

ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN DE HIDROXIÁCIDOS A PARTIR DE ÉSTERES GRASOS MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Trabajo de Fin de Máster

Máster en Química Industrial

Autor

Raquel Lumbreras Bustos

Directores

José María Fraile Dolado y Clara Isabel Herrerías Larripa

ÍNDICE

ABREVIATURAS

RESUMEN

1. INTRODUCCIÓN
2. ANTECEDENTES
3. OBJETIVOS
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
 - 4.1. Catalizadores homogéneos
 - 4.2. Catalizadores heterogéneos
 - 4.3. Reacciones de adición de ácidos carboxílicos al oleato de metilo
 - 4.4. Reacción de benzoiloxilación del oleato de metilo
 - 4.4.1. Reacción en fase homogénea
 - 4.4.2. Reacción en fase heterogénea
 - 4.5. Reacción de trifluoroacetoxilación del oleato de metilo
 - 4.5.1. Reacción en fase homogénea
 - 4.5.2. Reacción en fase heterogénea
 - 4.6. Reacción de tricloroacetoxilación del oleato de metilo
 - 4.6.1. Reacción en fase homogénea
 - 4.6.2. Reacción en fase heterogénea
 - 4.7. Reacción de butiroxilación del oleato de metilo
 - 4.7.1. Reacción en fase homogénea
 - 4.7.2. Reacción en fase heterogénea
 - 4.8. Reacción de isobutiroxilación del oleato de metilo
 - 4.8.1. Reacción en fase homogénea
 - 4.8.2. Reacción en fase heterogénea
5. PARTE EXPERIMENTAL
 - 5.1. Catalizadores homogéneos
 - 5.2. Catalizadores heterogéneos
 - 5.3. Reacción en fase homogénea
 - 5.4. Reacción en fase heterogénea
6. CONCLUSIONES
7. BIBLIOGRAFÍA
8. ANEXOS
 - 8.1. RMN del crudo de reacción de la trifluoroacetoxilación del oleato de metilo
 - 8.2. RMN del crudo de reacción de la tricloroacetoxilación del oleato de metilo
 - 8.3. Caracterización de la γ -octadecanolactona y de la δ -octadecanolactona
 - 8.4. Determinación de los resultados

ABREVIATURAS

AACS: Mezcla de los isómeros de posición del ácido aciloxiesteárico

AAS: Mezcla de los isómeros de posición del ácido acetoxiesteárico

ABES: Mezcla de los isómeros de posición del ácido benzoiloxiesteárico

ABUS: Mezcla de los isómeros de posición del ácido butiroxiesteárico

AFS: Mezcla de los isómeros de posición del ácido formiloxiesteárico

AIBUS: Mezcla de los isómeros de posición del ácido isobutiroxiesteárico

APT: Attached Proton Test

APW: Aquivion-PW79S

ATCAS: Mezcla de los isómeros de posición del ácido tricloroacetoxiesteárico

ATFAS: Mezcla de los isómeros de posición del ácido trifluoroacetoxiesteárico

A15: Amberlita-15

CG: Cromatografía en fase gas

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

d: Doblete

δ : Desplazamiento químico

D50: Dowex-50WX2

K10: K10-Montmorillonita

NR50: Nafión-NR50

¹H-RMN: Resonancia magnética nuclear de protón

HSQC: Heteronuclear Single-Quantum Correlation

m: Multiplete

MACS: Mezcla de los isómeros de posición del aciloxiestearato de metilo

MAS: Mezcla de los isómeros de posición del acetoxiestearato de metilo

MBES: Mezcla de los isómeros de posición del benzoiloxiestearato de metilo

MBUS: Mezcla de los isómeros de posición del butiroxiestearato de metilo

MFS: Mezcla de los isómeros de posición del formiloxiestearato de metilo

MIBUS: Mezcla de los isómeros de posición del isobutiroxiestearato de metilo

MTCAS: Mezcla de los isómeros de posición del tricloroacetoxiestearato de metilo

MTFAS: Mezcla de los isómeros de posición del trifluoroacetoxiestearato de metilo

m/z: Relación masa/carga

s: Singlete

t: Triplete

RESUMEN

En la actualidad, aunque también se hayan utilizado tradicionalmente, las grasas y aceites de origen animal y vegetal son una fuente importante de materias primas renovables. Además, son una atractiva propuesta para la industria en la obtención de ácidos, ésteres y alcoholes grasos, debido al creciente interés y demanda, tanto de productos inocuos y fácilmente degradables para el medioambiente, como de sustitutos en síntesis orgánicas.

La funcionalización de los dobles enlaces de ésteres y ácidos grasos presenta un alto interés en este ámbito, dando lugar a una gran variedad de productos con propiedades muy distintas y versátiles en cuanto a aplicaciones.

En este estudio, se ha llevado a cabo la adición de distintos ácidos carboxílicos con diferente acidez, longitud de la cadena hidrocarbonada y ramificaciones, al doble enlace del oleato de metilo utilizando catalizadores homogéneos y heterogéneos. Esta reacción está catalizada por especies ácidas, por lo que se emplearon especies de esta naturaleza en distintas cantidades. Por una parte, se utilizó ácido sulfúrico como catalizador homogéneo, y, posteriormente, ácido trifílico, sustancia bastante más ácida con el fin de obtener mejores resultados. Se continuó el estudio con sólidos heterogéneos que presentan grupos ácidos de distinta índole: Nafión-NR50, Amberlita-15 y Dowex-50WX2. Se estudiaron parámetros como es el tiempo de reacción, la cantidad de ácido carboxílico y la cantidad de catalizador. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases. Por último, se realizó la caracterización utilizando ^1H -RMN, APT, HSQC y herramientas cromatográficas como el CG-MS.

Estas técnicas espectroscópicas han probado la existencia de los distintos productos de reacción: los correspondientes aciloxiésteres y aciloxiácidos, 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 naturaleza del catalizador.

1. INTRODUCCIÓN

El camino que ha tomado el campo de la química a lo largo de los últimos 200 años se orienta hacia la innovación y el descubrimiento, sin considerar completamente las consecuencias de cualquiera de los dos aspectos. Gran parte de los métodos y procesos que se han utilizado, han producido un gran impacto sobre la salud humana y el medio ambiente.¹ En las últimas décadas, el avance de la ciencia ha posibilitado el conocimiento de los diversos efectos de los productos químicos que se han empleado tradicionalmente, así como la comprensión a nivel molecular de estas consecuencias.²

Otro problema para la química deriva del agotamiento de los recursos fósiles como materias primas para la industria química. Se puede llegar al punto en el que, en tan solo unos pocos años, puedan agotarse completamente, así como que la escasez de estas fuentes, cause un aumento de los precios de las materias primas en un futuro próximo.³ Estos puntos de vista refuerzan la necesidad de utilizar materias primas renovables y de modificar o desarrollar nuevas tecnologías químicas para este fin, que, al mismo tiempo, puedan resultar accesibles.⁴

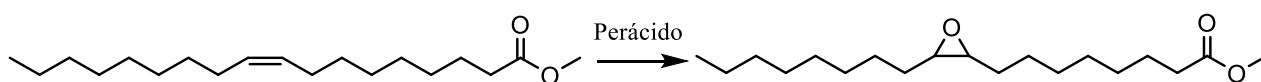
Por las expuestas razones, se ha dado un giro a la química con el objetivo de minimizar estos efectos, dando lugar a lo que se denomina Química Verde, basada en un desarrollo sostenible y respetuosa con el medioambiente impulsando el empleo de materiales y fuentes de materias primas renovables, al mismo tiempo que implante procesos industriales que minimicen el uso de sustancias contaminantes, que se basen en la reutilización y reciclaje, y que, a ser posible, sean accesibles a empresas o a otras entidades.²

Los aceites y grasas de origen vegetal y animal han sido tradicionalmente, y constituyen, actualmente, una de las fuentes de materias primas renovables más importantes en la industria química.⁵ Las transformaciones oleoquímicas clásicas ocurren preferentemente utilizando el éster o ácido como grupo funcional principal, como pueden ser la hidrólisis de un triglicérido para liberar ácidos grasos y glicerol o la transesterificación para obtener otro éster graso.⁶

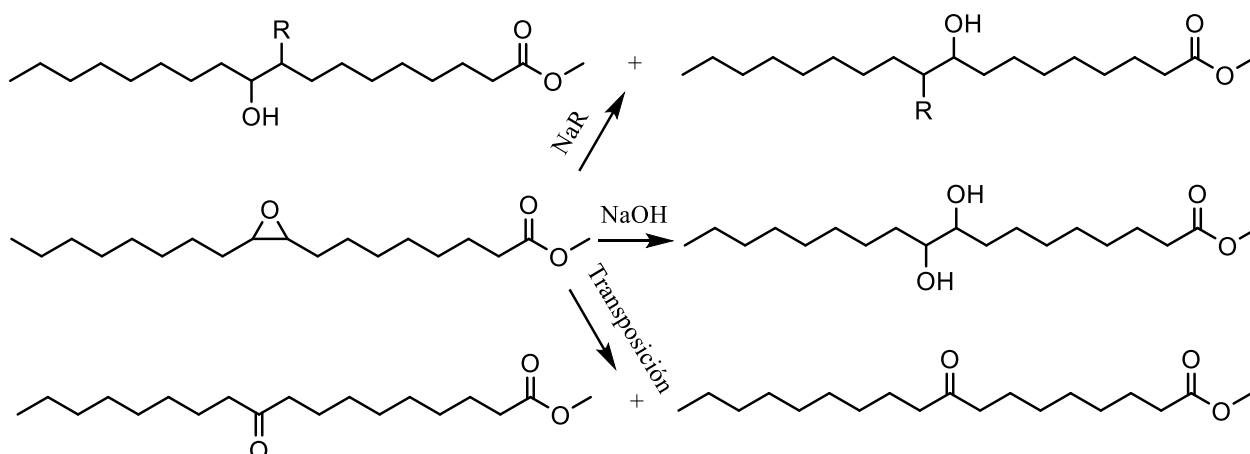
También se han transformado los ácidos en sales, amidas o aminas, o se han hidrogenado para dar lugar a los alcoholes grasos.⁷ Además, este último proceso es competitivo a procesos petroquímicos de producción de alcoholes, como es el proceso Ziegler-Alfol de hidroformilación de alquenos.⁸

Sin embargo, en los últimos años, se ha empezado a dar importancia a las distintas reacciones sobre el doble enlace debido a la gran cantidad de distintos compuestos que pueden dar lugar, y, a que la mayoría de los ácidos y ésteres grasos, presentan alguna insaturación en su cadena, abriendo un abanico de posibilidades de transformación de éstos.⁹

En cuanto a este tipo de reacciones sobre el doble enlace de los ácidos y ésteres grasos insaturados, se ha puesto énfasis a la epoxidación (Esquema 1) especialmente, pero también a la dihidroxilación y ruptura del doble enlace.¹⁰ Los epóxidos son productos intermedios versátiles que pueden convertirse por apertura de anillo, tanto en dihidroxiácidos, si se abren con agua o una base, o en otros productos, dependiendo de la naturaleza del nucleófilo empleado para abrir el epóxido (Esquema 2).¹¹ Las aplicaciones de esta molécula no se limitan a servir como intermedio en la obtención de otros productos de interés, sino que se puede emplear en la obtención directa de polímeros o composites con excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas, y utilizar directamente como disolventes, lubricantes, cosméticos, aditivos, estabilizantes o plastificantes.¹²



Esquema 1. Reacción de epoxidación del oleato de metilo.



Esquema 2. Versatilidad del oleato de metilo epoxidado.

También puede abrirse el epóxido y romperse en una segunda etapa, dando lugar a ácidos, alcoholes y ésteres grasos de cadena más corta con interesantes aplicaciones como surfactantes o lubricantes¹³, o, por otro lado, que transponga el epóxido a cetona y pueda emplearse como surfactantes hidrófobos con propiedades tensioactivas¹⁴ o como agentes inhibidores de la corrosión¹⁵.

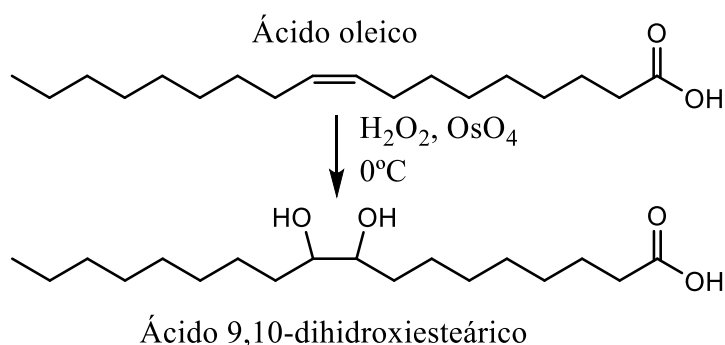
Los ácidos y ésteres dihidroxilados, presentan diversas aplicaciones en la industria química como pueden ser agentes de revestimiento, grasas lubricantes, plastificantes y monómeros para la obtención de polímeros, entre otros usos.¹⁶ Sin embargo, la obtención de derivados monohidroxilados, resultaba una propuesta más atractiva, ya que pueden reemplazar a productos derivados del petróleo¹⁷, dando lugar a monómeros cuya polimerización a baja temperatura puede reemplazar al PVC¹⁸ o servir como monómeros en la obtención de Nylon¹⁹.

Teniendo en cuenta el interés por la obtención de monohidroxiácidos, se ha decidido estudiar la obtención de estos a partir de ésteres grasos, concretamente, del oleato de metilo, mediante el uso de ácidos orgánicos que nos proporcionen un intermedio, el producto de adición, que posteriormente, mediante una hidrólisis básica, puede dar lugar al hidroxiácido, el producto difuncionalizado buscado. Para llevar a cabo estas reacciones, es necesario el empleo de un catalizador ácido de Brønsted, ya sea homogéneo o heterogéneo. Además, se pretende estudiar la influencia del pK_a del ácido adicionado, así como el impedimento estérico que este presenta, con el fin de optimizar el proceso de obtención del hidroxiácido.

2. ANTECEDENTES

Debido al gran interés que presentan los hidroxiácidos, como se ha comentado en el apartado anterior, existe un cierto número de estudios realizados para obtenerlos. Los primeros, que buscaban funcionalizar el doble enlace de ácidos y ésteres grasos para obtener hidroxiácidos, involucraban reacciones de dihidroxilación a partir de ácidos grasos.

