al igual que se había hecho con los catalizadores homogéneos, se llevó a cabo la reacción de oleato de metilo con anisol y catalizadores heterogéneos. En este caso, se usó algún sólido ácido más para poder comparar los resultados con la naturaleza de los resultados con la naturaleza de los sólidos y de sus centros ácidos.

Tabla 4: Resultados de la reacción de anisol y oleato de metilo en fase heterogénea.^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	%Conversión	%Selectividad (Orto/Para)
1	Nafión NR50 ^b	6	6	53/47
2		24	18	54/46
3	Nafión NR50	15	10	46/54
4		22	20	48/52
5		24	25	48/52
6	Amberlita 15 ^c	8	5	44/56
7		24	32	41/59
8	Dowex 50WX2 ^c	24	2	42/58
9	Aquivion PW79S	6	78	50/50
10		24	95	48/52
11	Montmorillonita K10	6	98	59/41
12		24	98	59/41
13	Montmorillonita K10 ^d	15	11	56/44
14		24	14	57/43
15	Nafión-Sílice SAC13	4	82	53/47

^aCondiciones de reacción: Oleato de metilo (297,49 mg, 1 mmol), fenol (540 mg, 5 mmol), 30% catalizador, 90°C. ^b15% catalizador ^cCatalizadores secados durante 3 semanas. ^d10% catalizador

Inicialmente se probó la reacción usando un 15% de Nafión NR50 pero esta reacción apenas llegaba a un 18% de conversión pasadas las 24 h. Por este motivo se decidió aumentar la cantidad de catalizador a un 30% para obtener unas mejores conversiones y así se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 4.

Se puede observar que las mejores conversiones se obtuvieron con Aquivion PW79S, Montmorillonita K10 y Nafión-Sílice SAC13, con los que se llegaron a conversiones casi cuantitativas a las 24 h. En cambio, con Nafión NR50, Amberlita 15 y Dowex 50WX2 las conversiones fueron más bajas.

Llama la atención el diferente comportamiento de los catalizadores de nafión. Mientras que con Nafión NR50 se obtenía un 25% de conversión a las 24 horas (Tabla 4, entrada 5), con SAC13 se llegaba ya a un 82% en tan solo 4 horas (Tabla 4, entrada 15). Aunque ambos catalizadores están basados en nafión, con sus correspondientes grupos sulfónicos, en el SAC13 ese nafión está soportado sobre sílice lo que hace que aumente la superficie específica del catalizador y por tanto también su accesibilidad a los centros catalíticos, esto podría explicar los mejores resultados obtenidos con SAC13.

En el caso de la K10, se alcanzaron conversiones del 98% ya en las 6 primeras horas de reacción, mostrando una gran actividad a pesar de que sus centros ácidos son menos fuertes que los centros perfluorosulfónicos, por lo que se decidió hacer una reacción con un 10% de catalizador para comprobar que se podían mantener los mismos resultados. Sin embargo, se vio que la reacción daba una baja conversión, tan solo un 14% a las 24 horas, por lo que era necesario utilizar una mayor cantidad de catalizador.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en fase homogénea podemos decir que hemos conseguido obtener resultados similares con algunos de los catalizadores heterogéneos (Aquivion, K10 y SAC13). Respecto a la selectividad, también se obtienen relaciones *orto/para* similares a las conseguidas en la fase homogénea, lo que indica que en este caso el efecto estérico del catalizador sólido no se añade al ya observado con el grupo metoxi.

4.4. Sulfonación del anillo aromático

Antes de comenzar a llevar a cabo la sulfonación del anillo aromático con la mezcla de compuestos obtenidos en las reacciones de oleato de metilo con fenol y anisol, se decidió probar alguna de las condiciones de reacción con sustratos más simples. Por este motivo, se eligió como sustrato modelo inicial el compuesto 4-isopropilanisol, puesto que siendo un derivado del anisol también poseía en el anillo un resto alquílico que podría representar la cadena alifática de nuestros ésteres grasos. Las condiciones de reacción se obtuvieron de la literatura y para llevar a cabo la reacción se usaba ácido clorosulfónico como reactivo.³⁹

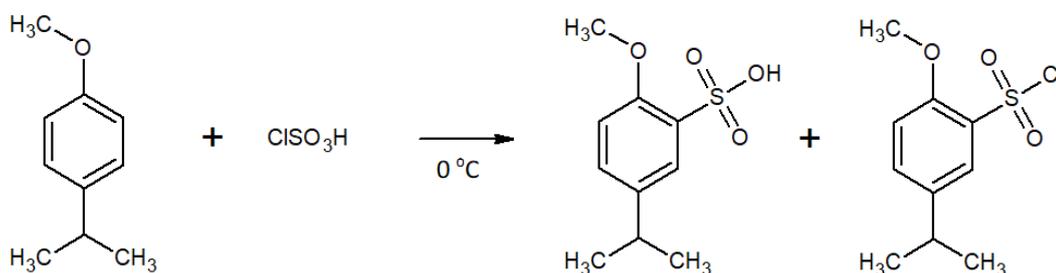


Figura 14: Reacción de sulfonación de 4-isopropilanisol

Estaba descrito que la reacción trascurría en apenas 2 horas manteniendo la agitación a 0°C, al monitorizar nuestra reacción se observó la desaparición del 4-isopropilanol y la aparición de un nuevo pico. Para poder caracterizar el producto se analizó la muestra por cromatografía de gases con un detector masas (GS-MS) y allí se vio que no sólo estaba el producto buscado sino que lo que había era una mezcla de dos compuestos. Por un lado, el ácido clorosulfónico había reaccionado por el grupo OH ($m/z=248$) (minoritario) y por otro lado por el Cl ($m/z=233$) (Figura 15) dando lugar a una mezcla de ambos. Se intentó transformar todo el compuesto clorado e introducir un OH para dar el grupo sulfónico mediante tratamiento con NaOH pero no se observó ningún cambio.



