



**Universidad
Zaragoza**

**Estudio de las reacciones de epoxidación y
transposición de Meinwald en ésteres grasos
insaturados: Optimización y caracterización de
productos.**

Departamento de Química Orgánica, Grupo CHESO

TRABAJO FIN DE GRADO

LENA GIL LLAMAS

Directores: CLARA HERRERÍAS LARRIPA

JOSÉ M. FRAILE DOLADO



Departamento de
Química Orgánica
Universidad Zaragoza



Convocatoria de Junio 2017

Índice

Glosario

Resumen

Overview

1. Introducción.	1
2. Objetivos generales.	1
3. Epoxidación de ésteres grasos.	2
3.1 Antecedentes de la epoxidación en ácidos grasos y derivados.	2
3.2 Resultados y discusión.	4
3.2.1 Preparación del catalizador de titanio.	4
3.2.2 Reacción de epoxidación de oleato de metilo.	4
3.2.3 Reacción de epoxidación delinoleato de metilo.	9
3.3 Conclusiones del estudio de la reacción de epoxidación.	11
4. Transposición de Meinwald del epóxido del oleato de metilo.	12
4.1 Antecedentes de la transposición.	12
4.2 Resultados y discusión.	13
4.2.1 Estudio de los distintos catalizadores en la reacción de transposición.	14
4.2.2 Caracterización de los 9(10)-oxoestearatos de metilo.	16
4.2.3 Estudio de la recuperación del SAC-13.	17
4.3 Conclusiones del estudio de la transposición de Meinwald.	17
5. Conclusión general e investigaciones futuras.	18
6. Parte experimental.	18
6.1 Preparación de catalizadores.	18
6.2 Reacción de Epoxidación.	19
6.2.1 Epóxido del oleato de metilo: 9,10-epoxiestearato de metilo.	19
6.2.2 Epóxido del linoleato de metilo:(9,10)-(12,13)-diepoxiestearato de metilo.	22
6.3 Reacción de Transposición.	24
7. Bibliografía	26

Glosario

MCPBA: *Ácido m-cloroperbenzoico*

TBHP: *Terc-butilhidroperóxido*

HFIP: *Hexafluoro-2-propanol*

TFE: *Tetrafluoroetileno*

DCM: *Diclorometano*

MTO: *Metiltrioxorenio*

TFT: *Trifluorotolueno*

DMA: *Dimetilacetamida*

Resumen

Debido a la demanda social de una química más verde se ha desarrollado numerosas síntesis partiendo de materias primas renovables. Para este trabajo se han utilizado como materiales de partida derivados de ácidos grasos, en concreto ésteres grasos como son oleato de metilo y linoleato de metilo. Con ellos se ha llevado a cabo la epoxidación de sus dobles enlaces, uno para el primero y dos para el segundo. Este doble enlace presente en su cadena hidrocarbonada es clave por su reactividad y es capaz de producir una amplia gama de derivados tales como epóxidos, dioles, cetonas, entre muchos otros. Se ha procedido a optimizar las reacciones a 120°C empleando un catalizador heterogéneo Ti-SiO₂. Además en el caso del oleato de metilo se ha probado la misma reacción a 90°C. Una vez optimizadas las distintas reacciones se han caracterizado los diferentes productos mediante resonancia magnética nuclear tanto de protón como de carbono. También se ha hecho un estudio de la recuperabilidad del catalizador con la reacción de epoxidación de oleato de metilo a las dos temperaturas. Finalmente, partiendo del epóxido de oleato de metilo se llevó a cabo la reacción de transposición de Meinwald utilizando diferentes catalizadores homogéneos y heterogéneos ácidos, de Lewis y de Brønsted, realizando el estudio de recuperación de uno de ellos. El cetoéster obtenido se caracterizó mediante RMN, al igual que en el caso anterior.

Overview

Due to the social demand of a greener chemistry, numerous synthesis with renewable raw materials have been developed. In this work, we have used as starting materials fatty acids derivatives, such as fatty esters, specifically methyl oleate and methyl linoleate. It has been carried out epoxidation reaction over their double bonds. These double bonds presented in their aliphatic chains are the key for their reactivity and it is possible to produce a wide range of derivatives such as epoxides, diols and ketones. Epoxidation reactions have been optimized at 120°C using a heterogeneous catalyst Ti-SiO₂. Besides, in the case of methyl oleate temperature of 90°C was also tested. When the different reactions were optimized, the reaction products were characterized by nuclear magnetic resonance of proton and carbon. In addition, it was studied the catalysts recovery at both temperatures. Finally, the Meinwald rearrangement was carried out using the oleate epoxide as reagent and different acid homogeneous and heterogeneous catalysts, Lewis and Brønsted. The recovery of a catalyst was also studied in this case. The final product obtained is a ketoester which was also characterized by NMR, as in the previous case.

1. Introducción.

En los últimos años se ha incrementado la demanda social por una química más sostenible debido al aumento del precio de las materias primas derivadas del petróleo y los inconvenientes medio ambientales del uso de estas fuentes. Por ello, se han desarrollado numerosas síntesis siguiendo los 12 Principios de la Química Verde¹, mediante la catálisis y el uso de materias primas renovables, entre otros. De este modo, se puede realizar el diseño de productos químicos reduciendo o eliminando el uso y la producción de sustancias peligrosas.

Como se acaba de comentar, uno de estos 12 principios es el uso de catalizadores. En la industria química permiten reducir la cantidad de subproductos al mejorar también la selectividad del proceso y en algunos casos, al ser reutilizables, favorecen los procesos de separación además de disminuir casi totalmente los residuos procedentes del catalizador. Si además empleamos materias primas renovables, como las materias grasas, estamos disminuyendo considerablemente el impacto medioambiental.