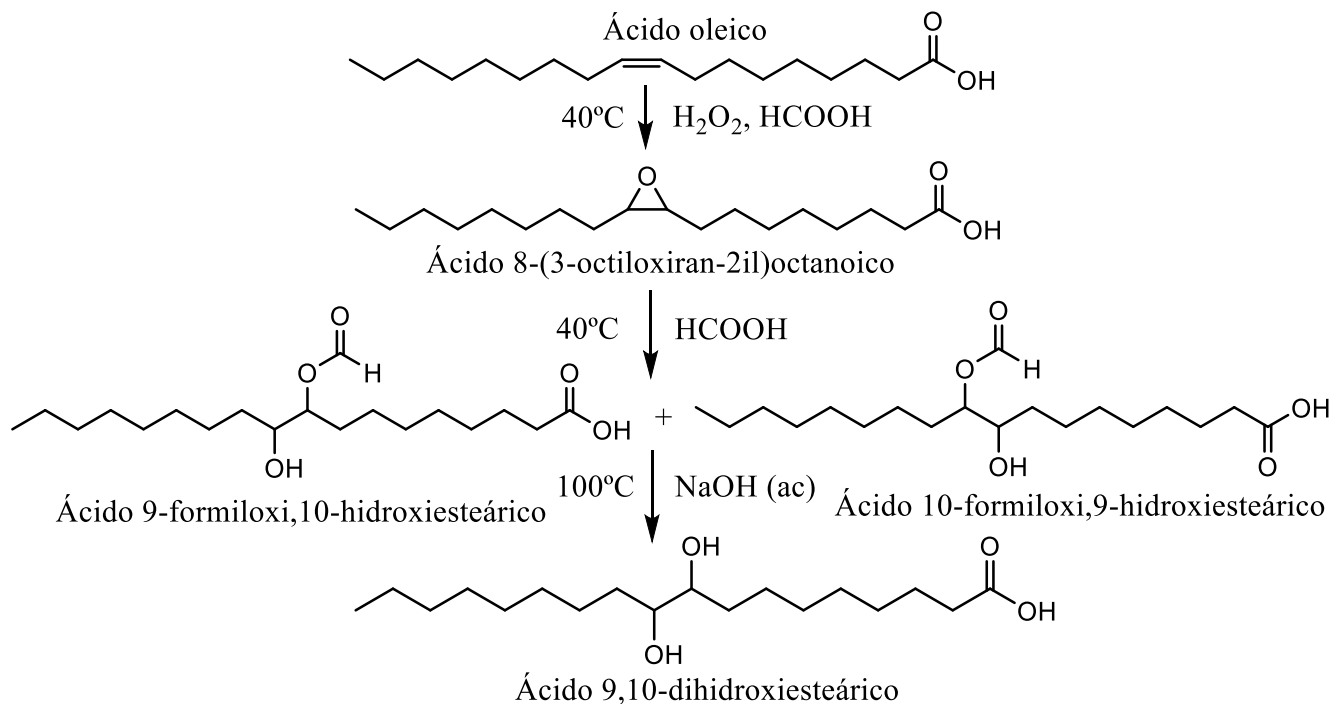
En concreto, la primera reacción que consta en la bibliografía trata de la dihidroxilación del ácido oleico con tetróxido de osmio como catalizador llevada a cabo por Milas, Sussman y Mason en 1939.²⁰ Este método producía un 60% de rendimiento del ácido 9,10-dihidroxiesteárico, donde el tetróxido de osmio actuaba como catalizador, que, a la vez, es regenerado por el peróxido de hidrógeno. No trata el tema de la estereoquímica de la reacción, pero posteriormente, estudios con permanganato revelarán que la dihidroxilación se produce con estereoquímica *cis*.²²



Esquema 3. Dihidroxilación del ácido oleico con H_2O_2 y OsO_4 .

Otra forma de obtener dihidroxiácidos es a partir de una epoxidación del doble enlace del ácido graso, y, posteriormente, una apertura del correspondiente epóxido formado, como describen en 1945, Swern, Billen, Findley y Scanlan en su artículo.²¹ Para ello, partían de ácido oleico y agua oxigenada junto al ácido fórmico, que, a través de la formación del ácido perfórmico, epoxidaba el doble enlace y la reacción proseguía con la apertura del epóxido con el ácido fórmico, dando lugar al ácido formiloxihidroxiesteárico. La posterior hidrólisis en medio básico, daba lugar al dihidroxiácido con un 79% de

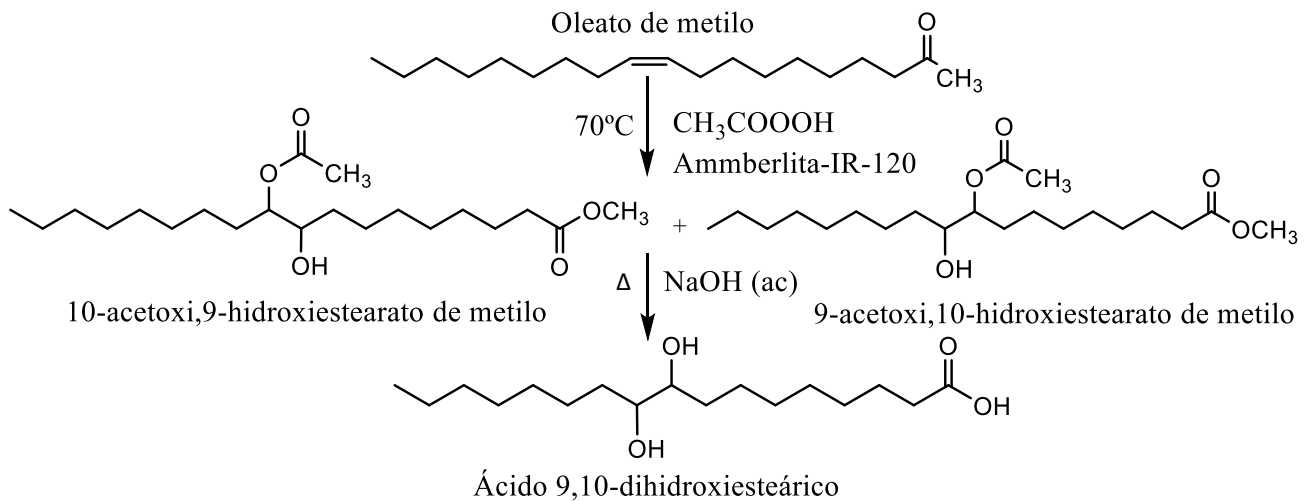
rendimiento en dos horas (Esquema 4). Se probó la reacción con ácido acético, pero la descomposición del ácido peracético era considerable, debido a los largos tiempos de reacción, por lo que los rendimientos de esta reacción eran inferiores.



Esquema 4. Epoxidación del ácido oleico con H_2O_2 y posterior apertura con $HCOOH$ e hidrólisis con $NaOH$.

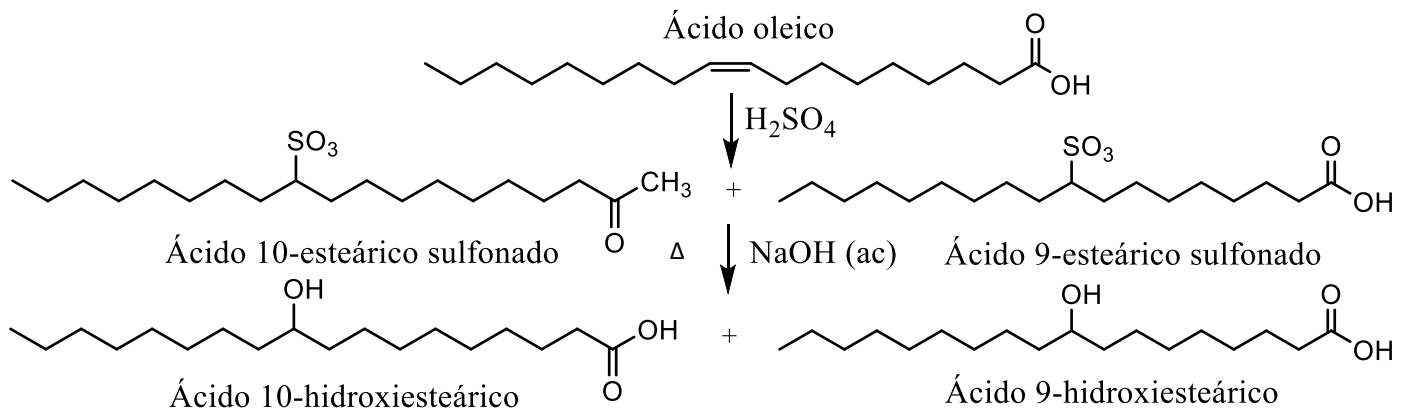
En 1956 se lleva a cabo la dihidroxilación del ácido oleico con permanganato de potasio e hidróxido de sodio en agua a $5^\circ C$ por Wiberg y Saegbarth, obteniendo el ácido 9,10-dihidroxiesteárico puro al cabo de una hora, con un 79% de rendimiento.²² La reacción con este catalizador, proporcionaba los productos de adición *cis*, ya que interviene un intermedio éster cíclico que involucra enlaces C-O entre los C del doble enlace y los oxígenos del permanganato, que al igual que en el caso del tetróxido de osmio, realiza *cis*-dihidroxiaciones.

Más adelante, en 1992, El-Mallah, El-Shami, Bassyoun y Murui utilizan por primera vez la catálisis heterogénea en la dihidroxilación de ésteres grasos, concretamente del oleato de metilo, junto al ácido peracético como reactivo.²³ Emplean como catalizador la Amberlita-IR-120, una resina ácida que intercambia cationes, en este caso, protones. La reacción se lleva a cabo en una hora a $70^\circ C$, dando lugar a los acetoxihidroxiestearatos de metilo, pero también, epóxidos residuales, que, con un tratamiento básico posterior, se convierten todos los productos a los dihidroxiácidos, productos buscados, por lo que no supone un problema para la reacción. Se obtenía un máximo de 70% de conversión con un 8% de catalizador.



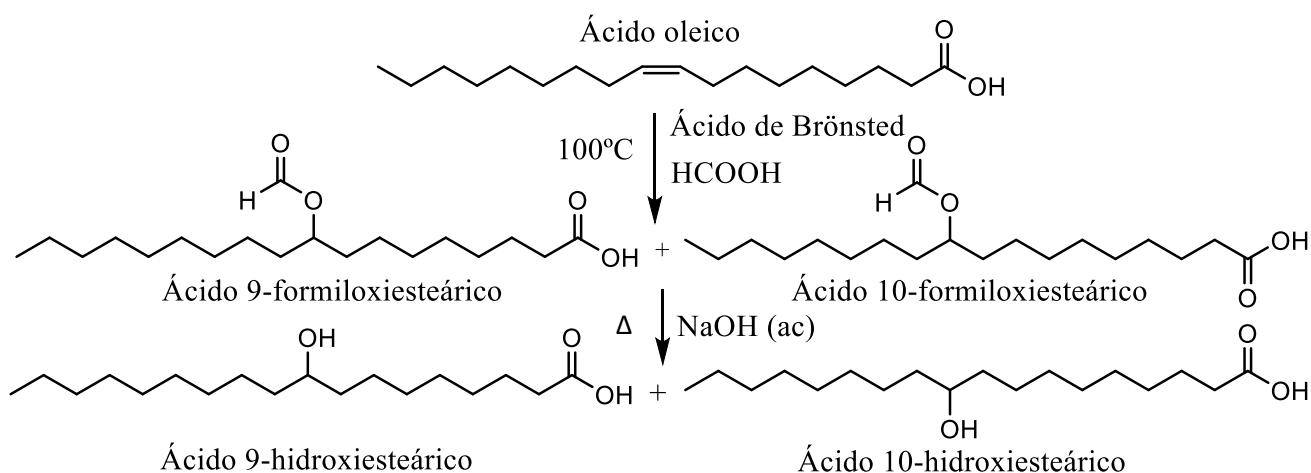
Esquema 5. Dihidroxilación del oleato de metilo con ácido peracético y catalizador heterogéneo y posterior hidrólisis.

En cuanto a la preparación de los ácidos monohidroxilados, Roe y colaboradores en 1947²⁴, obtenían monohidroxiácidos mediante una sulfonación y una subsiguiente hidrólisis con rendimientos de hasta el 82% utilizando ácido oleico puro. Se utilizaba ácido sulfúrico como agente sulfonante, que, completaba la reacción en una hora con el rendimiento especificado.



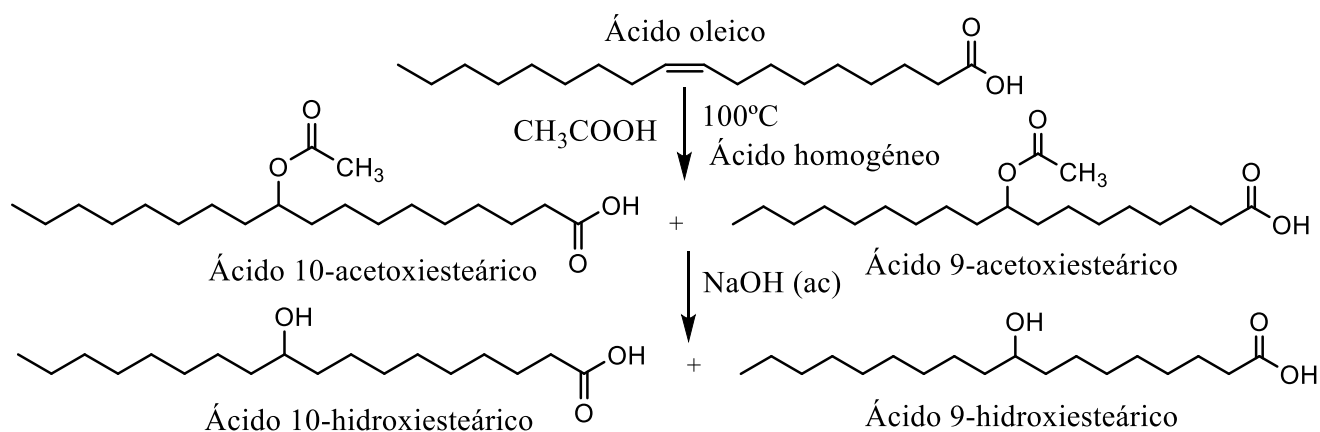
Esquema 6. Sulfonación del ácido oleico con ácido sulfúrico e hidrólisis con NaOH.

En 1953, Knight, Koos y Swern, realizan la adición de ácido fórmico al ácido oleico con ácido perclórico (1%) como catalizador, utilizando atmósfera de nitrógeno a 100°C durante 5 minutos. Se realizaba una hidrólisis con hidróxido de sodio calentando durante 5 minutos para obtener el hidroxiácido, con una conversión del 78% y un rendimiento del 70%.²⁵ También se probaron otros catalizadores homogéneos que podían dar lugar a la reacción, como era el ácido sulfúrico y un complejo de fluoruro de boro, con los que se obtuvieron un 75% de conversión y un 70% de rendimiento, pero la reacción requería 15 minutos.



Esquema 7. Formiloxilación del ácido oleico con HCOOH y posterior hidrólisis con NaOH .

Un año más tarde, en 1954, Knight, Koos y Swern, estudiaron también la adición del ácido acético al ácido oleico²⁶, pero únicamente consiguieron una conversión del 40% a los ácidos acetoxiesteáricos y un 30% hacia los hidroxiácidos utilizando ácido perclórico y ácido sulfúrico como catalizadores a 100°C durante 15 minutos. Llegaron a la conclusión de que, probablemente, con el uso de ácido acético, ocurrían reacciones laterales, como polimerizaciones.



Esquema 8. Acetoxilación del ácido oleico e hidrólisis básica.

Otros trabajos, como los de Fore y Bickford en 1959, realizaban la monohidroxilación del oleato de metilo de forma directa²⁷, a través de una hidroboración con BH_3 y posterior oxidación con peróxido de hidrógeno en medio básico, en la que conseguían una cantidad equimolar de ácido 9-hidroxiesteárico y 10-hidroxiesteárico. La reacción se llevaba a cabo a temperatura ambiente en 3 horas. Estudios posteriores, como el realizado en 1966 por Black y Beal, empleaban resinas sólidas como catalizadores, para realizar la acetoxilación del oleato de metilo, en concreto, la Amberlita-15.²⁸ La reacción se llevó a cabo a 118°C y produjo un rendimiento máximo de 42% a los acetoxiestearatos de metilo. La posterior hidrólisis conducía a mezclas racémicas en cantidades similares de los monohidroxiácidos.