Figura 15: GS-MS de la reacción de sulfonación

Después de estos resultados se concluyó que hacía falta un estudio más completo de la reacción de sulfonación, buscando nuevas condiciones o mejorando las ya aplicadas antes de pasar a la reacción con las mezclas más complejas, y que por falta de tiempo no ha sido posible llevar a cabo en este Trabajo Fin de Grado. Consecuentemente, tampoco se ha podido completar el último objetivo marcado de estudiar las propiedades emulgentes de nuestros compuestos y que también quedaría pendiente para un estudio posterior.

5. Parte experimental

5.1. Catalizadores

En la adición de compuestos aromáticos al doble enlace de la cadena de oleato de metilo se han utilizado catalizadores homogéneos y catalizadores heterogéneos, todos ellos comerciales.

El catalizador homogéneo, el cual ha sido utilizado sin tratamiento previo, es el ácido trifluorometansulfónico o ácido triflico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$).

En el caso de los catalizadores heterogéneos, estos han sido secados previamente en un desecador a 120°C durante al menos 24 horas. Los catalizadores sólidos que hemos empleado son: Amberlita 15, Dowex 50 WX2, Nafión NR50, Montmorillonita K10, Aquirion PW79S y Nafión-Sílice SAC 13.

5.2. Reacción de alquilación de Friedel-Crafts con fenol

5.2.1. Fase homogénea

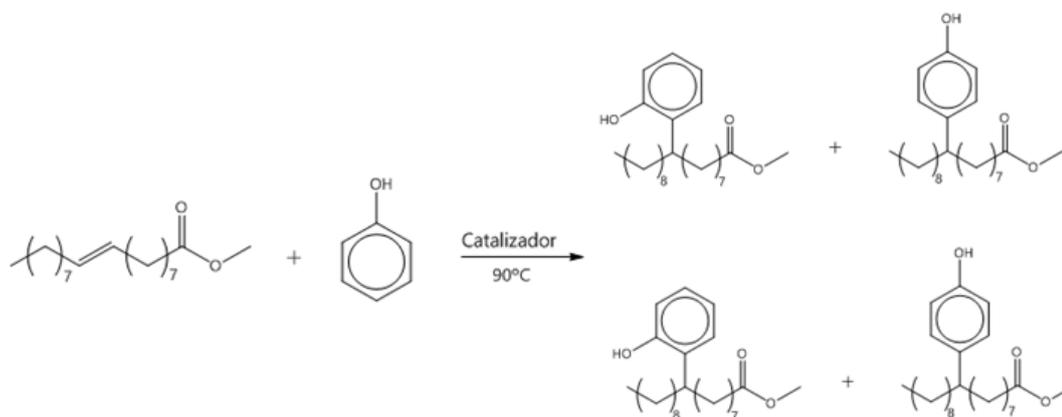


Figura 16: Reacción de oleato de metilo con fenol

Se mezclan a temperatura ambiente oleato de metilo (891,7 mg, 3,01 mmol), fenol (1,41 g, 14,98 mmol) y ácido triflico ($26,5 \mu\text{L}$, 0,301 mmol) en un matraz de dos bocas de 25 mL en atmósfera de argón. Se calienta la mezcla de reacción a 90°C con agitación y se deja a reflujo durante 24 horas. Esta reacción se sigue mediante cromatografía de gases.

Transcurridas las 24 horas, se deja enfriar la reacción a temperatura ambiente y se añaden al matraz 5 mL de una disolución saturada de NaHCO_3 . Posteriormente, se extrae la mezcla con $2 \times 5 \text{ mL}$ de diclorometano. La fase orgánica extraída se seca con sulfato de magnesio anhidro y se filtra por gravedad. La disolución obtenida es la que se utiliza para la determinación de resultados utilizando cromatografía de gases.

5.2.2. Fase heterogénea

Se mezclan oleato de metilo (300,5 mg, 1,01 mmol) y fenol (470,55 mg, 5 mmol) y finalmente, se añade la cantidad de catalizador sólido correspondiente según su funcionalización (0,1 mmol) en un matraz de dos bocas de 25 mL. Esta mezcla se agita sobre atmósfera de argón y se calienta a 90°C a reflujo durante 24 horas.

Pasadas las 24 horas, la mezcla se filtra a vacío lavando el catalizador con diclorometano (CH₂Cl₂). El crudo obtenido se utiliza para la determinación de los resultados utilizando cromatografía de gases.