Las materias grasas son unas de las materias primas renovables de mayor importancia debido a que su modificación permite obtener una gran variedad de productos que además son respetuosos con el medio ambiente como por ejemplo lubricantes, combustibles y surfactantes². Los ésteres grasos se obtienen por transesterificación de los aceites vegetales con un alcohol³ y su importancia en la química deriva de su fácil obtención y a la gran cantidad de productos a los que pueden dar lugar ya que el doble enlace puede sufrir por ejemplo hidrogenaciones⁴, metátesis³ y epoxidaciones⁵.

Este trabajo se centra en la producción de distintos derivados de ésteres grasos por modificación del doble o dobles enlaces haciendo uso de diferentes catalizadores, mediante reacciones de epoxidación y de transposición de dichos epóxidos.

2. Objetivos generales.

- Estudio de la reacción de epoxidación de dobles enlaces de ésteres grasos con un catalizador heterogéneo Ti-SiO₂. Optimización de las condiciones de reacción, determinación de resultados y caracterización de los productos.
- Estudio de la reacción de transposición de Meinwald de los epóxidos obtenidos anteriormente con distintos catalizadores ácidos tanto homogéneos como heterogéneos. Optimización de las condiciones de reacción, determinación de resultados y caracterización de los productos.

¹P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.

²U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger, M.Rüsch gen. Klaas, H.J. Schäfer, M.P. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2209.

³J. Zelin, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, *Catal. CommuN.*, **2013**, *42*, 84-88.

⁴M. A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M. Oportus, P. Reyes, C.L. Pieck, *Catal. Today*, **2013**, *213*, 81-86.

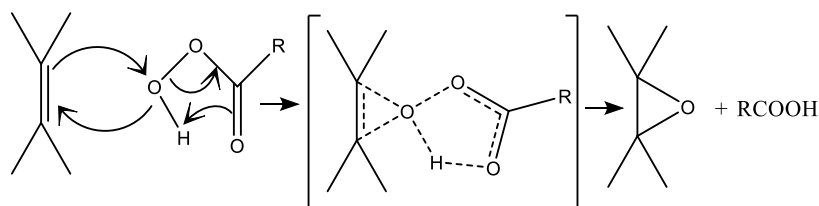
⁵J. Sepulveda, S. Teixeira, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A*, **2007**, *318*, 213-217.

- Estudio de la recuperabilidad de los catalizadores de ambas reacciones.

3. Epoxidación de ésteres grasos.

3.1 Antecedentes de la epoxidación en ácidos grasos y derivados.

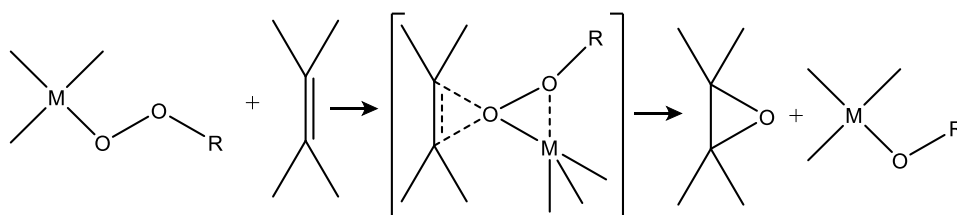
A lo largo de los años muchos han sido los métodos empleados para la epoxidación de alquenos. La reacción más conocida es mediante el uso de perácidos, como el mCPBA, siguiendo un mecanismo bicíclico dando lugar al epóxido y al ácido carboxílico correspondiente.⁶



Esquema1. Mecanismo de epoxidación con perácidos.

El subproducto obtenido, RCOOH, puede influir en la estabilidad del epóxido por la apertura del anillo de oxirano.

Otra de las reacciones más comunes de epoxidación de alquenos es mediante el uso de un catalizador y de terc-butilhidroperóxido (TBHP), como oxidante. En este caso, el catalizador debe contener un metal de transición con un estado de oxidación elevado como por ejemplo V^{IV} , entre otros⁷. A continuación se muestra el mecanismo de este tipo de reacción.



Esquema2. Mecanismo de epoxidación con TBHP y catalizador metálico.

El metal no sufre cambio en el estado de oxidación. Este funciona como un ácido de Lewis que acepta electrones del enlace O-O. El subproducto de la reacción en este caso es terc-butanol, obtenido en cantidades estequiométricas.

Centrándonos en la epoxidación de ácidos grasos o derivados, encontramos distintos métodos de síntesis. El método más extendido tanto a escala industrial como de laboratorio,

⁶ H. Shi, Z. Zhang, Y. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *238*, 13-25.

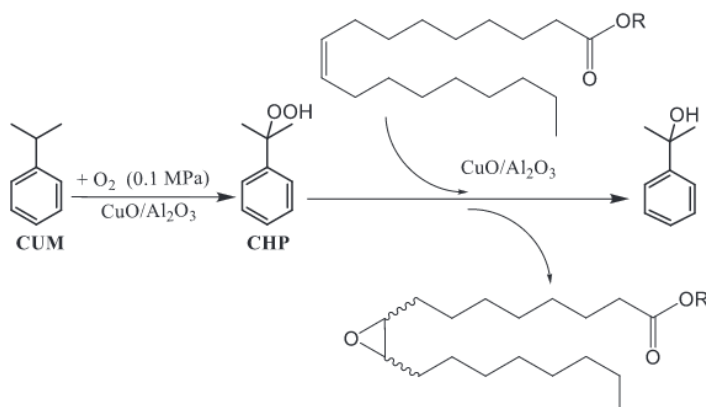
⁷ M. Sedighipoor, A.H. Kinafar, W.A.K. Mahmood, M.H. Azarian, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, *457*, 116-121.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

es el de Prilezhaev⁸. Consiste en la formación del perácido in situ por reacción de un ácido carboxílico, generalmente ácido fórmico, con peróxido de hidrógeno en presencia de un ácido inorgánico. Este último actúa como catalizador, homogéneo, en la reacción siendo el H₂SO₄ el más efectivo aunque perjudicial para el medio ambiente.