En nuestro grupo de investigación también se han llevado a cabo reacciones de formiloxilación sobre el doble enlace de oleato de metilo.²⁹ Para llevar a cabo estas reacciones se utilizaron diversos catalizadores homogéneos y heterogéneos, obteniéndose buenos resultados en la mayoría de los casos, empleando entre un 5 y un 50% de catalizador, y demostrando también la recuperabilidad de los catalizadores sólidos.

Los resultados más interesantes se recogen en la tabla 1:

Tabla 1. Condiciones óptimas de la formiloxilación del oleato de metilo.

Entrada	Catalizador	Oleato: HCOOH (mmol)	%Cat.	t(h)	Conv. (%)	%MFS	%AFS	%Oleico	%Lactona
1	Ácido Sulfúrico	1:15	5	2,5	91	36	42	13	0
2	Ácido tríflico	1:15	5	24	100	0	60	23	17
3	NR50	1:15	30	24	100	19	32	13	36
4	A15	1:15	30	24	100	27	33	1	37
5	D50	1:15	30	24	100	0	0	17	83
6	K10	1:25	50	24	77	70	6	1	0
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1 mmol), HCOOH, reflujo (100°C) MFS= formiloxiestearatos de metilo AFS= ácidos formiloxiesteáricos Lactona= γ-octadecanolactona y δ-octadecanolactona									

En cuanto a las reacciones de acetoxilación del oleato de metilo, también se han estudiado en nuestro grupo de investigación con distintos catalizadores, tanto homogéneos, como heterogéneos.³⁰ Las conversiones y selectividades hacia los productos de adición con este ácido son inferiores en todos los casos, si se comparan con los resultados del ácido fórmico.

Los resultados más relevantes se muestran a continuación en la tabla 2:

Tabla 2. Condiciones óptimas de la acetoxilación del oleato de metilo.

Entrada	Catalizador	Oleato: CH ₃ COOH (mmol)	%Cat.	Conv. (%)	%MAS	%AAS	%Oleico	%Lactona
1	Ácido Sulfúrico	1:50	5	98	2	38	59	0
2	Ácido tríflico	1:50	10	97	0	0	8	89
3	NR50	1:20	50	99	0	38	24	37
4	A15	1:20	50	84	20	35	25	4
5	D50	1:20	30	97	1	29	34	33
6	APW	1:20	50	99	0	39	27	33
7	K10	1:20	30	41	41	0	0	0
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (1,69 mmol), CH₃COOH, reflujo (120°C), 24 horas MAS= acetoxiestearatos de metilo AAS= ácidos acetoxiesteáricos AFS= ácidos formiloxiesteáricos Lactona= γ-octadecanolactona y δ-octadecanolactona								

3. OBJETIVOS

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

- Estudio y optimización de la reacción de benzoiloxilación, trifluoroacetoxilación, tricloroacetoxilación, butiroxilación e isobutiroxilación del oleato de metilo usando ácidos de Brönsted como catalizadores homogéneos.
- Estudio y optimización de la reacción de benzoiloxilación, trifluoroacetoxilación, tricloroacetoxilación, butiroxilación e isobutiroxilación del oleato de metilo con distintos catalizadores sólidos ácidos.
- Estudio de la influencia de la acidez del ácido adicionado al oleato de metilo.
- Estudio de la influencia del impedimento estérico del ácido adicionado al oleato de metilo.
- Identificación y caracterización de los productos de reacción de la benzoiloxilación, trifluoroacetoxilación, tricloroacetoxilación, butiroxilación e isobutiroxilación del oleato de metilo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Catalizadores homogéneos:

En el estudio de estas reacciones de adición de ácidos carboxílicos al doble enlace del oleato de metilo se han empleado distintos catalizadores homogéneos para llevarlas a cabo. Para comenzar, se empezó utilizando ácido sulfúrico dado que se había descrito en experimentos similares en la bibliografía. Este ácido diprótico, se comporta como un ácido fuerte en su primera disociación ($pK_a = -3$), pero en la segunda, como ácido débil ($pK_a = 1,99$). Posteriormente, se utilizó ácido triflico (CF_3SO_3H), cuya acidez es bastante superior a la del ácido sulfúrico ($pK_a = -14,9$), para comprobar si el aumento de acidez del catalizador, mejoraba la conversión del oleato de metilo y aumentaba la selectividad hacia los productos de adición deseados.

4.2. Catalizadores heterogéneos:

Se utilizaron posteriormente sólidos heterogéneos como catalizadores, cuyo comportamiento es de ácidos de Brönsted. Estos sólidos empleados presentaban distintas estructuras y propiedades, y, además, en algunos casos, sus grupos ácidos presentan distinta naturaleza, por lo que se puede evaluar los efectos que presentan en las reacciones de adición de ácidos a dobles enlaces. Los distintos catalizadores heterogéneos empleados se describen a continuación:

- **Nafión-NR50:** se trata de una resina perfluorada con grupos sulfónicos terminales que proviene de la polimerización del tetrafluoroetileno y el fluoruro de perfluoro-3,6-dioxa-4-metil-7-octenosulfonilo (Figura 1). Este catalizador sería el equivalente sólido del ácido triflico (CF_3SO_3H) empleado en fase homogénea.

La funcionalización del Nafión-NR50 es de 0,89 mmol ácido/g catalizador y la temperatura máxima a la que puede emplearse son 200°C.

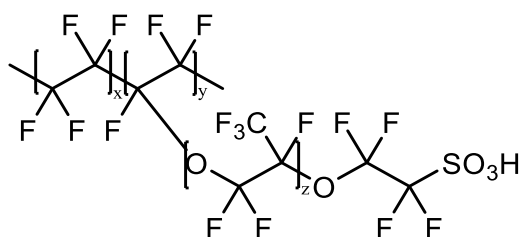


Figura 1. Estructura del Nafión-NR50.

- **Amberlita-15:** es una resina de poliestireno macroreticular con un grado de entrecruzamiento del 20% proveniente del divinilbenceno, que presenta grupos sulfónicos unidos a anillos aromáticos. La funcionalización de la Amberlita es de 4,6 mmol ácido/g catalizador seco.

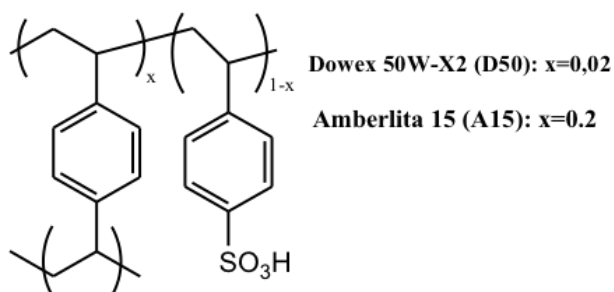
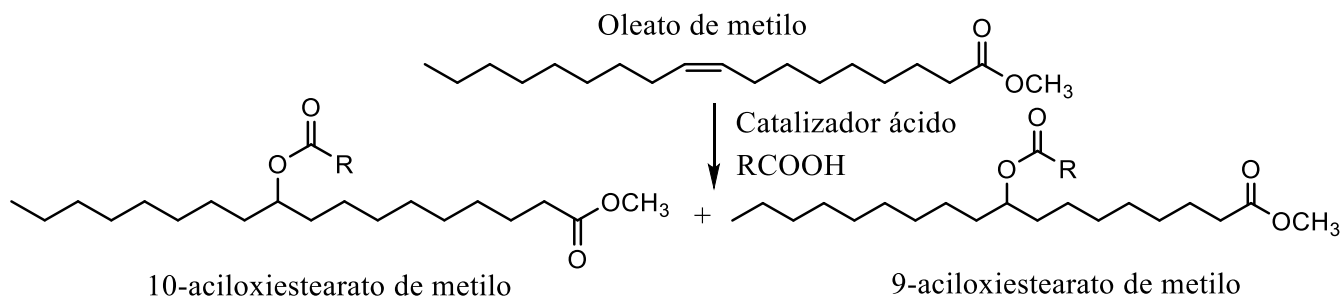


Figura 2. Estructura de la Amberlita-15.

- **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 mayor que dependerá del disolvente utilizado, pudiéndose evaluar este efecto en los resultados de la reacción. La funcionalización es análoga a la de la Amberlita 15.

4.3. Reacciones de adición de ácidos carboxílicos al oleato de metilo:

Las reacciones de adición al doble enlace del oleato de metilo con ácidos carboxílicos que se han llevado a cabo en este trabajo, siguen el siguiente esquema:



R = H-, CH₃-, F₃C-, Cl₃C-, Ph-, butil- e isobutil-.

Esquema 9. Reacción de adición de un ácido carboxílico al oleato de metilo.

Se ha empleado como reactivo el oleato de metilo, un éster graso de 18 átomos de carbono con un doble enlace *cis* (*Z*) en posición 9 y varios ácidos carboxílicos con diferentes átomos de carbono y distintos sustituyentes o ramificaciones, en concreto el ácido benzoico, trifluoroacético, tricloroacético, butírico e isobutírico.

La adición del ácido carboxílico al doble enlace es una reacción catalizada por un ácido de Brønsted, y en la mayoría de las ocasiones conduce al correspondiente 9-aciloxiestearato de metilo y al 10-aciloxiestearato de metilo. 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 de metilo y ácido elaídico) y la hidrólisis parcial de los productos de reacción a los ácidos 9-aciloxiesteárico y 10-aciloxiesteárico. Estos últimos productos, también son interesantes en un balance global de la reacción, ya que los productos buscados son los ácidos 9-hidroxiesteárico y 10-hidroxiesteárico, que se obtienen por una hidrólisis total de todos los ésteres de la molécula.

La caracterización de los productos se llevó a cabo mediante espectroscopía ^1H -RMN, APT y HSQC, en cuyos espectros pueden identificarse las señales típicas de estos compuestos de adición a los dobles enlaces del oleato de metilo, y, que pueden estar parcialmente hidrolizados, por lo que se observan tanto los aciloxiestearatos de metilo, como los ácidos aciloxiesteáricos.

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.

Un cromatograma típico de este tipo de reacciones puede observarse en la figura 3, poniendo como ejemplo la benzoiloxilación del oleato de metilo. Los isómeros 9-benzoiloxiestearato y 10-benzoiloxiestearato de metilo (MBES) dan una misma señal en CG a 31 minutos. Puede observarse, de la misma forma, las señales correspondientes a los reactivos y a los productos de isomerización o hidrólisis del oleato de metilo mencionados anteriormente. Señales similares aparecen en los cromatogramas realizados para el seguimiento de las demás reacciones, distinguiéndose, también, productos y subproductos característicos de cada tipo de reacción.

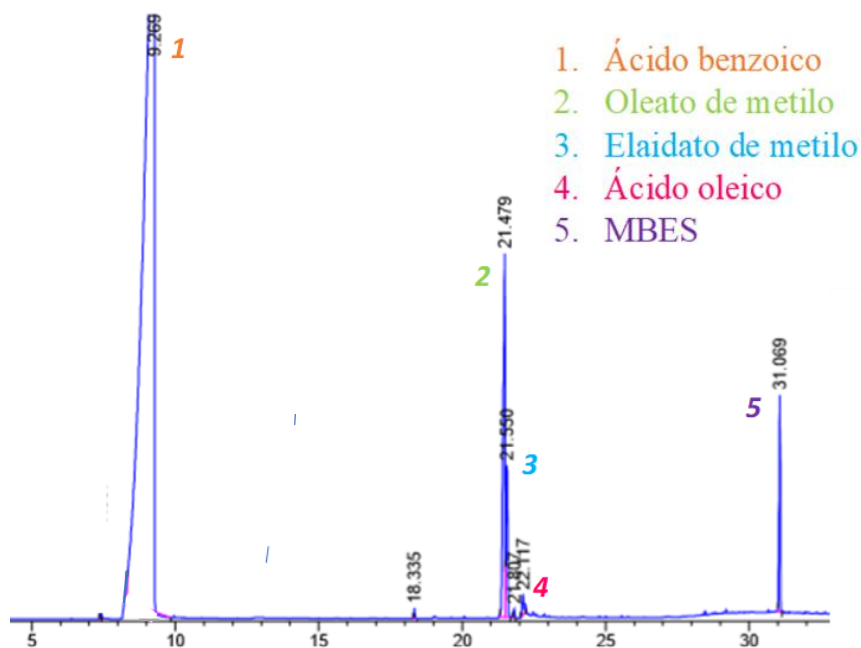


Figura 3. Cromatograma típico de la benzoiloxilación del oleato de metilo.

4.4. Reacción de benzoiloxilación del oleato de metilo:

De los dos ácidos ensayados con anterioridad (fórmico y acético), el ácido acético ($pK_a=4,76$) presenta una acidez menor que el fórmico ($pK_a=3,74$), y se adiciona dando conversiones inferiores a éste. Por ello, se escogió un ácido de pK_a intermedio, el ácido benzoico, con un $pK_a=4,2$, para comprobar si existía una relación entre el pK_a y la reactividad.

4.4.1. Reacción en fase homogénea:

Se comenzó realizando la reacción en ausencia de catalizador, utilizando únicamente oleato de metilo y ácido benzoico en exceso, en proporción 1:20 a 130°C , debido a que, en la bibliografía descrita²⁸, el exceso de ácido y las temperaturas elevadas, favorecerían las reacciones de adición a dobles enlaces, por lo que se elige la temperatura de ebullición del ácido benzoico, pudiendo trabajar a reflujo con este reactivo, que actúa en sí mismo como disolvente. Los resultados obtenidos en esta prueba mostraban que no se obtenían los productos de adición, por lo que se prosiguió a la utilización de catalizadores ácidos homogéneos.

Como catalizadores homogéneos se utilizaron ácido sulfúrico y ácido tríflico debido a que conducían a buenos resultados en reacciones anteriores de formiloxilación²⁸ y acetoxilación.²⁹

En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos con ambos catalizadores:

Tabla 3. Benzoiloxilación del oleato de metilo empleando catalizadores homogéneos.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mol)	t(h)	Conv.(%)	%MBES	%Oleico + Elaídico	%Lactona
1	Ác. Sulfúrico	5	1	22	19	3	0
2			4	32	26	6	0
3			24	44	28	16	0
4			48	46	30	16	0
5	Ác. Sulfúrico	10	1	33	24	9	0
6			4	50	31	19	0
7			24	59	30	29	0
8			48	65	30	35	0
9	Ác. Trifílico	5	0,5	39	17	18	4
10			24	100	0	0	100
11	Ác. Trifílico	10	0,5	42	18	17	7
12			24	100	0	0	100

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido benzoico en relación 1:20, ácido sulfúrico/ácido trifílico, reflujo (130°C)
MBES= benzoiloxiestearatos de metilo

Las reacciones con catalizadores homogéneos se llevaron a cabo usando una relación molar oleato/benzoico de 1:20 y un 5% y 10% de catalizador. Se obtienen únicamente como productos de adición los 9 y 10-benzoiloxiestearatos de metilo, y la selectividad mayor hacia estos productos se produce con ácido sulfúrico (Tabla 3, entradas 1-8), ya que el uso de ácido trifílico, proporciona una pequeña cantidad de producto de adición inicial (Tabla 3, entradas 9-12), pero a las 24 horas se obtiene una conversión total del oleato para dar la γ -octadecanolactona y la δ -octadecanolactona (Figuras 4 y 5) únicamente. Estos productos se habían descrito, estudiado y caracterizado mediante $^1\text{H-RMN}$ y CG-MS anteriormente en el trabajo de acetoxilación del oleato de metilo en este mismo grupo de investigación, y que se observaron también en la formiloxilación, al repetir alguna de estas reacciones.²⁹

Este resultado indica que la adición del grupo aciloxi se produce de manera reversible en presencia de un catalizador ácido fuerte, y que el carbocatión formado, transpone a lo largo de la cadena hidrocarbonada hasta alcanzar una posición donde se puede formar una lactona estable. Cabe destacar, que, aunque estas lactonas no son los productos de adición buscados, permiten la obtención de hidroxiácidos mediante una hidrólisis, por lo que resultan también interesantes. El aumento de la cantidad de catalizador no produce un aumento significativo en ningún caso de la selectividad hacia los productos, pero sí aumenta la cantidad de oleato de metilo hidrolizado e isomerizado, dando lugar a ácido oleico y elaídico como subproductos de reacción. Además, la reacción con ácido trifílico, permite obtener los productos en un tiempo considerablemente menor.