5.3. Reacción de alquilación de Friedel-Crafts con anisol

5.3.1. Fase homogénea

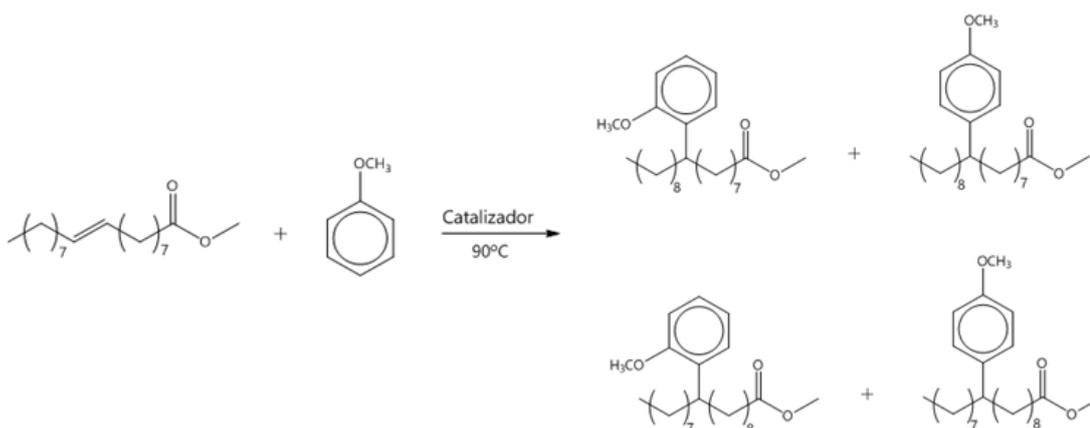


Figura 17: Reacción de oleato de metilo con anisol

El mismo procedimiento y condiciones que se han utilizado para la reacción con fenol se utiliza para llevar a cabo la reacción con anisol donde se mezcla oleato de metilo (1,84 mg, 6,2 mmol), anisol (3,27 g, 30,2 mmol) y ácido triflico (79,5 µL, 1 mmol).

5.3.2. Fase heterogénea

El mismo procedimiento que el utilizado para la reacción con fenol se sigue para la reacción con anisol donde se mezcla oleato de metilo (297,49 mg, 1 mmol) y anisol (0,54 g, 5 mmol) y por último, se añade la cantidad de catalizador sólido correspondiente según su funcionalización (0,3 mmol).

6. Conclusiones

- ❖ Se ha podido llevar a cabo la reacción de oleato de metilo con fenol, usando el ácido tríflico como catalizador homogéneo, obteniéndose conversiones prácticamente cuantitativas, disminuyendo ligeramente al eliminar el exceso de fenol. Los productos de la reacción han podido ser caracterizados por RMN.
- ❖ Las reacción de oleato de metilo con fenol en fase heterogénea dio también buenos resultados, siendo la Amberlita 15 el catalizador que condujo a los mejores resultados (98% conv.), similares a los de fase homogénea. En el caso del Nafión NR50, por ser la reacción más lenta, se pudieron observar los productos de O-alkilación, que iban desapareciendo con el tiempo.
- ❖ En la reacción de oleato de metilo con anisol en fase homogénea se requirió una mayor proporción de catalizador (15%) que para la reacción con fenol debido a una menor activación del anillo aromático por ese grupo metoxi, pero volvieron a alcanzarse conversiones cuantitativas.
- ❖ Se ha conseguido llevar a cabo la reacción de oleato de metilo con anisol en fase heterogénea con buenas conversiones utilizando catalizadores ácidos como el Aquivion, la K10 y el SAC13, aunque fue necesario subir hasta un 30% de catalizador.
- ❖ En todos los casos, tanto al usar anisol, como al usar catalizadores heterogéneos se observa un efecto estérico sobre la selectividad de los productos, orto y para, disminuyendo en todos los casos la proporción de productos orto al ser la posición más afectada.
- ❖ En cuanto a la reacción de sulfonación, se ha visto que mediante la reacción llevada a cabo en el Trabajo Fin de Grado se consigue el producto que se desea pero conjuntamente con otros, haciéndose necesaria una mayor profundización en esta reacción. Esta parte junto al estudio de las propiedades emulgentes de los compuestos quedaría pendiente para trabajos posteriores.

7. Bibliografía

- (1) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem Soc Rev* **2010**, *39* (1), 301–312.
- (2) Fornasiero, P.; Graziani, M. *Renewable Resources and Renewable Energy: A Global Challenge, Second Edition*; CRC Press, **2011**.
- (3) Belgacem, M. N.; Gandini, A. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*; Elsevier, **2011**.
- (4) Baumann, H.; Bühler, M.; Fochem, H.; Hirsinger, F.; Zobebelein, H.; Falbe, J. Natural Fats and Oils—Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27* (1), 41–62.
- (5) Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schäfer, H. J. Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (17), 3854–3871.
- (6) Sonntag, N. O. V. Glycerolysis of Fats and Methyl Esters - Status, Review and Critique. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, *59* (10), 795A-802A.
- (7) Noweck, K.; Grafahrend, W. Fatty Alcohols. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2006**.
- (8) Dierker, M.; Schäfer, H. J. Surfactants from Oleic, Erucic and Petroselinic Acid: Synthesis and Properties. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112* (1), 122–136.
- (9) Maag, H. Fatty Acid Derivatives: Important Surfactants for Household, Cosmetic and Industrial Purposes. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61* (2), 259–267.
- (10) Scott, M. J.; Jones, M. N. The Biodegradation of Surfactants in the Environment. *Biochim. Biophys. Acta BBA - Biomembr.* **2000**, *1508* (1–2), 235–251.
- (11) Gilbert, E. E.; Jones, E. P. Sulfonation and Sulfation. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48* (9), 1658–1669.
- (12) Doe, P. H.; El-Emary, M.; Wade, W. H.; Schechter, R. S. Surfactants for Producing Low Interfacial Tensions I: Linear Alkyl Benzene Sulfonates. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1977**, *54* (12), 570–577.
- (13) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (6), 2411–2502.
- (14) Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J. O.; Rüschen, Klaas, M.; Schäfer, H. J.; Schneider, M. P. New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (13), 2206–2224.
- (15) Kuo, M. C.; Chou, T. C. Kinetics and Mechanism of the Catalyzed Epoxidation of Oleic Acid with Oxygen in the Presence of Benzaldehyde. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26* (2), 277–284.
- (16) Schwarz, W. Trans Unsaturated Fatty Acids in European Nutrition. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2000**, *102* (10), 633–635.
- (17) aus dem Kahmen, M.; Schäfer, H. J. Conversion of Unsaturated Fatty Acids - Cycloadditions with Unsaturated Fatty Acids [1]. *Lipid - Fett* **1998**, *100* (6), 227–235.
- (18) Olah, G. A. *Friedel-Crafts and Related Reactions*; Interscience Publishers, **1963**.
- (19) Kevill, D. N. Chloroformate Esters and Related Compounds. In *Acyl Halides (1972)*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, **1972**; pp 381–453.
- (20) Snider, B. B.; Jackson, A. C. Use of Ethylaluminum Dichloride as a Catalyst for the Friedel-Crafts Acylation of Alkenes. *J. Org. Chem.* **1982**, *47* (27), 5393–5395.
- (21) Metzger, J. O.; Biermann, U. Alkylaluminium Dichloride Induced Friedel-Crafts Acylation of Unsaturated Carboxylic Acids and Alcohols. *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, *1993* (6), 645–650.