Se ha desarrollado otro método de epoxidación de ácidos grasos con H₂O₂ usando catalizadores de diarilselenuros⁹ y distintos disolventes obteniéndose buenos resultados. En este estudio se deduce que la reacción se ve acelerada cuando se emplean disolventes fluorados como hexafluoro-2-propanol (HFIP) y tetrafluoroetileno (TFE). Únicamente con diclorometano (DCM), como disolvente no fluorado, se consigue una reactividad adecuada.

Otro sistema de epoxidación consistiría en utilizar directamente oxígeno molecular como oxidante. En un ejemplo reciente, los autores utilizan O₂, cumeno y CuO/Al₂O₃ como catalizador para epoxidar oleato de metilo¹⁰. En este trabajo se consiguen rendimientos del 95% obteniendo mezcla de isómeros *cis* y *trans*. A continuación se muestra el esquema de este método, donde se observa que el verdadero oxidante es el hidroperóxido de cumilo que se forma in situ durante la reacción.



Esquema 3. Mecanismo de epoxidación con cumeno.

Se sabe que aumentando el número de insaturaciones en los sustratos de ésteres grasos aumentan las dificultades de obtener una epoxidación completa de todos los dobles enlaces¹¹. Empleando un exceso importante de oxidante aumenta la conversión pero disminuye la selectividad a epóxido.

Debido a estas dificultades, se han desarrollado varios trabajos estudiando las epoxidaciones parciales y totales de linoleato de metilo. Una estrategia posible para obtener el 9(10)-12(13)-diepoxiestearato de metilo es mediante el uso de metiltrioxorenio (MTO)¹¹ como

⁸N. Prilechajew, *BerichtederdeutschenchemischenGesellschaft*, **1909**, *42*, 4811-4815.

⁹M. de Torres, I. W. C. E. Arends, J. A. Mayoral, E. Pires, G. Jiménez-Osés, *Appl. Catal. A*, **2012**, *425*, 91.

¹⁰N. Scotti, N. Ravasio, R. Psaro, C. Evangelisti, S. Dworakowska, D. Bogdal, F. Zaccheria, *Catal. Commun.*, **2015**, *64*, 80-85.

¹¹G. Du, A. Tekin, E.G. Hammond, L.K. Woo, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2004**, *81*, 477-480.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

catalizador junto a un gran exceso de piridina, y H_2O_2 . En estas condiciones se consigue un 81% de conversión. Otra opción sería realizar la epoxidación de linoleato de metilo con mCPBA y DCM como disolvente¹¹ obteniéndose el diepóxido con conversión completa. Empleando un catalizador heterogéneo como $Ti-SiO_2$ y un oxidante como TBHP se consiguen conversiones completas a las 24h con selectividad a los diepóxidos de 95%¹².

Si por el contrario se quiere obtener los monoepóxidos una reacción posible es usando metaloporfirinas como Mn-TPP-Cl (cloruro de tetrafenilporfirinamanganeso (II))¹¹. Además es necesario emplear NaOCl, piridina y una sal de amonio, Bu_4NBr . En estas condiciones se consigue una mayoría de especies monoepoxidadas aunque también se observan los diepóxidos (relación mono:di de 3,5:1.). Los mismos resultados se obtienen usando H_2O_2 -urea, MTO y piridina¹³.

En este trabajo se va a realizar la epoxidación de oleato y linoleato de metilo usando TBHP como oxidante con un catalizador de titanio soportado.

3.2 Resultados y discusión.

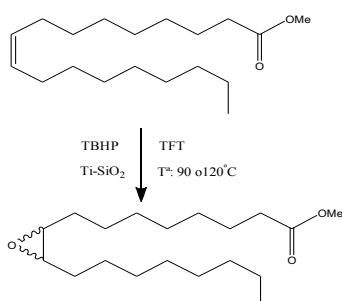
3.2.1 Preparación del catalizador de titanio.

Para la preparación del catalizador de $Ti-SiO_2$ se utiliza como reactivo dicloruro de titanoceno que se hace reaccionar con los silanoles de la superficie de la sílice comercial. Durante las distintas etapas se producen varios cambios de color que se escriben en la parte experimental.

El catalizador de $Ti-SiO_2$, una vez preparado, debe mantenerse en un desecador a $120^\circ C$ y a vacío para mantenerlo seco debido a su carácter higroscópico.

El análisis de titanio se realizó por espectroscopía de plasma ICP-OES (plasma de acoplamiento inductivo con espectrofotómetros de emisión óptico) dando unos resultados de 0,208mmol de Ti por gramo de catalizador.

3.2.2 Reacción de epoxidación de oleato de metilo.



Esquema 4. Reacción de epoxidación.

Para el estudio de la reacción de epoxidación se eligió como sustrato modelo oleato de metilo, éster graso de peso molecular 294,49 g/mmol. Se emplea TBHP como oxidante, ya que se considera una de las mejores fuentes de oxígeno, es estable térmicamente y menos sensible a la descomposición que el H_2O_2 . Se utiliza como catalizador heterogéneo $Ti-SiO_2$ y como disolvente trifluorotolueno (TFT).

¹² M. Guidotti, I. Batonneau-Gener, E. Gianotti, L. Marchese, S. Mignard, R. Psaro, M. Sgobba, N. Ravasio, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *111*, 39-47.

¹³ Y.N. Lye, J. Salimon, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2015**, *92*, 257-266.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

Las diferentes reacciones que se llevaron a cabo se monitorizaron mediante cromatografía de gases, observándose la desaparición o reducción de la señal correspondiente al oleato de metilo y la aparición de una señal que indica la formación del epóxido.

Optimización de las condiciones de reacción.