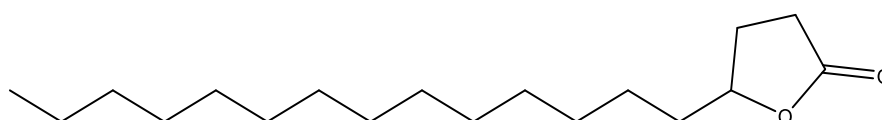


Figura 4. γ -octadecanolactona.

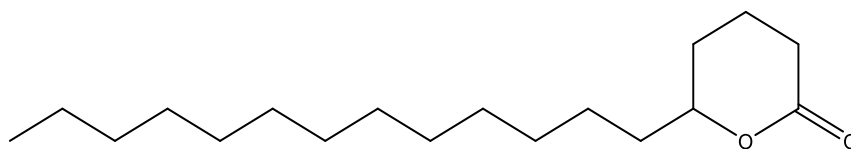


Figura 5. δ -octadecanolactona.

4.4.2. Reacción en fase heterogénea:

Al terminar el estudio con los catalizadores homogéneos se utilizaron catalizadores heterogéneos. Se empleó una relación oleato de metilo y ácido benzoico de 1:20 a la misma temperatura para poder comparar con los resultados en fase homogénea y se realizaron los distintos experimentos con los siguientes catalizadores: Nafión-NR50, Amberlita-15 y Dowex-50WX2. Los datos obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4. Benzoiloxilación del oleato de metilo empleando catalizadores heterogéneos.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv.(%)	%MBES	%Oleico + Elaídico	%Lactona
1	NR50	5	24	34	0	7	28
2		15	24	53	0	0	53
3		30	24	71	0	14	57
4	A15	5	24	12	8	0	3
5		15	24	29	1	3	25
6		30	24	42	2	7	33
7	D50	5	24	17	17	0	0
8		15	24	32	10	0	22
9		30	24	45	10	0	35

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido benzoico en relación 1:20, catalizador heterogéneo, reflujo (130°C)
MBES= benzoiloxiestearatos de metilo

Las reacciones con los catalizadores heterogéneos muestran los mismos productos de reacción que los obtenidos con los catalizadores homogéneos. Hay que destacar, que tampoco se obtienen los productos de adición hidrolizados, únicamente los ésteres, como ocurría con ácido sulfúrico y ácido triflórico. Las mejores selectividades hacia los productos de adición se obtienen con un 5% de catalizador empleando Dowex-50WX2 (Tabla 4, entrada 7), mientras que el Nafión-NR50, es el catalizador que produce mayores cantidades de lactonas (Tabla 4, entrada 3), siendo éste su único producto de reacción como ocurría con el ácido triflórico, su equivalente homogéneo. En cuanto al aumento de la cantidad de catalizador, en todos los casos se observa que aumenta la selectividad hacia las lactonas. Parece evidente que estos productos de transposición, se forman al aumentar la acidez del medio, ya sea por uso de un catalizador de acidez más fuerte (Nafión, un perfluoroalquilsulfónico) o por un aumento de la cantidad de catalizador.

Las reacciones con ácido benzoico, permiten obtener únicamente los productos de adición en forma de éster (MBES), a diferencia de lo que ocurre con el ácido fórmico y acético, previamente estudiados,

en los que se forman también los productos de adición hidrolizados (ácidos). Con ácido benzoico se producen conversiones y selectividades hacia los productos de adición considerablemente inferiores si se comparan con fórmico y acético, tanto en fase homogénea, en la que se obtienen conversiones con ácido fórmico de hasta el 78%, y 40% para el acético, como en heterogénea, con conversiones máximas de 80% para el ácido fórmico y 55% para el acético (Tablas 1 y 2). Esto puede ser debido a una combinación de efectos, incluyendo la menor acidez que presenta este ácido respecto al fórmico, el impedimento estérico que confiere el anillo aromático o la mayor viscosidad del medio de reacción, ya que el ácido benzoico es sólido y se trabaja por encima de su punto de fusión, mientras que tanto el fórmico como el acético son líquidos a temperatura ambiente.

4.5. Reacción de trifluoroacetoxilación del oleato de metilo:

El siguiente ácido utilizado para continuar este estudio fue el ácido trifluoroacético, con una acidez muy superior a la del ácido fórmico. Presenta un $pK_a=0,23$, por lo que su constante es casi 10000 veces mayor que la del ácido fórmico ($pK_a=3,74$).

4.5.1. Reacción en fase homogénea:

Dada su relativamente elevada acidez, se decidió empezar realizando la reacción sin catalizador y continuar empleando ácido trifílico, que era el más eficaz de los catalizadores homogéneos. Los resultados obtenidos empleando las condiciones que se han establecido para el ácido benzoico (exceptuando la temperatura, ya que se trabaja a la máxima temperatura que permite el punto de ebullición del ácido adicionado), fueron los siguientes:

Tabla 5. Trifluoroacetoxilación del oleato de metilo empleando catalizadores homogéneos.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv.(%)	%MTFAS	%ATFAS
1	Sin catalizador	-	1	100	100	0
2			24	100	89	11
3	Ác. Trifílico	5	1	98	98	0
4			24	100	79	21

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido trifluoroacético en relación 1:20, sin catalizador/ácido trifílico, reflujo (72°C)
MTFAS= trifluoroacetoxiestearatos de metilo
ATFAS= ácidos trifluoroacetoxiesteáricos

Se observó que la reacción sin catalizador conducía al producto de adición con una selectividad del 100% en tan solo una hora, y que, a tiempos más largos, se empezaba a hidrolizar el éster metílico (Tabla 5, entradas 1-2). Se probó la reacción con un 5% de ácido trifílico (Tabla 5, entradas 3-4) y se observó que la reacción transcurría de manera similar, pero a las 24 horas, presentaba más cantidad del producto hidrolizado, debido al medio más ácido en el que está la reacción, como cabía esperar. La adición del ácido trifluoroacético es hasta el momento, la adición más rápida y selectiva de todas

las ensayadas, puesto que sólo conduce a trifluoroacetoxiestearatos de forma cuantitativa y en una sola hora de reacción.

4.5.2. Reacción en fase heterogénea:

En estas reacciones, como en fase homogénea, solo se ha aumentado la cantidad de catalizador a un 15% debido a que la reacción ya funcionaba sin catalizador con conversiones máximas y únicamente se observa una mayor hidrólisis de reactivos y productos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6:

Tabla 6. Trifluoroacetoxilación del oleato de metilo empleando catalizadores heterogéneos.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv.(%)	%MTFAS	%ATFAS
1	NR50	5	1	98	98	0
2		5	24	100	73	27
3	A15	5	1	92	92	0
4		5	24	99	86	13
5	D50	5	1	97	97	0
6		5	24	100	75	25

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido trifluoroacético en relación 1:20, catalizador heterogéneo, reflujo (72°C)
MTFAS= trifluoroacetoxiestearatos de metilo
ATFAS= ácidos trifluoroacetoxiesteáricos

El uso de catalizadores heterogéneos no modifica la conversión, ya que es, en todos los casos máxima. Las resinas perfluoradas con grupos sulfónicos, como es el Nafión, proporcionan una selectividad mayor hacia el producto de adición hidrolizado, ATFAS (Tabla 6, entrada 1-2), mientras que la Amberlita y la Dowex (Tablas 6, entradas 3-6), no producen tanta hidrólisis, que podría deberse a su acidez más débil. Además, la Dowex, presenta un grado menor de entrecruzamiento (2%) comparando con la Amberlita (20%), lo que puede ser la causa de que sus protones estén más accesibles en la resina y sean capaces de dar mayor hidrólisis, tal y como se observa.

Las reacciones con ácido trifluoroacético permiten la obtención del producto de adición, tanto en forma de éster como en forma de ácido, sin necesidad de ningún tipo de catalizador y en apenas una hora. Hay que destacar que no se producen lactonas. Por lo tanto, el uso de un ácido más fuerte que el fórmico o el acético, proporciona selectividades mayores hacia las reacciones de adición al doble enlace, en menor tiempo de reacción, y sin producir transposición del carbocatión en cantidad apreciable.

4.6. Reacción de tricloroacetoxilación del oleato de metilo:

Se continuó el estudio empleando otro ácido con un pK_a intermedio entre el fórmico y el trifluoroacético, el tricloroacético, con un $pK_a=1,2$. Los grupos cloro retiran menos densidad electrónica que los grupos flúor, por lo que la acidez es ligeramente inferior a la del trifluoroacético.

Como hipótesis inicial, este ácido debería adicionarse bien al doble enlace del oleato de metilo, pero de forma menos eficaz que el ácido trifluoroacético.

4.6.1. Reacción en fase homogénea:

Los experimentos se comenzaron probando la reacción sin catalizador y con ácido trifílico, como en el caso anterior, con las mismas condiciones de temperatura (130°) y relaciones estequiométricas. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Tabla 7. Tricloroacetoxilación del oleato de metilo empleando catalizadores homogéneos a 130°C.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv.(%)	%MTCAS	%ATCAS	%Lactona
1	Sin catalizador	-	1	82	67	15	0
2	Ác. Trifílico	5	1	88	58	9	21
3			24	100	0	0	100
4		10	1	91	20	0	71
5			24	100	0	0	100

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido tricloroacético en relación 1:20, sin catalizador/ácido trifílico, 130°C
MTCAS= tricloroacetoxiestearatos de metilo
ATCAS= ácidos tricloroacetoxiesteáricos

Cuando la reacción se llevaba a cabo sin catalizador (Tabla 7, entrada 1), se observaba que la reacción transcurre con una conversión bastante alta (82%) en solo una hora, y con selectividad hacia el éster, pero con una mayor proporción de hidrólisis que en el caso del trifluoroacético. Sin embargo, a las 24 horas, se observaba la desaparición total del ácido tricloroacético, que según la bibliografía puede descomponer dando productos como el cloroformo o cloruro de hidrógeno, por lo que se decide disminuir la temperatura a 72°C para continuar las reacciones posteriores (Tabla 8). Además, la presencia de ácido trifílico (Tabla 7, entradas 2-5) favorece la selectividad hacia las lactonas, que es total a las 24 h, al contrario que con el ácido trifluoroacético. De nuevo se comprueba que el uso de un catalizador ácido fuerte, y aún más si se utiliza en gran cantidad (Tabla 7, entradas 4-5), promueve la reversibilidad de la reacción y la transposición del carbocatión intermedio hasta llegar a los compuestos termodinámicamente más estables, que son las lactonas. La ausencia de lactonas en el caso del trifluoroacético puede venir de una dificultad en la reversibilidad de la reacción. De hecho, la presencia de un grupo fuertemente atractor de electrones, como el trifluorometilo, dificultará la protonación del éster, que sería el paso imprescindible para la reversibilidad de la reacción.

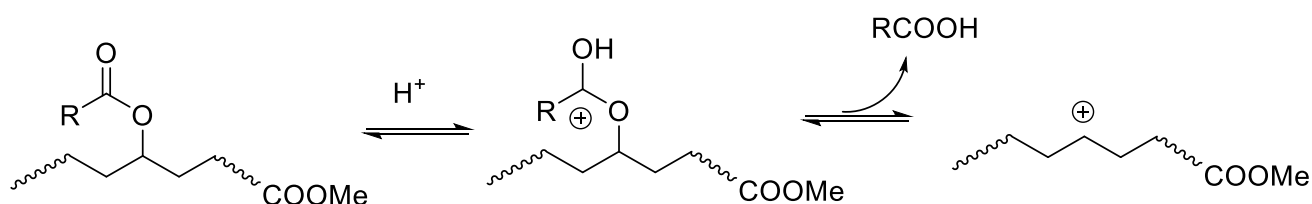


Figura 6. Reversibilidad de la reacción de aciloxilación del oleato de metilo.

Como se ha comentado, se decidió llevar a cabo la reacción a una menor temperatura para que no se produzca la descomposición del ácido tricloroacético, obteniéndose los siguientes resultados:

Tabla 8. Tricloroacetoxilación del oleato de metilo empleando catalizadores homogéneos a 72°C.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv.(%)	%MTCAS
1	Sin catalizador	-	2	8	8
2			24	51	51
3	Ác. Tríflico	5	2	63	63
4			24	90	90
5		10	2	83	83
6			24	87	87
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido tricloroacético en relación 1:20, sin catalizador/ácido tríflico, 72°C. MTCAS= tricloroacetoxiestearatos de metilo					

La disminución de la temperatura ha permitido estudiar la reacción de tricloroacetoxilación, así como el efecto de este parámetro. El uso de temperaturas más bajas disminuye la conversión total de la reacción, tanto para la reacción sin catalizador (Tabla 8, entradas 1-2), como con el catalizador homogéneo, con el que ya no se alcanzan conversiones totales (Tabla 8, entradas 3-6). También es destacable, que, la disminución de temperaturas desfavorece la formación de lactonas, hidrólisis e isomerización del oleato y del producto de adición hidrolizado (ATCAS), ya que únicamente se obtiene MTCAS. El aumento de cantidad de catalizador no aumenta la conversión de la reacción llegando a un máximo del 90% a las 24 horas, empleando un 5% de ácido tríflico.

4.6.2. Reacción en fase heterogénea:

El estudio con catalizadores heterogéneos se realiza empleando las condiciones que se han empleado para fase homogénea. Los resultados a los que se han llegado son los siguientes:

Tabla 9. Tricloroacetoxilación del oleato de metilo empleando catalizadores heterogéneos.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv.(%)	%MTCAS
1	NR50	5	24	88	88
2		15	24	90	90
3		30	24	89	89
4	A15	5	24	84	84
5		15	24	89	89
6		30	24	93	93
7	D50	5	24	91	91
8		15	24	91	91
9		30	24	96	96
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido tricloroacético en relación 1:20, catalizador heterogéneo, 72°C. MTCAS= tricloroacetoxiestearatos de metilo					

Las conversiones máximas obtenidas empleando catalizadores heterogéneos son ligeramente superiores a las obtenidas con los catalizadores homogéneos. Se obtiene únicamente el 9 y 10-tricloroacetoxiestearato de metilo en todos los casos. No se observa ni la formación de lactonas, ni la hidrólisis ni isomerización del oleato de metilo o del producto obtenido. Las conversiones se encuentran siempre en torno al 90%, con valores ligeramente inferiores para la Amberlita 15.