- (22) Biermann, U.; Metzger, J. O. Friedel - Crafts Alkylation of Alkenes: Ethylaluminum Sesquichloride Induced Alkylations with Alkyl Chloroformates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, No. 24
- (23) Jensen, K. B.; Thorhauge, J.; Hazell, R. G.; Jørgensen, K. A. Catalytic Asymmetric Friedel-Crafts Alkylation Of β,γ -Unsaturated α -Ketoesters: Enantioselective Addition of Aromatic C-H Bonds to Alkenes. *Angew. Chem.* **2001**, 113(1), 164-167.
- (24) Nakano, Y.; Foglia, T. A. Methanesulfonic Acid Catalyzed Addition of Aromatic Compounds to Oleic Acid. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, 61(3), 569-573.
- (25) Ionescu, M.; Petrovic, Z. Phenolation of Vegetable Oils. *J. Serbian Chem. Soc.* **2011**, 76(4), 591-606.
- (26) Ngo, H. L.; Fox, P. S.; Nuñez, A.; Moreau, R. A.; Haas, M. J. Catalytic Synthesis and Characterization of Phenol-Branched-Chain Fatty Acid Isomers: Phenol-Branched-Chain Fatty Acid Isomers. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2014**, 116(3), 344-351.
- (27) Cerfontain, H.; Koeberg-Telder, A.; Lambrechts, H. J.; De Wit, P. Aromatic Sulfonation. 90. Sulfonation of Three Symmetrical 2, 6-Dialkylphenols, 2, 6-Dimethylanisole. Sulfation and Sulfonation Product Distributions and Mechanisms. *J. Org. Chem.* **1984**, 49(25), 4917-4923.
- (28) Morley, J. O.; Roberts, D. W. Molecular Modeling Studies on Aromatic Sulfonation. 1. Intermediates Formed in the Sulfonation of Toluene. *J. Org. Chem.* **1997**, 62(21), 7358-7363.
- (29) Cremlyn, R. J. *Chlorosulfonic Acid: A Versatile Reagent*, Royal Society of Chemistry, **2007**.
- (30) Texter, J. *Reactions And Synthesis In Surfactant Systems*, CRC Press, **2001**.
- (31) Rebello, S.; Asok, A. K.; Mundayoor, S.; Jisha, M. S. Surfactants: Chemistry, Toxicity and Remediation. In *Pollutant Diseases, Remediation and Recycling*, Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D., Eds.; Springer International Publishing: Cham, **2013**; Vol. 4, pp 277-320.
- (32) Alberto Sáez Alonso. Adiciones de Compuestos Derivados de Fenol Al Enlace de Ésteres Grasos Para La Obtención de Compuestos de Interés Industrial. Trabajo Fin de Master **2017**. Univesidad de Zaragoza.
- (33) Toteja, R. S. D.; Jangida, B. L.; Sundaresan, M.; Venkataramani, B. Water Sorption Isotherms and Cation Hydration in Dowex 50W and Amberlyst-15 Ion Exchange Resins. *Langmuir* **1997**, 13(11), 2980-2982.
- (34) Harmer, M. A.; Farneth, W. E.; Sun, Q. High Surface Area Nafion Resin/Silica Nanocomposites: A New Class of Solid Acid Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118(33), 7708-7715.
- (35) Schuster, H.; Rios, L. A.; Weckes, P. P.; Hoelderich, W. F. Heterogeneous Catalysts for the Production of New Lubricants with Unique Properties. *Appl. Catal. Gen.* **2008**, 348(2), 266-270.
- (36) Fang, W.; Fan, Z.; Shi, H.; Wang, S.; Shen, W.; Xu, H.; Clacens, J.-M.; De Campo, F.; Liebens, A.; Pera-Titus, M. Aquivion®-Carbon Composites via Hydrothermal Carbonization: Amphiphilic Catalysts for Solvent-Free Biphasic Acetalization. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4(12), 4380-4385.
- (37) Kaur, N.; Kishore, D. Montmorillonite: An Efficient, Heterogeneous and Green Catalyst for Organic Synthesis. **2012**, 25.
- (38) David Velázquez Ojeda. Síntesis Sostenible de Disolventes Derivados Del Glicerol Por Alcohólisis de Epóxidos Catalizada Por Ácidos de Brønsted. Trabajo Fin de Grado **2017**. Universidad de Zaragoza.
- (39) Blanco, J. F.; Nguyen, Q. T.; Schaetzel, P. Sulfonation of Polysulfones: Suitability of the Sulfonated Materials for Asymmetric Membrane Preparation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84(13), 2461-2473.