Se comenzó llevando la reacción a 120°C, usando 1 mmol de oleato de metilo, 1,1 mmol de oxidante y distintas cantidades de catalizador. Los resultados de estas reacciones se recogen en la Tabla 1. En la primera reacción (reacción 1) se utilizó un 4% de catalizador, y en estas condiciones se obtiene una conversión del 94% a las tres primeras horas pero no es hasta las 6 horas cuando se alcanza una conversión completa. A la vista de estos resultados y con el fin de optimizar la reacción, se llevó a cabo otra prueba con las mismas cantidades de reactivos pero reduciendo la cantidad de catalizador.

Al disminuir la cantidad de catalizador al 3% se consiguen conversiones más altas que en el caso anterior en las tres primeras horas, aunque tampoco se alcanza un 100% hasta las 6 horas. En vista de estos resultados, se procede a utilizar menos porcentaje de catalizador, llevando a cabo dos reacciones con 2,2% y 1,2% de catalizador (reacción 3 y reacción 4). Parece que el uso de una mayor cantidad de catalizador tiene un efecto negativo en el tiempo de reacción, de hecho, los mejores resultados se obtienen al utilizar un 1,2%, en este caso se llega a una conversión completa a las 2 horas de reacción. Las condiciones de la cuarta reacción son las que se consideran mejores y con las que se trabajará más adelante en el estudio de recuperación del catalizador Ti-SiO₂ a 120°C.

Tabla 1. Resultados de la reacción del oleato de metilo a 120°C.^a

	% Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%) ^b
Reacción 1	4	1	86
		2	92
		3	94
		6	>99
Reacción 2	3	1	94
		2	97
		3	98
		6	>99
Reacción 3	2,2	1	95
		2	97
Reacción 4	1,2	1	93
		2	>99

^a Condiciones de la reacción: oleato de metilo (1 mmol), TBHP (1,1 mmol), Ti-SiO₂, TFT (5 mL), 120°C. ^b La conversión se determina mediante cromatografía de gases.

Una vez optimizada la reacción a 120°C se procede a realizar lo mismo a 90°C para estudiar el efecto de la temperatura en la reacción. Los resultados se recogen en la Tabla 2. Los

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

valores de conversión obtenidos en la reacción 1 usando las condiciones óptimas encontradas al llevar a cabo la reacción a 120°C son peores, incluso dejándola durante una hora más.

Para intentar mejorar los resultados se prueba la reacción con un 2,5% de catalizador de Ti-SiO₂ y se observa que prácticamente no hay ninguna diferencia en la conversión al usar el doble de catalizador.

Por último se probó a añadir un poco más de oxidante y aumentando ligeramente la cantidad de catalizador (reacción 3). De esta manera se producen unas conversiones ligeramente mejores a todas las horas comparadas. Por ello se tomó como condiciones óptimizadas las de esta última reacción.

En la tabla 2 se muestran los distintos resultados para las diferentes reacciones a 90°C.

Tabla 2. Conversiones reacción Oleato de metilo a 90°C^a

	TBHP (mmol)	%Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%) ^b
Reacción 1	1,1	1,2	1	71
			2	81
			3	86
Reacción 2	1,1	2,5	1	76
			2	82
			3	87
Reacción 3	1,5	1,5	1	81
			2	90
			3	95

^a Condiciones de la reacción: oleato de metilo (1 mmol), TBHP, Ti-SiO₂, TFT (5 mL), 90°C. ^b La conversión se determina mediante cromatografía de gases.

Para intentar conseguir mejorar los resultados obtenidos a 90°C se realizó un experimento poniendo a agitar el TBHP, el catalizador y el disolvente a 120°C durante dos horas para intentar activar el catalizador. Transcurrido este tiempo, se bajó la temperatura a 90°C y se añadió el oleato de metilo. Desafortunadamente, los resultados obtenidos de esta manera fueron exactamente los mismos que los que se obtenían con la reacción a 90°C y con todos los reactivos desde el principio. Por lo tanto, se concluye que hay un efecto de la temperatura en la reacción de epoxidación y que no está relacionada con la activación del catalizador.

Caracterización del epóxido del oleato de metilo.

La caracterización del epóxido de oleato de metilo se realizó mediante RMN de protón y de carbono. Como señales características en ¹H-RMN para el epóxido se ve que las señales del doble enlace correspondientes al oleato de metilo (aproximadamente 5,5 ppm) desaparecen y aparece una señal sobre 2,9 ppm en el espectro (ver Figura 1) que corresponde a los dos protones del epóxido de los carbonos 9 y 10.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

En cuanto al espectro de ^{13}C -RMN, se puede observar que aparecen dos señales a 57,25 y 57,21 ppm correspondientes a los dos carbonos del epóxido y las dos señales correspondientes del doble enlace que tendrían que aparecer sobre 123 ppm han desaparecido.

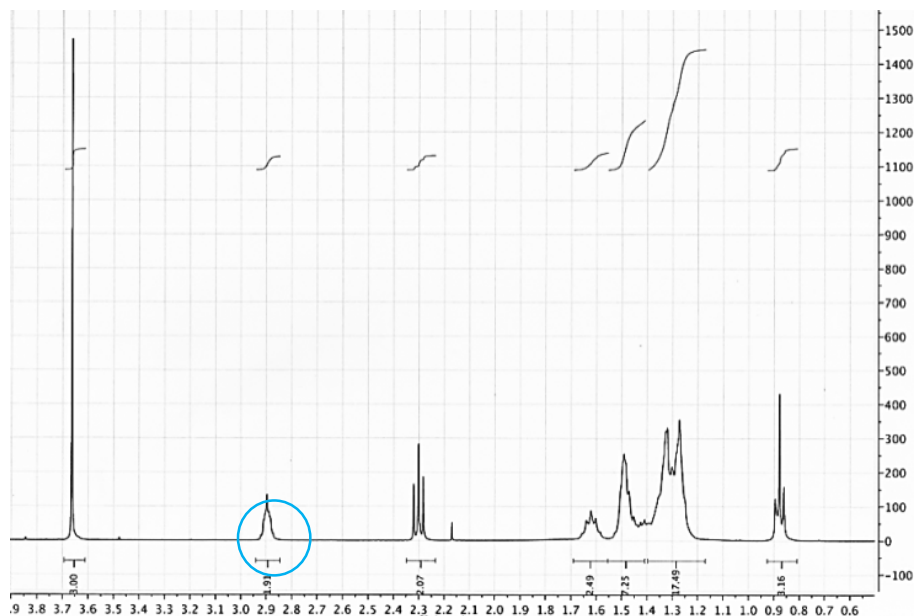


Figura 1. Señal de los protones del epóxido.