El ácido tricloroacético produce mayores conversiones a los productos de adición buscados, en comparación con los ácidos fórmico y acético, como se esperaba, al presentar una mayor acidez que éstos, pero al mismo tiempo, la reacción es menos eficaz que con trifluoroacético. En fase homogénea, a 130°C, la conversión es mucho más lenta, y además la selectividad hacia las lactonas a las 24 horas es total, mientras que en las reacciones con el trifluoroacético no se formaba este producto. En este sentido, al disminuir la temperatura se produce una mejora sustancial de la selectividad, ya que solo se observa la formación de MTCAS, sin aparición de ATCAS ni lactonas.

4.7. Reacción de butiroxilación del oleato de metilo:

Finalmente, se decidió estudiar ácidos carboxílicos de acidez similar a la del ácido acético ($pK_a=4,76$) pero con diferentes cadenas alquílicas. El primero de ellos fue el butírico, que presenta un $pK_a=4,82$.

4.7.1. Reacción en fase homogénea:

En fase homogénea y las condiciones empleadas anteriormente se obtuvieron estos resultados:

Tabla 10. Butiroxilación del oleato de metilo empleando catalizadores homogéneos.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv.(%)	%MBUS	%Oleico + Elaídico	%Lactona
1	Sin catalizador	-	1	0	0	0	0
2			24	0	0	0	0
3	Ác. Tríflico	5	1	12	12	0	0
4			24	48	48	0	0
5		10	1	39	34	5	0
6			24	100	0	55	45
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido butírico en relación 1:20, sin catalizador/ácido tríflico, 120°C MBUS= butiroxiestearatos de metilo							

La reacción en ausencia de catalizador no se producía (Tabla 10, entradas 1-2), tal y como se observaba para el ácido acético, resultados esperables, debido a su similar acidez. La reacción con un 5% de ácido tríflico produce únicamente MBUS (Tabla 10, entradas 3-4), mientras que la conversión aumenta con el uso de mayor cantidad de catalizador (Tabla 10, entradas 5-6), aunque la selectividad se reduce al presentar un medio más ácido, dando lugar a lactonas y productos de hidrólisis del oleato de metilo.

4.7.2. Reacción en fase heterogénea:

El uso de catalizadores heterogéneos dio lugar a los siguientes resultados:

Tabla 11. Butiroxilación del oleato de metilo empleando catalizadores heterogéneos.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. (%)	%MBUS	%ABUS	%Oleico + Elaídico	%Lactona
1	NR50	5	24	30	26	0	0	3
2		15	24	75	23	10	17	24
3		30	24	82	19	14	20	29
4	A15	5	24	22	22	0	0	0
5		15	24	56	44	7	3	2
6		30	24	63	30	14	16	5
7	D50	5	24	37	35	0	2	1
8		15	24	61	43	5	6	7
9		30	24	67	32	10	20	5

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido butírico en relación 1:20, catalizador heterogéneo, 120°C
MBUS= butiroxiestearatos de metilo
ABUS= ácidos butiroxiesteáricos

Como se muestra en la tabla, la Amberlita (Tabla 11, entradas 4-6) y la Dowex (Tabla 11, entradas 7-9), son las resinas que más productos de adición producen (MBUS + ABUS), mientras que, si se tienen en cuenta la formación de lactonas, el Nafión NR50 es la que más conversión presenta (Tabla 11, entradas 1-3). El aumento de la cantidad de catalizador produce en todos los casos un aumento de la formación de ABUS por hidrólisis del MBUS, y también un aumento de la hidrólisis e isomerización del oleato de metilo y de formación de lactonas.

El ácido butírico, con similar acidez que el ácido acético, produce resultados similares en cuanto a la adición al doble enlace del oleato de metilo. Las selectividades obtenidas son algo inferiores, tanto en fase homogénea como heterogénea, del 48% y 51%, respectivamente, ya que para el acético se obtenían selectividades máximas del 55%. El mayor tamaño de la cadena hidrocarbonada y la ligeramente menor acidez del ácido butírico pueden ser responsables de este resultado.

4.8. Reacción de isobutiroxilación del oleato de metilo:

Por último, se decidió emplear un ácido que presentara ramificaciones, con el fin de poder observar el efecto del impedimento estérico en las reacciones de adición de ácidos carboxílicos a los dobles enlaces. Se escogió el ácido isobutírico ($pK_a=4,86$), ya que presenta una acidez similar al butírico, su isómero lineal, estudiado en el apartado anterior, y así, se podría comparar fácilmente el efecto estérico de la ramificación.

4.8.1. Reacción en fase homogénea:

Los resultados más significativos con el empleo de catalizadores homogéneos se muestran a continuación en la tabla 12:

Tabla 12. Isobutiroxilación del oleato de metilo empleando catalizadores homogéneos.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv. (%)	%MIBUS	%AIBUS	%Oleico + Elaídico	%Lactona
1	Sin catalizador	-	1	0	0	0	0	0
2			24	0	0	0	0	0
3	Ácido tríflico	5	1	54	38	4	12	0
4			24	100	0	27	51	22
5		10	1	63	37	6	20	0
6			24	100	0	27	46	27

Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido isobutírico en relación 1:20, sin catalizador/ácido tríflico, 120°C
MIBUS= isobutiroxiestearatos de metilo
AIBUS= ácidos isobutiroxiesteáricos

La reacción en ausencia de un catalizador ácido no se producía ni a las 24 horas (Tabla 12, entradas 1-2), por lo que se probó el ácido tríflico, como en los casos anteriores. Este catalizador proporcionaba los productos de adición, tanto MIBUS y AIBUS, pero también lactonas. Como ya ocurría en otras reacciones, el empleo del 5% (Tabla 12, entradas 3-4), produce al principio de la reacción MIBUS y pequeñas cantidades de AIBUS, pero con el transcurso de la reacción, los MIBUS se hidrolizan totalmente para dar AIBUS o se produce la transposición del carbocatión formado, dando lugar a las lactonas. El aumento de la cantidad de catalizador (Tabla 12, entradas 5-6), produce mayor selectividad hacia los productos de hidrólisis, tanto del producto de adición, como del oleato de metilo, y se favorece la formación de lactonas.

4.8.2. Reacción en fase heterogénea:

Los datos de los experimentos realizados con catalizadores heterogéneos son los que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 13. Isobutiroxilación del oleato de metilo empleando catalizadores heterogéneos.

Entrada	Catalizador	Catalizador (% mmol)	t(h)	Conv.(%)	%MIBUS	%AIBUS	%Oleico + Elaídico	%Lactona
1	NR50	5	24	33	23	0	3	7
2		15	24	73	31	10	15	17
3		30	24	79	16	13	24	26
4	A15	5	24	16	14	0	0	1
5		15	24	59	48	5	3	3
6		30	24	75	27	15	23	11
7	D50	5	24	31	31	0	0	0
8		15	24	72	31	10	15	16
9		30	24	86	6	9	20	51

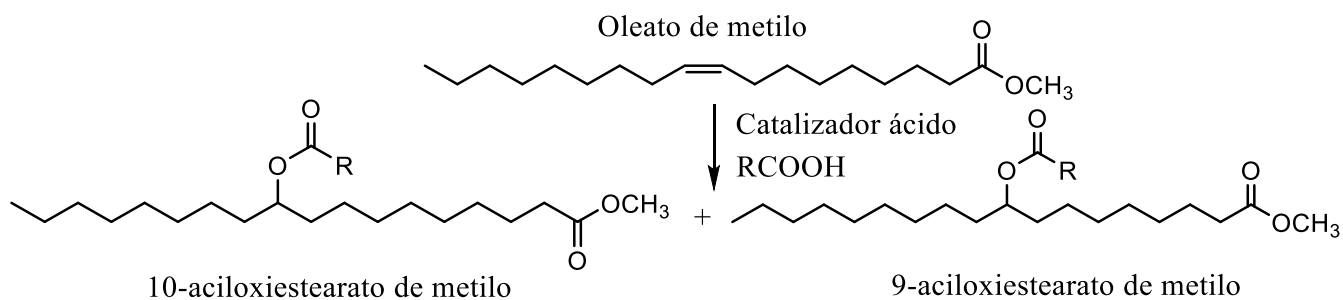
Reactivos y condiciones: oleato de metilo (0,85 mmol) y ácido isobutírico en relación 1:20, catalizador heterogéneo, 120°C
MIBUS= isobutiroxiestearatos de metilo
AIBUS= ácidos isobutiroxiesteáricos

El empleo de Amberlita (Tabla 13, entradas 4-6), proporciona las mejores conversiones para la obtención de los MIBUS y AIBUS, en concreto usando un 15% de catalizador. La Dowex (Tabla 13, entradas 7-9) también proporciona conversiones similares hacia estos productos, aunque ligeramente inferiores, proporcionando una cantidad superior de lactonas. Sin embargo, el Nafión (Tabla 13, entradas 1-3) es el que mayor conversión total presenta, pero la selectividad hacia los productos de adición es bastante inferior en comparación con los otros sólidos, tanto por la formación de una cantidad considerable de lactonas, como de ácido oleico por hidrólisis. Este efecto se observa también en todos los casos al aumentar la cantidad de catalizador.

El comportamiento de los ácidos butírico e isobutírico en la adición al doble enlace del oleato de metilo es muy similar en ambos casos, con una ligera menor reactividad del ácido isobutírico, que puede explicarse por el impedimento estérico que le confiere la ramificación en la cadena.

5. PARTE EXPERIMENTAL

El esquema de las reacciones llevadas a cabo en este estudio se muestra en el esquema 10.



R = H-, CH₃-, F₃C-, Cl₃C-, Ph-, butil- e isobutil-.

Esquema 10. Reacción de aciloxilación del oleato de metilo.

5.1. Catalizadores homogéneos:

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

5.2. Catalizadores heterogéneos:

Los catalizadores heterogéneos utilizados son también comerciales y 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 en fase homogénea:

En un matraz de 10 ml se pesan 261 mg (0,85 mmol) de oleato de metilo, se añaden 17 mmol del ácido carboxílico correspondiente y la cantidad deseada de catalizador homogéneo. Se calienta la mezcla a la temperatura que se recoge en las tablas para cada ácido carboxílico para poder llevar a cabo la reacción.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se añaden 30 mL de una disolución acuosa saturada de NaHCO_3 . La mezcla se extrae con 3 x 10 mL de diclorometano. Se juntan las fases orgánicas, se secan con sulfato de magnesio anhidro y se concentran a vacío en el rotavapor.

La reacción se monitoriza mediante cromatografía de gases.

5.4. Reacción en fase heterogénea:

Se añade en un matraz de 10 mL la cantidad de catalizador heterogéneo empleada en cada caso. Se pesan 261 mg (0,85 mmol) de oleato de metilo y se añaden 17 mmol del ácido carboxílico. Se calienta a las temperaturas especificadas en las tablas, de la misma forma.

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 han podido llevar a cabo todas las reacciones de aciloxilación del doble enlace del oleato de metilo tanto en fase homogénea, como en heterogénea. Además de los productos de aciloxilación se han detectado productos de isomerización (elaidato de metilo), de hidrólisis (ácido oleico y ácidos aciloxiestéaricos) y de transposición (δ - y γ -lactonas).
- El aumento de acidez, ya sea por aumento de la cantidad de catalizador o por el empleo de un ácido más fuerte (tríflico o Nafión), produce un aumento de los productos de hidrólisis y de transposición. El aumento de la temperatura de reacción también produce el mismo efecto. Las lactonas parecen ser los compuestos más estables, y las condiciones termodinámicas conducen a ellas como productos principales.
- La acidez del ácido carboxílico influye en su reactividad. Los ácidos más fuertes reaccionan mejor, con una cierta influencia también del impedimento estérico. El orden de reactividad observado en los ácidos RCOOH sigue el orden: $\text{CF}_3 \gg \text{CCl}_3 \gg \text{H} > \text{CH}_3 > \text{Bu} \geq \text{iBu} \geq \text{Ph}$.
- El ácido trifluoroacético es suficientemente fuerte para no requerir el empleo de otro ácido como catalizador. Además, la reacción es muy selectiva a los productos de trifluoroacetoxilación, sin producir hidrólisis ni transposición a lactonas, que sí se obtienen en el caso de usar un catalizador.

7. BIBLIOGRAFÍA

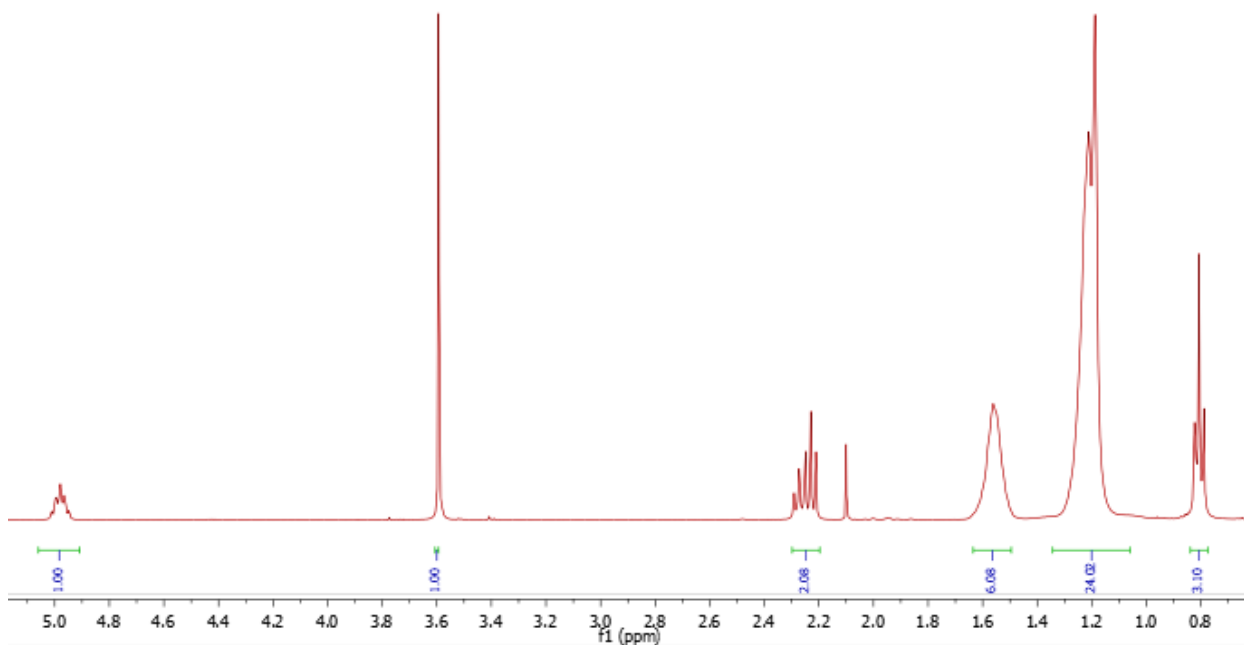
- (1) Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1998.
- (2) Anastas, P. T.; Beach, E. S., Changing the Course of Chemistry. In *Green Chemistry Education: Changing the Course of Chemistry*, Anastas, P. T.; Levy, I. J.; Parent, K. E., Ed. American Chemical Society: Washington, DC, 2009, pp 1-18.
- (3) Collins, T. J., Green Chemistry. In *Macmillan Encyclopedia of Chemistry*; Ed. Simon and Schuster Macmillan: New York, 1997, 691-697.
- (4) Mestres, R. Green Chemistry - Views and Strategies. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2005**, *12* (3), 128–132.
- (5) Lankey, R. L.; Anastas, P. T. Life-Cycle Approaches for Assessing Green Chemistry Technologies. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4498-4502.
- (6) Anneken, D. J.; Both, S.; Christoph, R.; Fieg, G.; Steinberner U.; Kapitel, A. W. Fatty Acids. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ed. Wiley-VCH Verlag: Germany, 2006, pp 73-112.
- (7) Gunstone, F. D. Basic Oleochemicals, Oleochemical Products and New Industrial Oils. In *Oleochemical Manufacture and Applications*, Gunstone, F. D.; Hamilton R. J., Ed. Sheffield Academic Press: Sheffield, 2001, pp 13-14.
- (8) Noweck, K; Grafahrend, W. Fatty alcohols. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ed. Wiley-VCH: Germany, 2006, pp 117-139.
- (9) Thomas, A. Fats and fatty oils. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Ed., Wiley-VCH: Germany, 2000, pp 2-70.
- (10) Köckritz, A.; Martin, A. Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2008**, *110*, 812 – 824.
- (11) Li, Z.; Zhao, Y.; Yan, S.; Wang, X.; Kang, M.; Wang, J.; Xiang, H. Catalytic Synthesis of Carbonated Soybean Oil. *Catal. Lett.* **2008**, *123*, 246-251.
- (12) Lawrence, M. J. Surfactant systems: their use in drug delivery. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 417-424.
- (13) Chadwick, A. F.; Barlow, D. O.; D'Addieco, A. A.; Wallace, J. G. Theory and practice of resin-catalyzed epoxidation. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1958**, *35*(7), 355-388.
- (14) Doll, M. K.; Erhan, S. Z. Synthesis and characterization of monomers and polymers for adhesives from methyl oleate. *Green Chem.* **2008**, *10*, 712 – 717.
- (15) Feldmann, G.; Schäfer, H. J. Fatty acids linked with dyes and corrosion inhibitors. *Ol. Corps. Gras Lipides.* **2001**, *8*, 60–62.