Anexos: Determinación de resultados

- Cromatografía de gases

En este trabajo de fin de grado, se utiliza la cromatografía de gases para conocer la conversión del oleato de metilo y la selectividad hacia los productos que se obtienen en la reacción. Para obtener estos resultados se hizo una comparación de las áreas del oleato de metilo y de los productos formados. Este cálculo se realiza dividiendo el área total de los productos entre la suma del área total del oleato de metilo y del área total de los productos como se muestra a continuación:

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

También se puede calcular la selectividad de los diferentes productos obtenidos:

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\Sigma \text{ Área producto}}{\Sigma \text{ Área de productos}} \cdot 100$$

Para obtener esta determinación de resultados se necesitan unas condiciones cromatográficas:

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

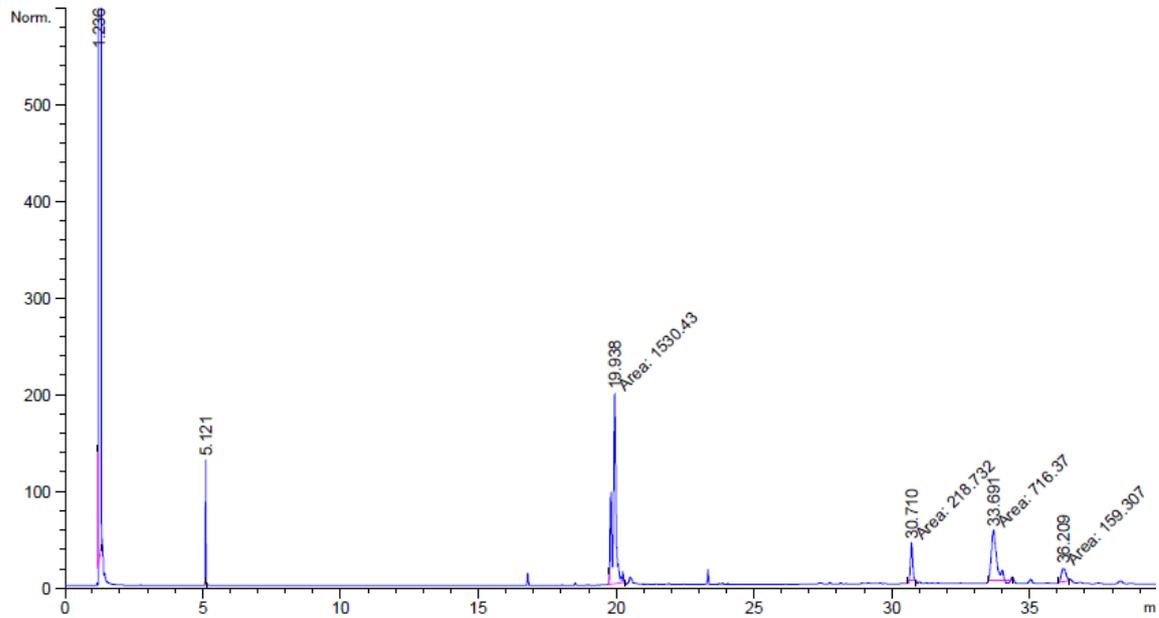
1) Reacción de oleato de metilo con fenol

Oleato de metilo $t_R=19,9$ minutos

Fenoxiestearato de metilo $t_R=30,7$ minutos

9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo $t_R=33,7$ minutos

9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo $t_R=36,2$ minutos

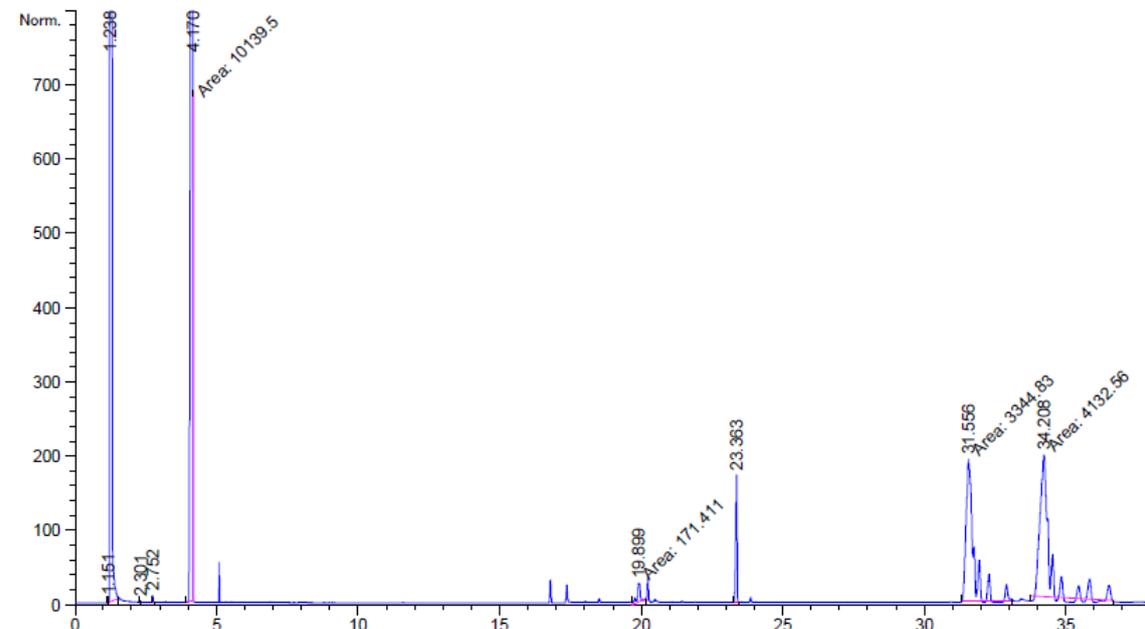


2) Reacción de oleato de metilo con anisol

Oleato de metilo $t_R=19,9$ minutos

9(10)-(2-metoxifenil)estearato de metilo $t_R=31,6$ minutos

9(10)-(4-metoxifenil)estearato de metilo $t_R=34,2$ minutos



- Caracterización de productos.