Estudio de la recuperabilidad del catalizador Ti-SiO_2 a 120°C .

En este apartado se estudia la recuperabilidad del catalizador de titanio en la reacción de epoxidación del oleato de metilo. Las condiciones que se utilizan en las distintas reacciones son 1 mmol de oleato de metilo, 1,2% de catalizador, 1,1 equivalentes de TBHP y 5 mL de TFT. Después de cada ciclo el catalizador se lava con CH_2Cl_2 y se seca en el desecador a 120°C antes de su reutilización. En la Tabla 3 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 3. Resultados de recuperación del catalizador a 120°C .^a

Ciclo	Conversión (%) ^b			
	1h	2h	8h	24h
1	93	>99		
2	64	74	95	
3	60	78	95	
4	40	50	80	95
5 ^c	70	75	96	
6	43	51	84	96
7 ^c	51	56	90	95
8	46	51	74	92

^a Condiciones de la reacción: oleato de metilo (1 mmol), TBHP (1,1 mmol), Ti-SiO_2 (1,2% mol), TFT (5 mL), 120°C . ^b La conversión se determina mediante cromatografía de gases. ^c El catalizador se ha calcinado previamente.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

En los datos mostrados se puede observar que en el segundo y el tercer ciclo la reacción alcanza una conversión del 95% pero a las 8 horas al cuarto ciclo se necesitan 24h para llegar a ese 95%. Antes de llevar a cabo el quinto ciclo, se decide calcinar el catalizador (condiciones: 550°C durante 1 hora) para eliminar los posibles restos de reactivos y/o productos que se hubieran podido quedar adsorbidos en el catalizador. Tras la calcinación, se comprueba que en el quinto ciclo se recupera parte de la actividad, llegando a un 96% de conversión a las 8 horas. Sin embargo, en el siguiente, sigue el mismo comportamiento que en la cuarta reacción. Antes de comenzar con el séptimo ciclo se procede de nuevo a calcinar el catalizador a 550°C. La actividad del catalizador se recupera de nuevo parcialmente, aunque en el octavo ciclo vuelve a descender. Parece que es necesario llevar a cabo la calcinación del catalizador después de cada ciclo a partir del quinto para mejorar la productividad del mismo.

Estudio de la recuperación del catalizador Ti-SiO₂ a 90°C.

Del mismo modo que en el apartado anterior, se procede a estudiar la recuperación del catalizador, en este caso a 90°C, para comprobar si a más temperatura de reacción la recuperabilidad del catalizador se puede mejorar. Se ha hecho el estudio siguiendo las reacciones hasta las 3 horas ya que en tiempos más cortos era posible hacerse una idea sobre la recuperabilidad del catalizador sin necesidad de esperar a las 24h. Las condiciones optimizadas de reacción son 1 mmol de oleato de metilo, 1,5% de catalizador de Ti-SiO₂, 1,5 equivalentes de TBHP y 5 mL de trifluorotolueno. Los datos resultantes se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de la recuperación del catalizador a 90°C.^a

Ciclo	Conversión (%) ^b		
	1h	2h	3h
1	81	90	95
2	53	56	66
3	35	49	58
4 ^c	73	87	92
5	59	74	80
6	40	53	61

^a Condiciones de la reacción: oleato de metilo (1 mmol), TBHP (1,5mmol), Ti-SiO₂ (1,5% mol), TFT (5 mL), 90°C. ^b La conversión se determina mediante cromatografía de gases. ^c El catalizador se ha calcinado previamente.

Se puede observar que las conversiones obtenidas ya en la segunda reacción están lejos del 95% de conversión obtenido en el primer ciclo. Al reducirse de nuevo los resultados en el tercer ciclo se procede a realizar una calcinación del sólido antes del cuarto ciclo. De esta forma las conversiones que se logran vuelven a estar en los niveles del primer ciclo (92% en 3h).

En el quinto ciclo, aunque la conversión disminuye, esta bajada no es tan pronunciada como en la segunda reacción.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

Finalmente, se realiza otro ciclo y el estudio de recuperación a 90°C se da por terminado al comprobar que en el sexto se pierde de nuevo un poco más del catalizador y sería necesaria una nueva calcinación.

Comparando los resultados obtenidos en la recuperación del catalizador a 120°C y a 90°C, podemos decir que no hay mucha diferencia ni en la pérdida de conversión a lo largo de los ciclos ni tampoco en la necesidad de calcinar el catalizador cada 1-2 ciclos de reacción. Con esto se concluye que no habría ninguna ventaja en llevar a la reacción a una temperatura más baja de 120°C, ya que esta temperatura permite obtener conversiones totales del oleato de metilo en tan solo 2 horas de reacción.

3.2.3 Reacción de epoxidación del linoleato de metilo.

Optimización de las condiciones de reacción.

El linoleato de metilo tiene dos dobles enlaces y al realizar la epoxidación de éste se pueden obtener 8 productos distintos. Por un lado están los diepóxidos que son dos pares de enantiómeros, y por otro lado los monoepóxidos formados también por otros dos pares.