- (16) Knight, H. B.; Jordan, E. F.; Koos, R. E.; Swern, D. New method for hydroxylating long-chain unsaturated fatty acids, esters, alcohols, and hydrocarbons. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1954**, 31, 93.
- (17) Gunstone, F. D.; Hamilton, R. J. Basic oleochemicals, oleochemical products and new industrial oils. In *Oleochemical Manufacture and Applications*, Gunstone, F. D., Ed. Sheffield Academic Press: Sheffield. 2001, pp 1–22.
- (18) Deuss P. J.; G. de Vries, K. J.; Barta, K. Homogeneous catalysis for the conversion of biomass and biomass-derived platform chemicals. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4, 1174-1196.
- (19) Chikkali, S.; Mecking, S. Refining of Plant Oils to Chemicals by Olefin Metathesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 5802– 5808.
- (20) Milas, N.; Sussman, S.; Mason, H. The Hydroxylation of Unsaturated Substances. V. The Catalytic Hydroxylation of Certain Unsaturated Substances with Functional Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61(7), 1844-1847.
- (21) Swern, D.; Billen, G.; Findley, T.; Scanlan, J. Hydroxylation of Monounsaturated Fatty Materials with Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67(10), 1786-1789.
- (22) Wiberg, K.; Saegerbar, K. The Mechanisms of Permanganate Oxidation. IV. Hydroxylation of Olefins and Related Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79(11), 2822-2824.
- (23) El-Mallah, M. H.; El-Shami S.; Bassyoun, F.; Murui, T. The Peracetic Acid Oxidation of Fatty Materials. I. Dihydroxylation of Methyl Oleate Catalyzed with Amberlite IR-120. *J. Jap. Oil. Chem.* **1992**, 41(11), 1101-1106.
- (24) Roe, T. E.; Schaeffer, B. B.; Dixon, J. A.; Ault, W. C. Preparation of Hydroxy Acids by Sulfation of Oleic and Linoleic Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 24(2), 42-47.
- (25) Knight, H. B.; Koos, R. E.; Swern, D. Addition of Formic Acid to Olefinic Compounds. I. Monoolefinic Compound. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1953**, 75(24), 6212-6215.
- (26) Knight, H. B.; Koos, R. E.; Swern, D. New Method for Hydroxylating Long-Chain Unsaturated Fatty Acids, Esters, Alcohols, and Hydrocarbons. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1954**, 31(1), 1-5.
- (27) Fore, S. P.; W. G. Bickford. Hydroboration of Fats. I. Positional Isomerism in the Methyl Oleate Hydroboration Reaction. *J. Org. Chem.* **1959**, 24(7), 920-922.
- (28) Black, L. T.; Beal, R. E. Acetoxylation of Methyl Oleate with a Resin Catalyst. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1967**, 44(5), 310-312.
- (29) 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**.
- (30) Lumbreras, R. Trabajo de fin de grado, Universidad de Zaragoza. Reacciones de adición de ácidos carboxílicos a dobles enlaces de ésteres grasos promovidas por catalizadores heterogéneos. **2018**.

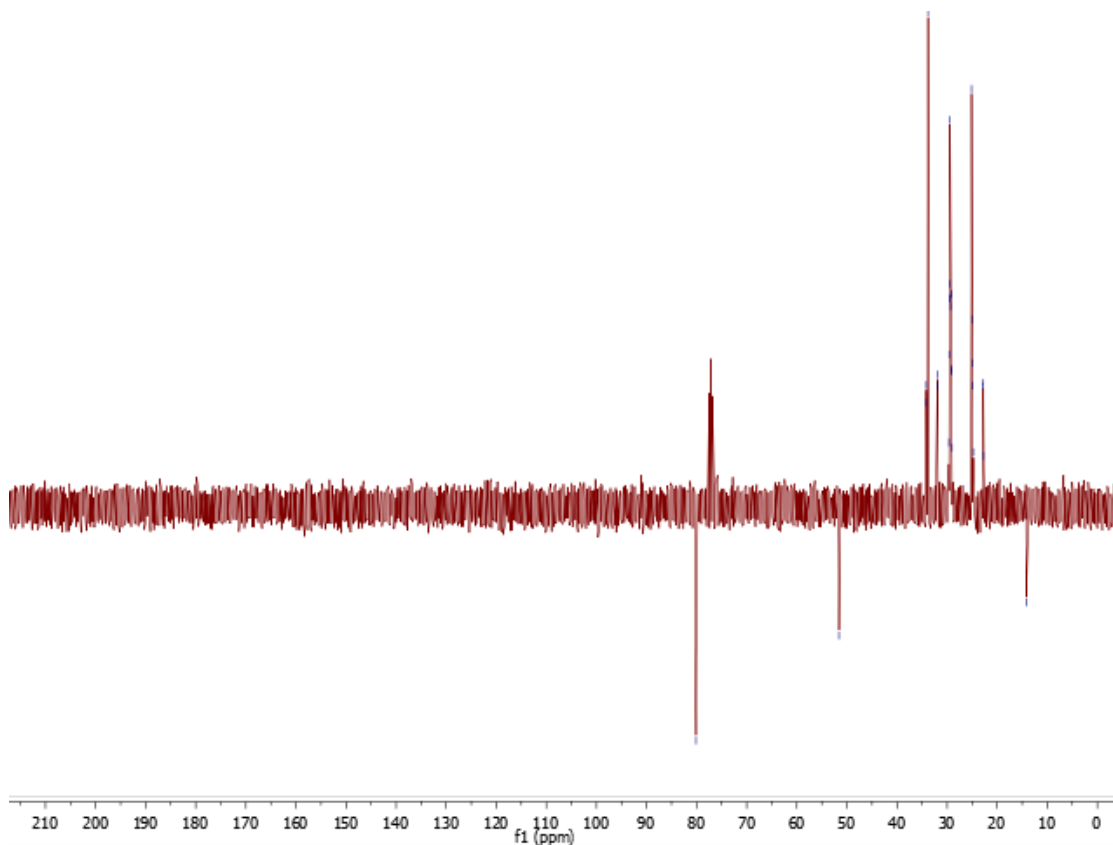
8. ANEXOS

8.1. RMN del crudo de reacción de la trifluoroacetoxilación del oleato de metilo

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 4.98 (m, 1H), 3.65 (s, 1H), 2.31 (m, 2H), 1.65 (m, 6H), 1.31 (m, 24H), 0.87 (t, $J=8\text{Hz}$, 3H).



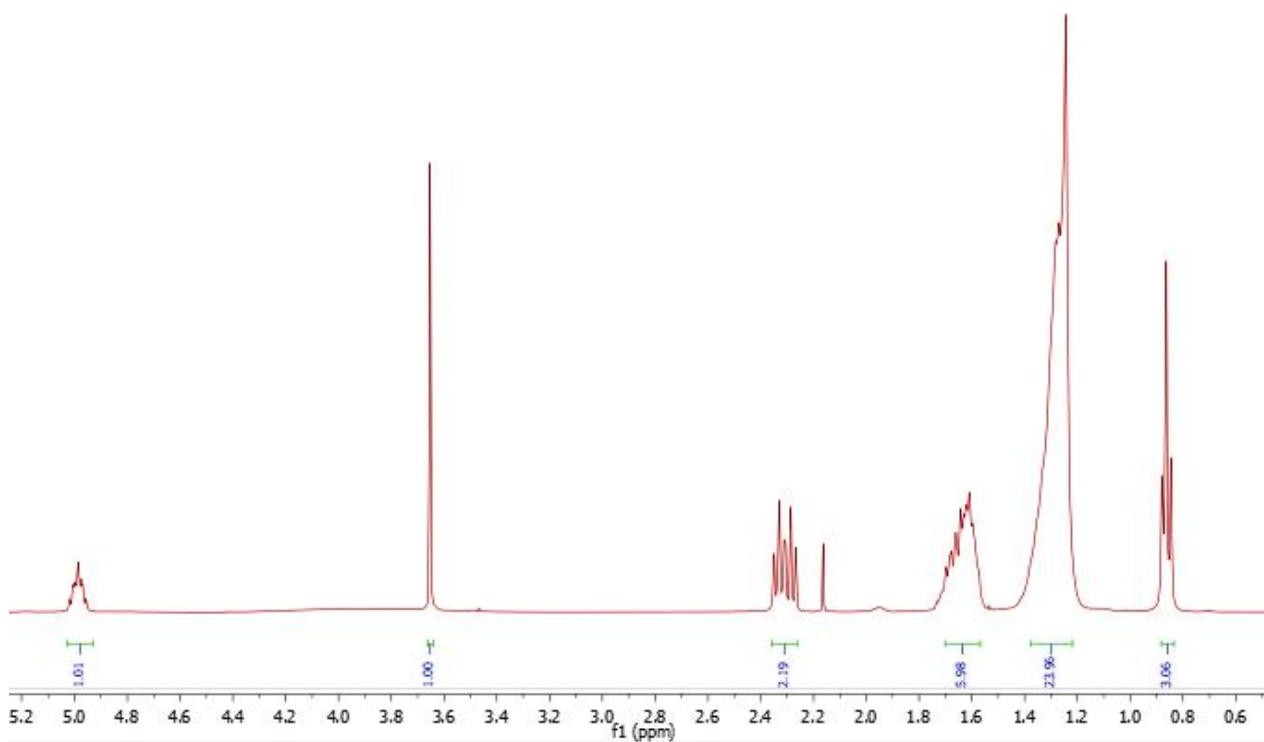
APT (100 MHz, CDCl_3) δ 161.86, 81.22, 51.59, 34.17, 33.87, 31.99, 31.93, 29.57, 29.53, 29.49, 29.44, 29.36, 29.27, 29.20, 29.15, 29.09, 29.00, 25.11, 25.05, 24.74, 24.70, 22.77, 14.22.



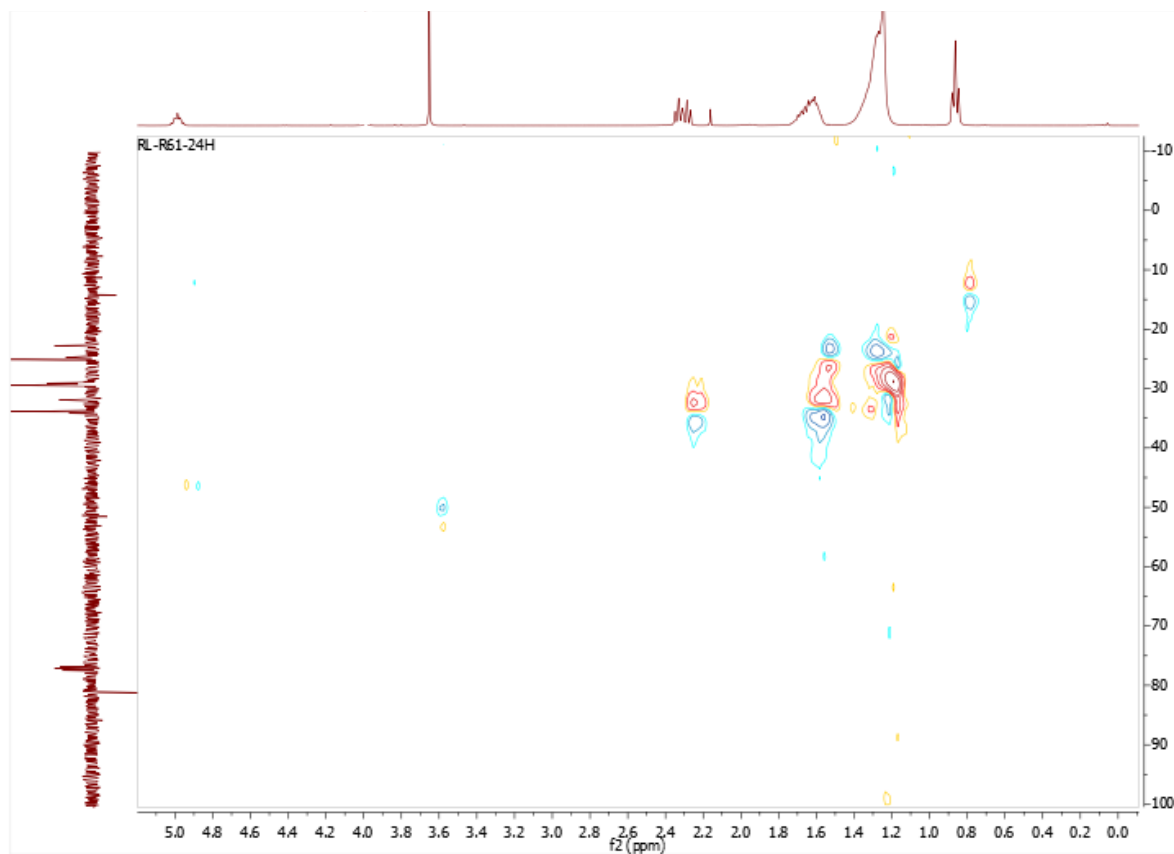
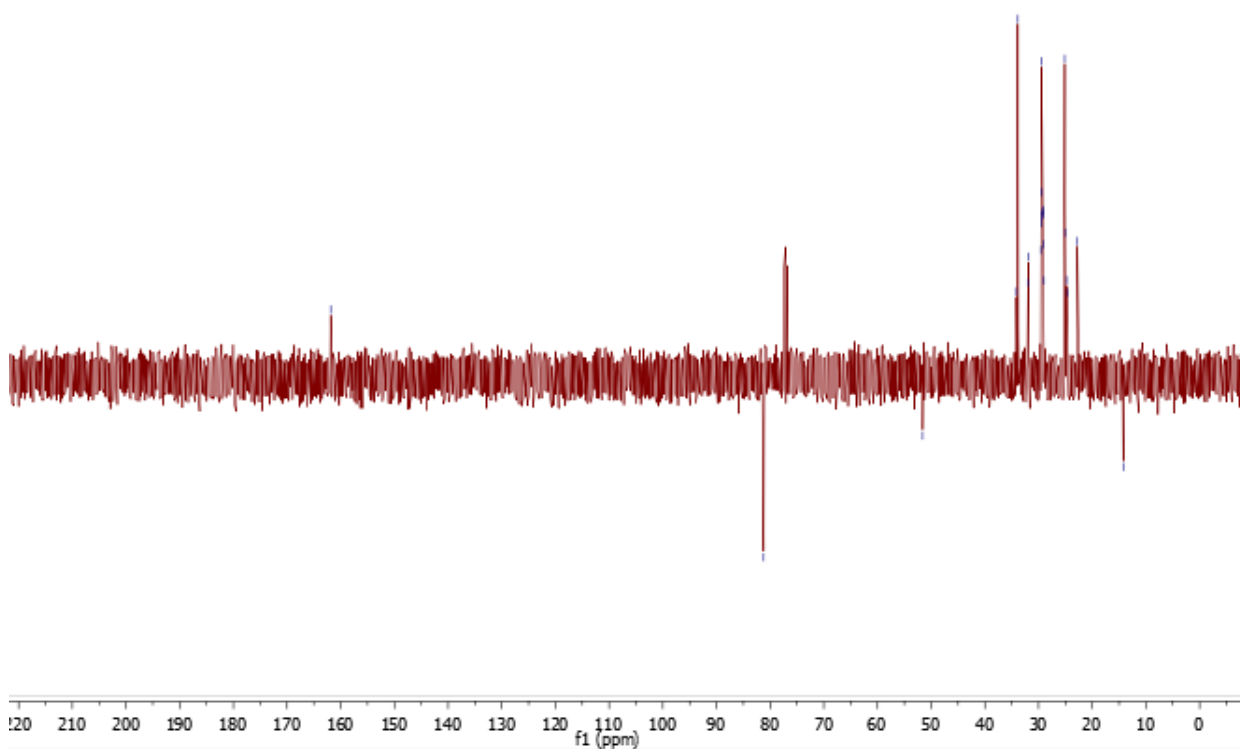