Se ha realizado la purificación de los dos productos resultantes tanto de la reacción con fenol como de la reacción con anisol. Esta purificación se ha realizado mediante una cromatografía de columna usando gel de sílice como fase estacionaria.

En el caso de la reacción con fenol se ha utilizado como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo comenzando con una proporción 9:1 y acabando finalmente con una proporción 8:2. Ambos productos formados tienen una apariencia de aceite.

Podemos ver los espectros del ^1H -RMN característicos de los productos 9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo y 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo (Figura 18 y 20):

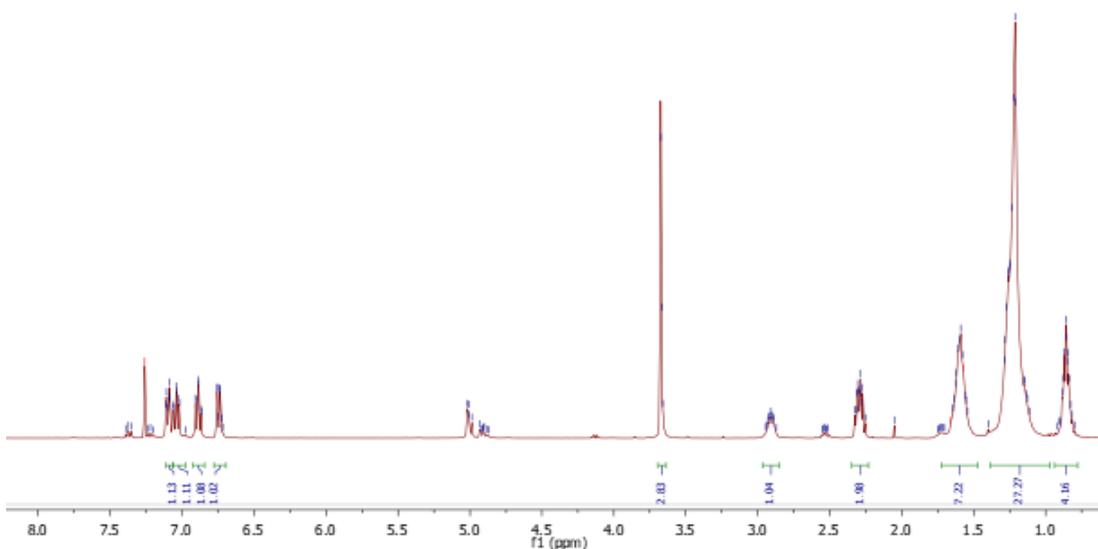


Figura 18: ^1H -RMN de 9(10)-(2-hidroxifenil)estearato de metilo

^1H -RMN (400MHz, δ ppm, CDCl_3): 7.06 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 6.98 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 6.87 (t, 1H, $J=8\text{Hz}$), 6.69 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 3.64 (s, 3H), 2.85 (m, 1H), 2.23 (m, 2H), 1.59 (m, 6H), 1.18 (m, 20H), 0.78 (m, 3H)

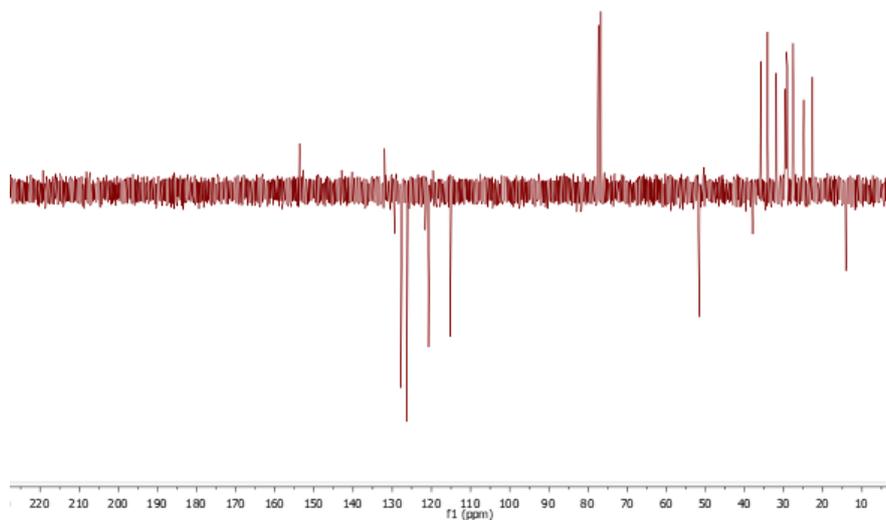


Figura 19: APT de 9(10)-(2-hidroxfenil)estearato de metilo

^{13}C -RMN (100 MHz, δ ppm, CDCl_3): 153.69, 131.96, 127.82, 126.37, 120.74, 115.22, 51.53, 35.86, 34.13, 31.89, 29.84, 29.81, 29.62, 29.58, 29.54, 29.45, 29.38, 29.32, 29.26, 29.19, 29.15, 29.01, 28.99, 27.61, 27.40, 24.90, 24.86, 22.66, 14.11