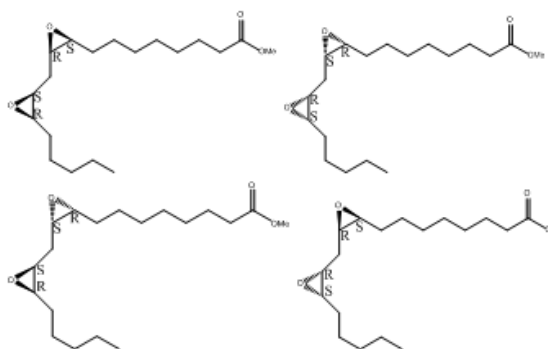


Figura 2. Configuración de los diferentes diepóxidos.

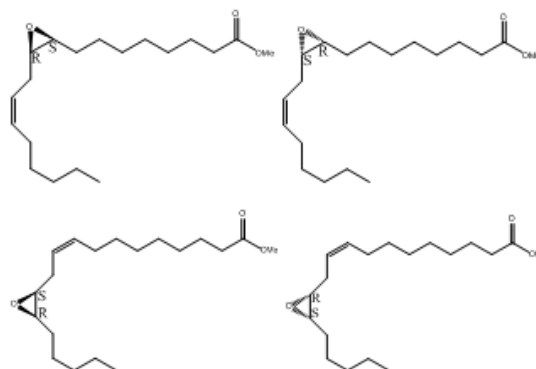


Figura 3. Configuración de los diferentes monoepóxidos.

El seguimiento de la reacción se hace también por cromatografía de gases y al usar una columna que no es quiral lo que se observan en estas reacciones son 4 señales, dos correspondientes a los monoepóxidos y dos a los diepóxidos, correspondientes a los diastereómeros entre sí. El objetivo de esta reacción es, por un lado, comprobar que con los reactivos y el catalizador de Ti-SiO₂ empleados se consigue epoxidar el linoleato de metilo y, por otro lado, caracterizar los diepóxidos. Todas las pruebas desarrolladas se hacen a 120°C. Los resultados obtenidos en estas reacciones se recogen en la Tabla 5.

Primero, se comenzó poniendo 2,2 mmol de TBHP puesto que había que epoxidar dos dobles enlaces en este caso, y se empezó usando 2,2% de catalizador (reacción1). Como se puede contemplar en la tabla, con estas condiciones se obtiene una conversión completa a las 24 horas de reacción. Además se observa que, como es lógico, la cantidad de monoepóxidos va disminuyendo con el tiempo a la vez que aumenta la cantidad de diepóxidos, llegando hasta un 22,3% produciendo los diepóxidos con una selectividad del 55%. En la reacción se han

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

observado otros productos, consecuencia de la rotura de la cadena como son el octanoato de metilo, el 9-oxononanoato de metilo y el nonanoato de dimetilo, que también aumentan ligeramente con el tiempo.

Para intentar mejorar la cantidad de diepóxidos se llevaron a cabo dos reacciones con una mayor cantidad de oxidante, en un caso 3 mmol (reacción 2) y en el otro 4 mmol (reacción 3). Estas reacciones se pincharon en cromatografía de gases cada 24 horas. Se vio que al añadir más cantidad de TBHP no mejoraba la cantidad de diepóxidos, teniendo además un efecto negativo ya que cuánto más oxidante se añade más aumenta la cantidad de productos de rotura.

Finalmente, se llevó a cabo otra reacción (reacción 4) manteniendo la cantidad de TBHP en 2,2 mmol pero añadiendo el doble de cantidad de catalizador. En este caso, de nuevo, se alcanza una conversión total a las 24 horas, pero esta vez se obtiene mayor cantidad de diepóxidos y también se obtienen menos productos de rotura (3%). En este caso, la adición de más catalizador no implica el descenso de la conversión como sucede con el oleato de metilo.

Tabla 5. Resultados de las reacciones de epoxidación de linoleato de metilo.^a

	TBHP (mmol)	% Cat.	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad		
					Mono epóxidos	Di epóxidos	Otros
Reacción 1	2,2	2,2	1	25	100	0	0
			2	40	72	24	4
			5	59	64	31	5
			24	>99	33	55	12
Reacción 2	3	2,2	24	92	61	31	8
			48	>99	48	38	13
			72	>99	42	39	19
Reacción 3	4	2,2	24	>99	41	48	11
			48	>99	24	58	18
			72	>99	14	58	28
Reacción 4	2,2	4,4	1	37	72	26	2
			2	60	55	42	2
			6	75	35	63	3
			24	>99	16	81	3

^a Condiciones de la reacción: linoleato de metilo (1 mmol), TBHP, Ti-SiO₂, TFT (5 mL), 120°C. ^b La conversión se determina mediante cromatografía de gases.

Caracterización de los diepóxidos del linoleato de metilo.

En el espectro de ¹H-RMN de los diepóxidos se observa que, con respecto al linoleato, ha desaparecido la señal de los dos dobles enlaces, sobre 5,5 ppm, y ha aparecido las que corresponden a los dos epóxidos a 3,09 y 2,97ppm.