8.2. RMN del crudo de reacción de la tricloroacetoxilación del oleato de metilo

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 5.00 (m, 1H), 3.65 (s, 1H), 2.32 (m, 2H), 1.66 (m, 6H), 1.31 (m, 6H), 0.87 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H).

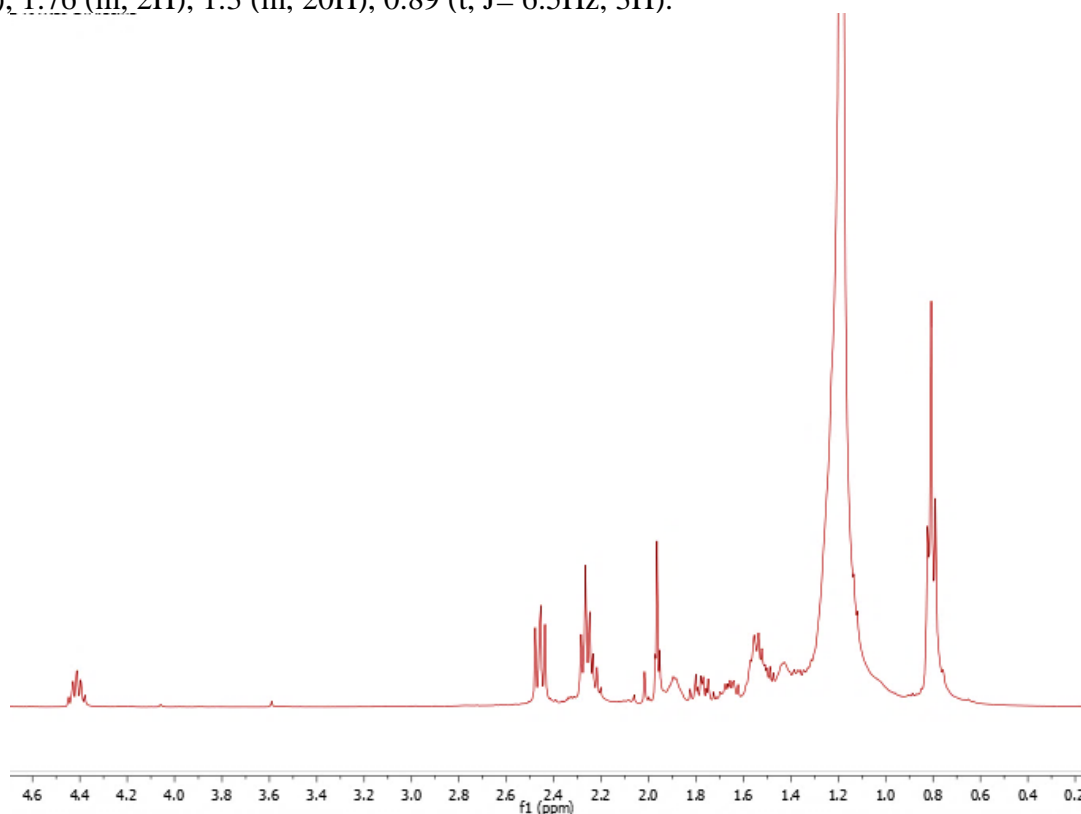


APT (100 MHz, CDCl₃) δ 161.86, 81.22, 51.59, 34.17, 33.87, 31.99, 31.93, 29.57, 29.53, 29.49, 29.44, 29.36, 29.27, 29.20, 29.15, 29.09, 29.00, 25.11, 25.05, 24.74, 24.70, 22.77, 14.22.

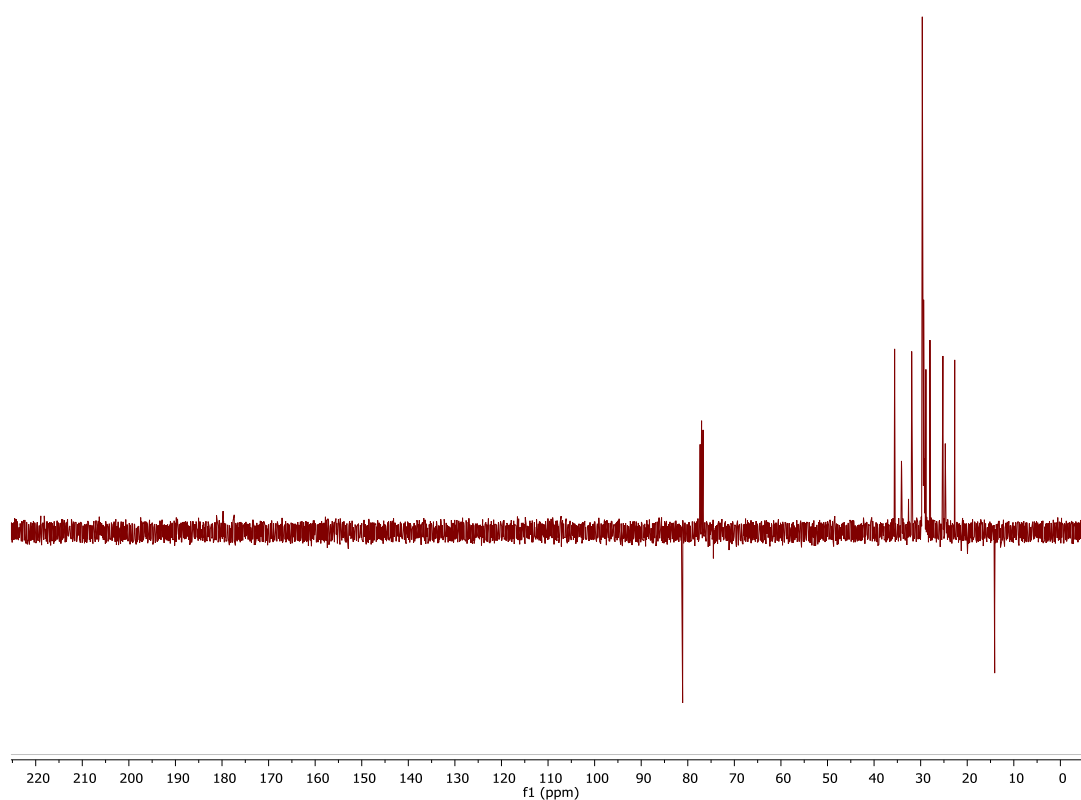


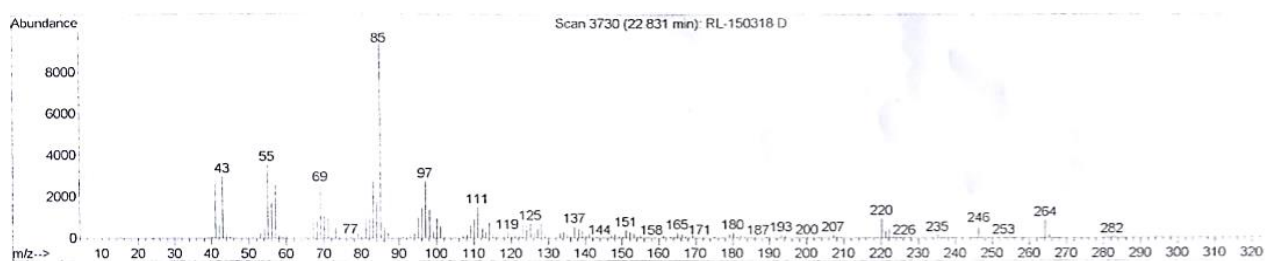
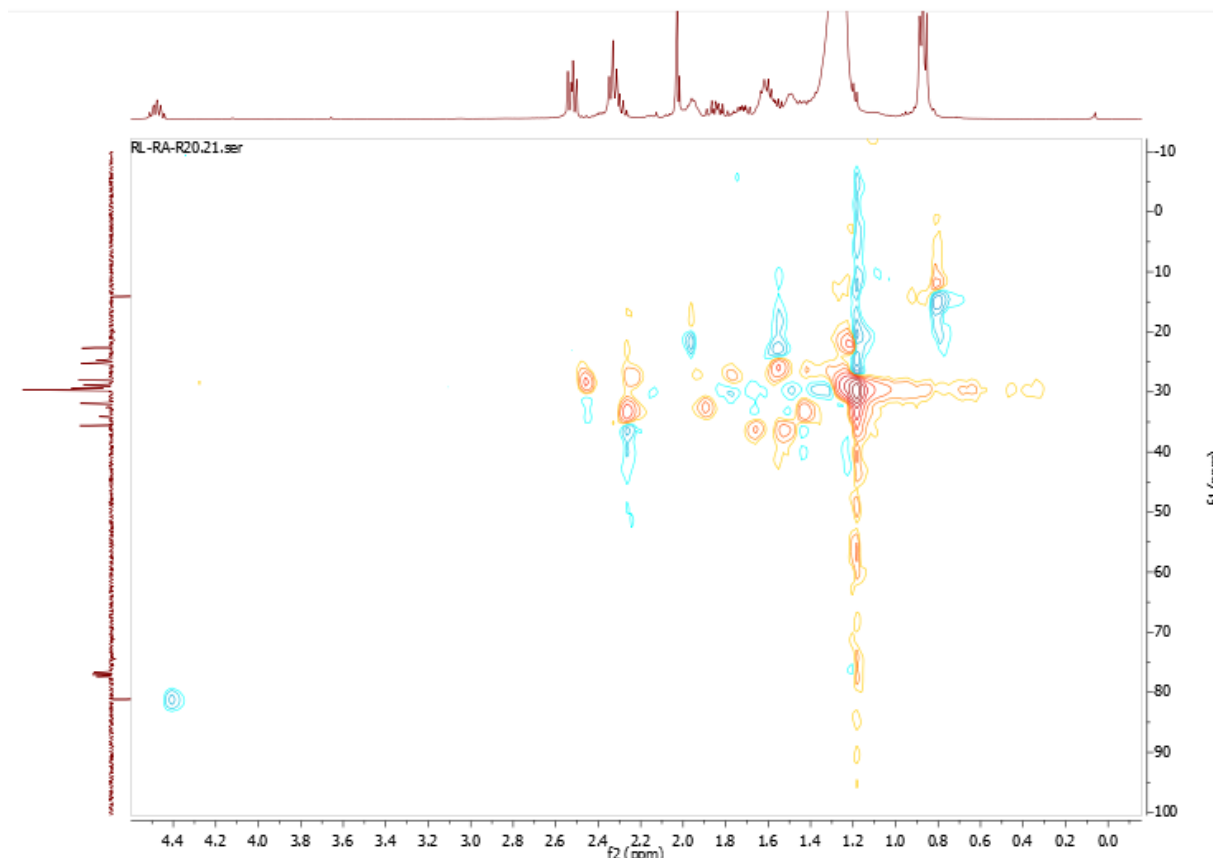
8.3. Caracterización de la δ -octadecanolactona y de la γ -octadecanolactona

^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ 4.51 (m, 1H), 2.54 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 2.32 (m, 2H), 2.04 (t, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.3 (m, 20H), 0.89 (t, $J= 6.5\text{Hz}$, 3H).



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.





8.4. Determinación de los resultados

El seguimiento de las reacciones 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.

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:

$$\% \text{ Conversión total} = \frac{\text{Área MACS} + \text{Área AACs} + \text{Área lactona} + \text{Área oléico/elaídico}}{\text{Área Total}}$$

MACS: mezcla de los isómeros de posición del aciloxiestearato de metilo

AACS: mezcla de los isómeros de posición del ácido aciloxiesteárico

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

$$\% \text{Conversión MACS} = \frac{\text{Área MACS}}{\text{Área Total}} \times 100$$

$$\% \text{Conversión AACS} = \frac{\text{Área AACS}}{\text{Área Total}} \times 100$$

$$\% \text{Conversión lactona} = \frac{\text{Área lactona}}{\text{Área Total}} \times 100$$

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

Las condiciones cromatográficas utilizadas en la trifluoroacetoxilación, tricloroacetoxilación, butiroxilación e isobutiroxilación son las indicadas a continuación:

CROMATÓGRAFO AGILENT 6890

Detector: FID

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

T^a del inyector: 280°C

T^a del detector: 250°C

Gas portador: Helio

Programa de T^a: 70°C (4 min)-25°C/min-150°C-5°C/min-250°C (20 min)

Presión de cabeza: 25,2 Psi

Relación de split: 30 : 1

Para la benzoiloxilación, se utilizaron las siguientes condiciones cromatográficas:

CROMATÓGRAFO AGILENT 7890

Detector: FID

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

T^a del inyector: 280°C

T^a del detector: 250°C

Gas portador: Helio

Programa de T^a: 50°C (2 min)-5°C/min-200°C-25°C/min-250°C (20 min)

Presión de cabeza: 17 Psi

Relación de split: 15 : 1

A continuación, se muestran los tiempos de retención obtenidos para cada una de las reacciones, mostrados en los respectivos cromatogramas:

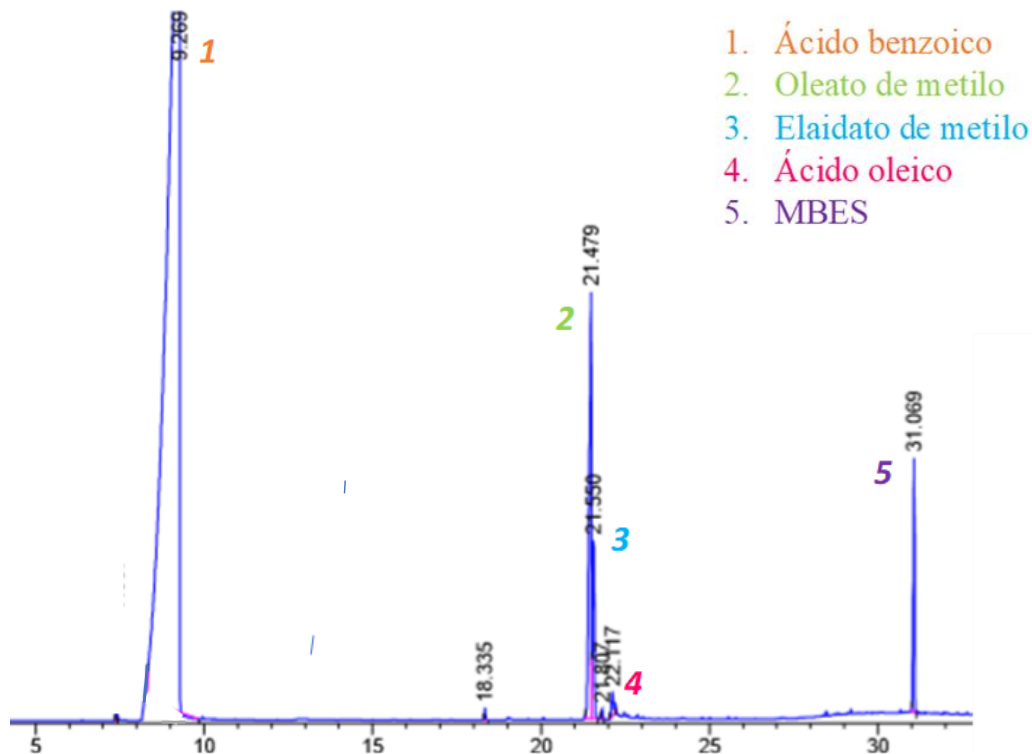


Figura 7. Cromatograma de la benzoiloxilación del oleato de metilo.