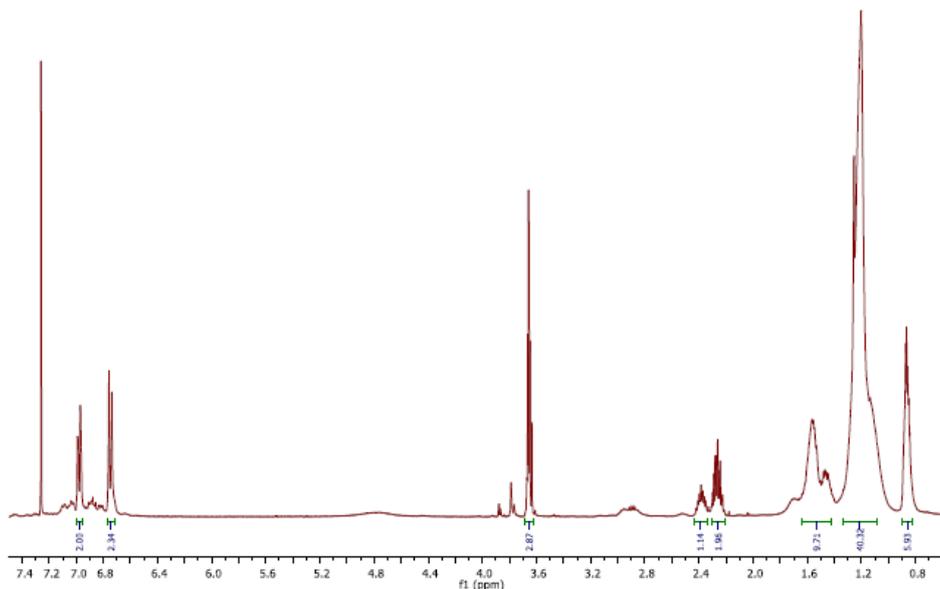


Figura 20: ^1H -RMN de 9(10)-(4-hidroxfenil)estearato de metilo

^1H -RMN (400MHz, δ ppm, CDCl_3): 7.01 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 6.79 (d, 2H, $J=8\text{Hz}$), 3.68 (s, 3H), 2.40 (m, 1H), 2.28 (m, 2H), 1.50 (m, 6H), 1.22 (m, 20H), 0.85 (m, 3H)

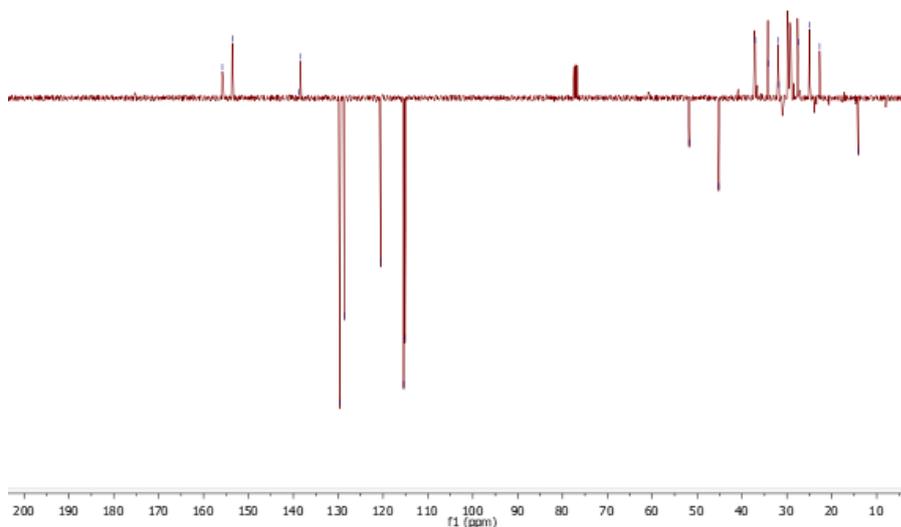


Figura 21: APT de 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo

^{13}C -RMN (100 MHz, δ ppm, CDCl_3): 155.81, 153.62, 138.39, 129.63, 128.61, 120.52, 115.41, 51.78, 45.18, 37.08, 34.20, 31.91, 31.84, 29.80, 29.62, 27.64, 27.49, 24.96, 22.71, 14.14

Además de estos espectros, con el producto 9(10)-(4-hidroxifenil)estearato de metilo se realizó un COSY donde se ven los acoplamientos entre los hidrógenos de la molécula (Figura 22).

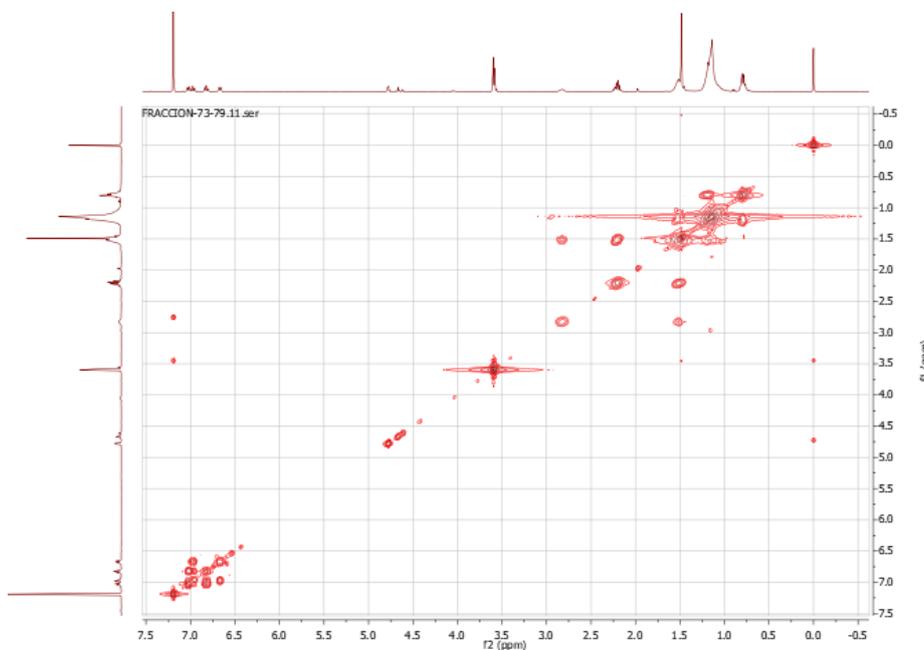


Figura 22: COSY de 9-(4-hidroxifenil)estearato de metilo

En el caso de la reacción con anisol se ha utilizado para la purificación de los productos por cromatografía de columna hexano como eluyente. Al igual que lo ocurrido en la reacción con fenol, los productos cuyos espectros podemos ver en las figuras 23 y 24 también tienen una apariencia aceitosa.