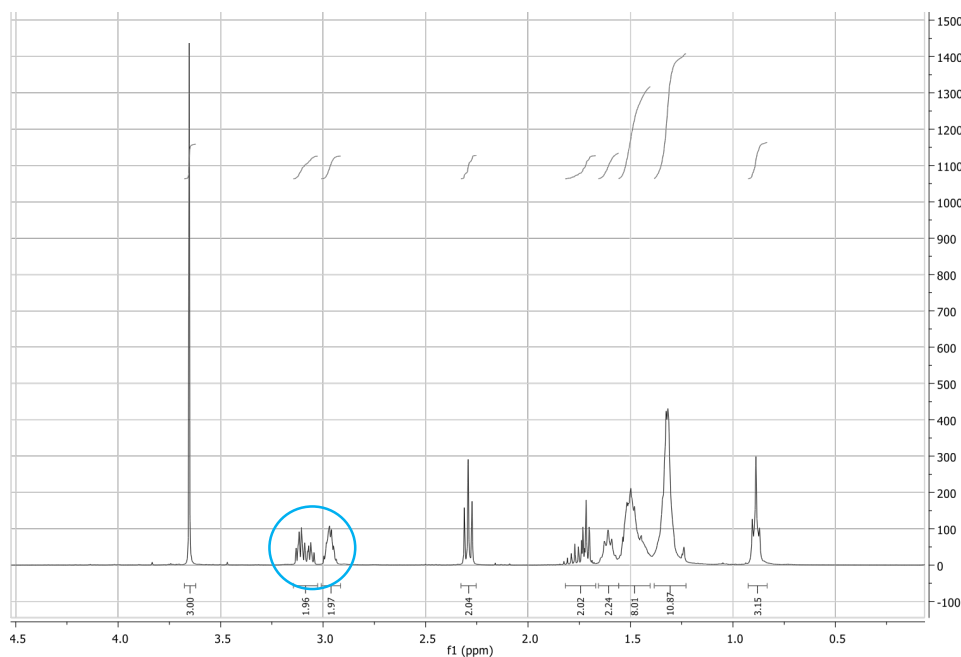


Figura 4. Señal de los protones de los diepóxidos.

Observando el espectro de ^{13}C -RMN se ve que en la formación de los diepóxidos aparecen 4 señales que corresponden a los 4 carbonos de los epóxidos. Las señales a 56,89 y 56,83 se relacionan con los carbonos 9 y 13 y las que se encuentran a 54,51 y 54,50 corresponden a los carbonos 10 y 12.

3.3 Conclusiones del estudio de la reacción de epoxidación.

- Se ha podido llevar a cabo una epoxidación en el doble enlace de oleato de metilo con conversión total a temperatura de 120°C en solo 8 horas y usando un 1,2% de catalizador y 1,1 mmol de oxidante. La reducción de la temperatura a 90°C alarga los tiempos de reacción incluso aumentando ligeramente la cantidad de oxidante y de catalizador. El producto de reacción ha podido caracterizarse mediante RMN.
- El estudio de recuperabilidad del catalizador Ti-SiO_2 muestra que se puede reutilizar hasta en 4 ciclos aumentando el tiempo de reacción y que la actividad del catalizador se puede regenerar parcialmente tras un tratamiento de calcinación. La reducción de la temperatura de la reacción no mejora tampoco la recuperabilidad del catalizador.
- Se ha conseguido también llevar a cabo la reacción de epoxidación sobre los dobles enlaces del linoleato de metilo. Se obtuvieron conversiones totales en 24 horas dando mezcla de monoepóxidos y diepóxidos utilizando 2,2 mmol de oxidante y 2,2% de catalizador Ti-SiO_2 . También se ha llevado a cabo la caracterización de los diepóxidos por RMN.

- El rendimiento en diepóxidos se optimiza al usar una mayor cantidad de catalizador pero manteniendo la cantidad de oxidante al mínimo, evitando también de esta manera la formación de subproductos de rotura de la cadena alifática.

4. Transposición de Meinwald del epóxido del oleato de metilo.

4.1 Antecedentes de la transposición.

Los epóxidos de los ésteres grasos se pueden emplear como intermedios para la producción de una gran variedad de derivados como alcoholes, dioles, cetonas o aminoalcoholes, entre otros productos¹⁴. En nuestro caso particular, el interés es hacia la obtención de cetonas a partir de los epóxidos.

Existen alternativas para la obtención del grupo cetona, por ejemplo mediante la oxifuncionalización en un paso, directamente desde el doble enlace de una olefina¹⁵. Un caso descrito en la bibliografía es mediante el empleo de un complejo sencillo de paladio junto con un oxidante barato como la benzoquinona y un ácido diluido a temperatura ambiente.

La oxidación a cetona desde el doble enlace también es posible para ésteres grasos¹⁶. Para este tipo de sustrato se emplea PdCl₂ como catalizador, H₂O/DMA (dimetilacetamida) como disolvente y empleando O₂ como oxidante. Sin embargo, estos procedimientos en muchos casos son pocos sostenibles, con un factor E elevado (generación de gran cantidad de residuos) y utilizando catalizadores metálicos caros.

En este trabajo nos centraremos en la transformación de un epóxido de éster graso a la cetona, no directamente desde el doble enlace, siendo una reacción con una economía atómica muy elevada y que transcurre utilizando catalizadores ácidos tanto de Brønsted como de Lewis, en su mayoría bastante baratos.

La reordenación de los epóxidos a compuestos carbonílicos, también denominado como transposición de Meinwald, es una importante transformación con una utilidad sintética e industrial importante. En la bibliografía existen diferentes artículos empleando una amplia gama de catalizadores¹⁷.

En cuanto a la transposición de epóxidos de ácidos grasos o derivados, hay varios ejemplos descritos en la bibliografía. En uno de estos trabajos se utilizó Bi(OTf)₃ como catalizador¹⁸. Con un 1% en moles de este ácido de Lewis se consigue una conversión completa del 9,10-epoxiestearato de metilo al correspondiente cetoéster en menos de dos de horas. El producto obtenido es una mezcla de los isómeros 9 y 10 del oxooctadecanoato de metilo ya que la reactividad química de las dos posiciones del epóxido es prácticamente igual. Otra

¹⁴ G. Fogassy, P. Ke, F. Figueras, P. Cassagnau, S. Rouzeau, V. Courault, G. Gelbard, C. Pinel, *Appl. Catal. A*, **2011**, 393, 1-8.

¹⁵ B. Morandi, Z.K. Wiickens, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 1-6.

¹⁶ M. Winkler, M.A.R. Meier, *Green Chem.*, **2014**, 16, 1784-1788.