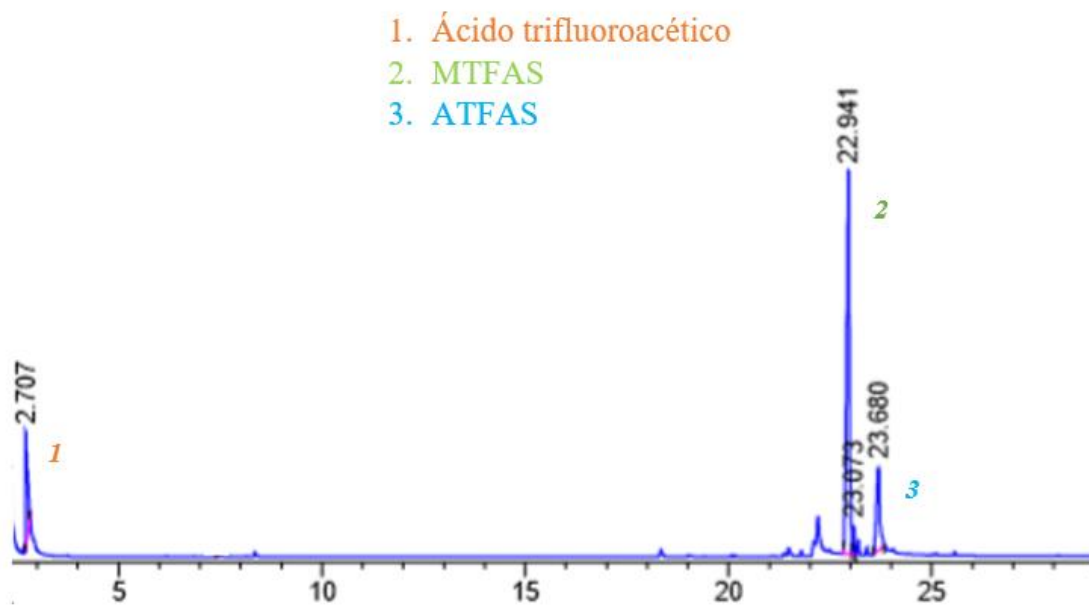


Figura 8. Cromatograma de la trifluoroacetoxilación del oleato de metilo.

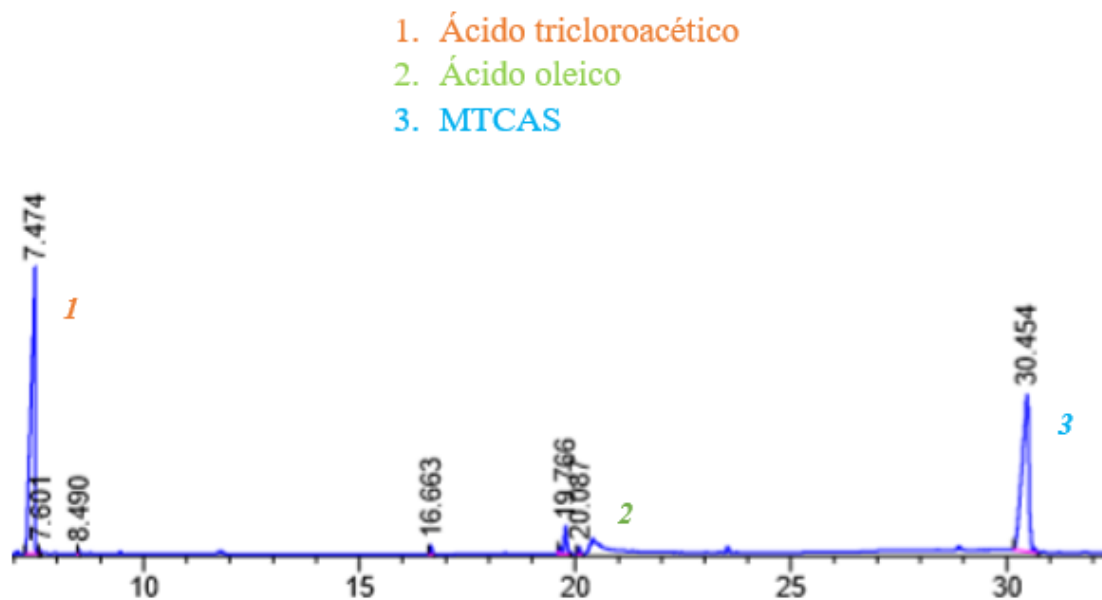


Figura 9. Cromatograma de la tricloroacetoxilación del oleato de metilo.

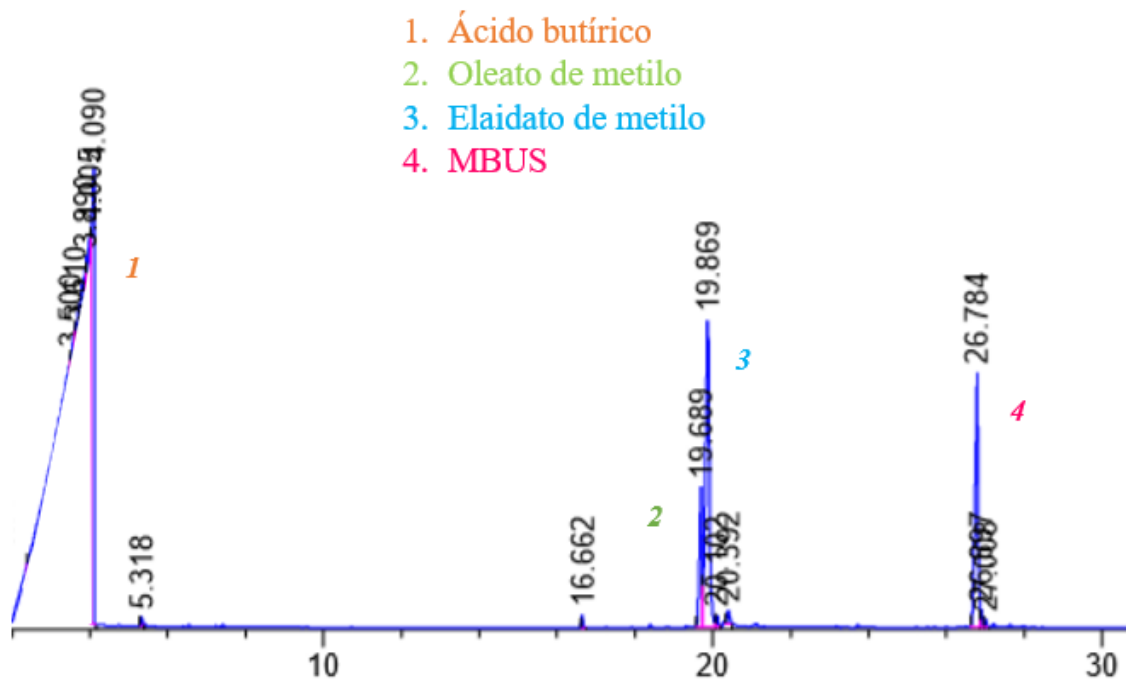


Figura 10. Cromatograma de la butiroxilación del oleato de metilo.

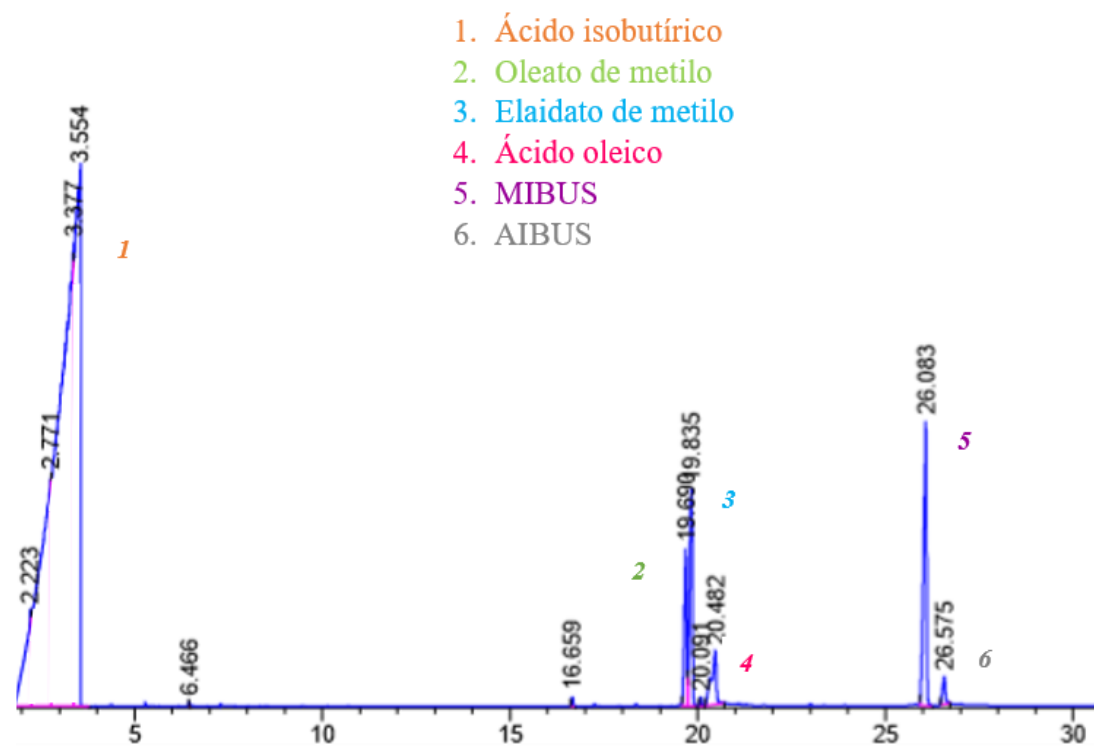


Figura 11. Cromatograma de la isobutiroxilación del oleato de metilo.

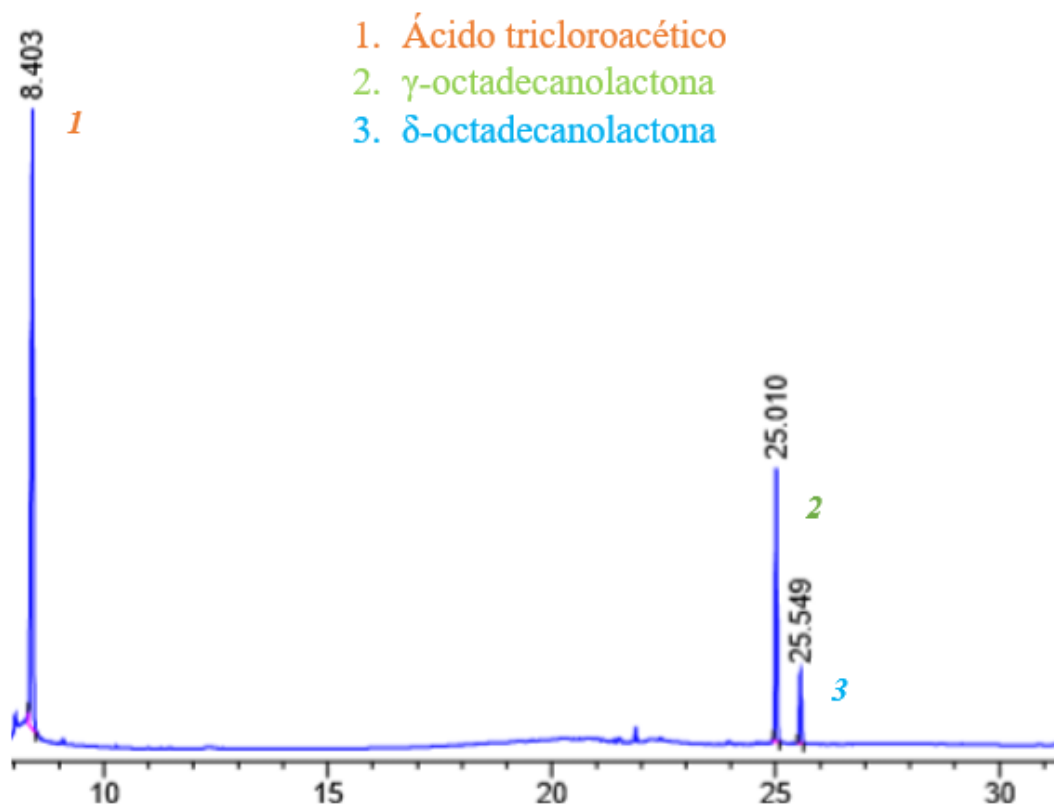


Figura 12. Cromatograma de la formación de lactonas durante la tricloroacetoxilación del oleato de metilo.

TIEMPOS DE RETENCIÓN DE LOS COMPUESTOS ANALIZADOS

-Oleato de metilo: 19,8 min* / 21,5 min**	-MBES: 31,1 min	-MBUS: 26,8 min
-Elaidato de metilo: 19,9 min* / 21,6 min**	-MTFAS: 22,9 min	-MIBUS: 26,1 min
-Ácido oleico: 20,9 min* / 22,11 min**	-ATFAS: 23,7 min	-AIBUS: 26,6 min
-Ácido elaídico: 21 min* / 22,5 min**	-MTCAS: 30,5 min	
- δ -lactona: 23 min* / 25 min**	- γ -lactona: 23,3 min* / 25,5 min**	

*Mediante el método utilizado con el Cromatógrafo Agilent 6890.

**Mediante el método utilizado con el Cromatógrafo Agilent 7890.