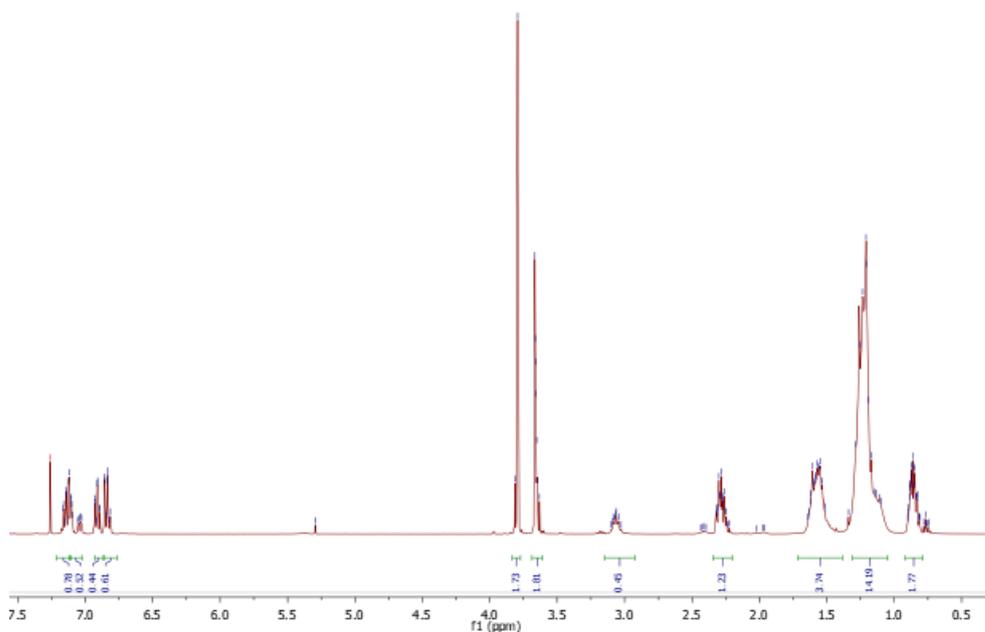


Figura 23: ^1H -RMN de 9(10)-(2-metoxifenil)estearato de metilo

^1H -RMN (400MHz, δ ppm, CDCl_3): 7.11 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 7.02 (d, 1H, $J=8\text{Hz}$), 6.87 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 6.76 (d, 1H, $J=4\text{Hz}$), 3.77 (s, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.92 (m, 1H), 2.34 (m, 2H), 1.71 (m, 6H), 1.31 (m, 20H), 0.79 (m, 3H)

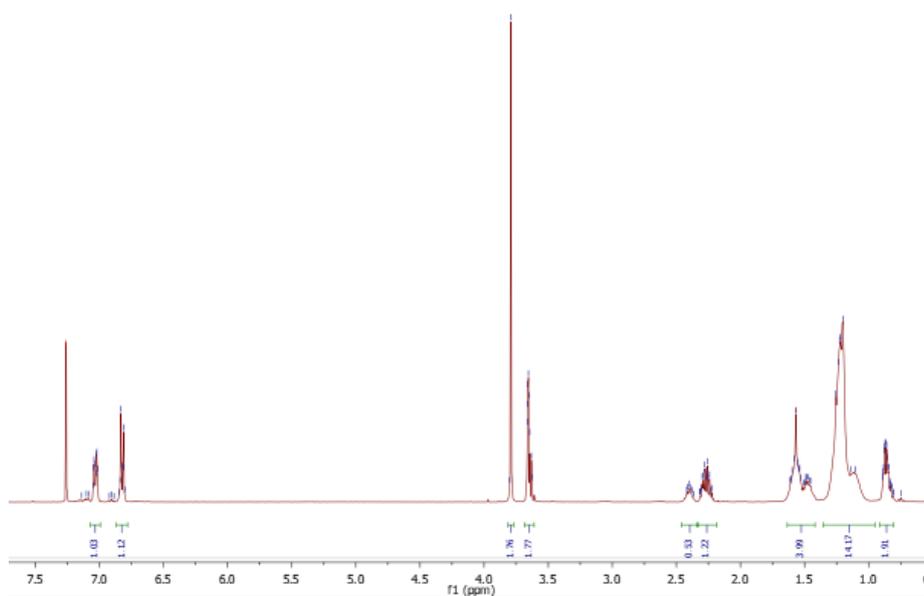


Figura 24: ^1H -RMN de 9(10)-(4-metoxifenil)estearato de metilo

^1H -RMN (400MHz, δ ppm, CDCl_3): 7.07 (d, 2H, $J=4\text{Hz}$), 6.87 (d, 2H, $J=4\text{Hz}$), 3.77 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 2.46 (m, 1H), 2.34 (m, 2H), 1.63 (m, 6H), 1.35 (m, 20H), 0.91 (m, 3H)