¹⁷ A. Jamalian, B. Rathman, G.L. Borosky, K.K. Laali, *Appl. Catal. A*, **2014**, 486, 1-11.

¹⁸ K.M. Doll, G.B. Bantchev, R.E. Murray, *ACS Sust. Chem. Eng.*, **2013**, 1, 39-45.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

posibilidad sería el uso del ácido triflico directamente debido a su carácter superácido y a su débil coordinación iónica¹⁷.

En otro ejemplo los autores utilizan SAC-13 y Amberlita como catalizadores heterogéneos ácidos para la transposición de epóxidos de aceites vegetales¹⁹. En este caso, el primero alcanza una conversión completa en 3 horas mientras que el segundo necesita mucho más tiempo para la obtención del grupo cetona. En la figura 5 se muestra las estructuras de estos catalizadores.

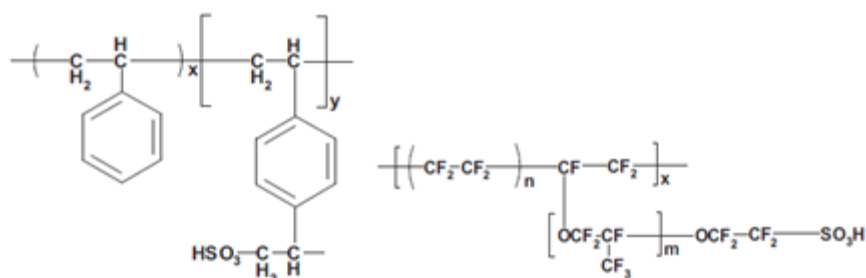
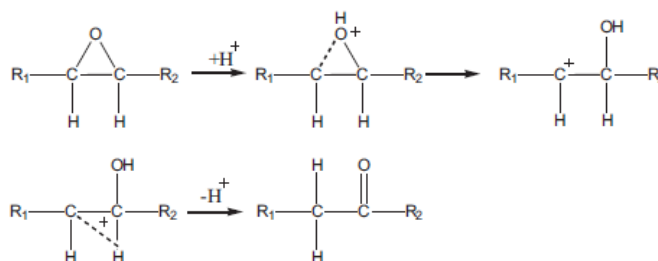


Figura 5. Estructura de la Amberlita y del SAC-13.

Los buenos resultados obtenidos con el SAC-13 son debidos a que este sólido es un ácido muy fuerte, equivalente al ácido triflico, y por los sitios activos de este ácido de Brønsted que están más accesibles que en el caso de la Amberlita, ya que la protonación del epóxido es el primer paso de la transposición.



Esquema 5. Mecanismo general de la reacción de transposición.

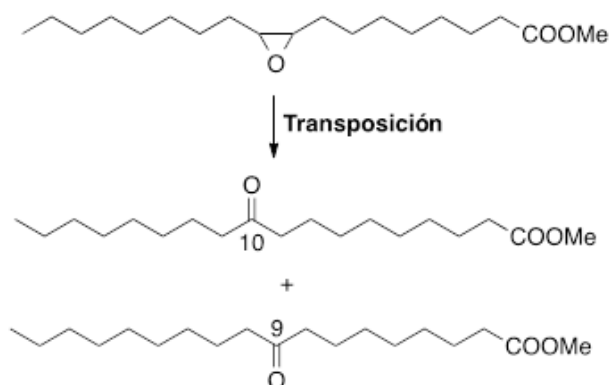
Este trabajo se centra en el estudio de la transposición del epóxido de oleato de metilo usando diferentes tipos de catalizadores ácidos, tanto homogéneos como heterogéneos y evaluar la recuperabilidad de alguno de estos últimos.

4.2 Resultados y discusión.

Para el estudio de la transposición de Meinwald se parte del epóxido del oleato de metilo, de peso molecular 312,49 g/mol, y se hace reaccionar con un catalizador ácido empleando TFT como disolvente. La reacción se pone a 120°C a reflujo durante un tiempo determinado. En este caso los productos obtenidos son cetoésteres, los isómeros 9 y 10 del oxoestearato de metilo.

¹⁹ L.A. Ríos, B.A. Llano, W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. A*, **2012**, 445-446, 346-350.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.



Esquema 6. Reacción de transposición de Meinwald de 9,10-epoxiestearato de metilo.

4.2.1 Estudio de los distintos catalizadores en la reacción de transposición.

Partiendo del epóxido del oleato de metilo sintetizado previamente, se lleva a cabo un estudio exhaustivo de la reacción de transposición para obtener cetoésteres utilizando varios catalizadores ácidos, tanto homogéneos como heterogéneos y tanto ácidos de Brønsted como de Lewis. Los catalizadores utilizados en este trabajo se recogen y comentan a continuación.

a) Catalizadores homogéneos empleados:

- $\text{Cu}(\text{OTf})_2$
- $\text{Zn}(\text{OTf})_2$
- $\text{Yb}(\text{OTf})_3$
- $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$
- $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$
- Ácido tríflico: $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.

b) Catalizadores heterogéneos:

- Nafión NR50: Resina con grupos perfluorosulfónicos (0,89 mmol H^+ /g seco).
- SAC-13: composite nafión-silice con el mismo tipo de grupos que el Nafión pero mejorando su superficie específica (0,17mmol H^+ /g seco).
- Deloxan: Polisiloxano con grupos alquilsulfónicos (0,78 mmol H^+ /g seco)
- MontmorillonitaK10: Arcilla ácida (0,59mmol H^+ /g seco).
- Amberlita 15: Resina arilsulfónica con un 20% de entrecruzamiento (4,6mmol H^+ /g seco).
- Dowex 50W2: Resina arilsulfónica con un 2% de entrecruzamiento (4,5 mmol H^+ /g seco).
- Cu-Laponita: La Laponita es una arcilla con capas aniónicas de magnesiosilicato, con cationes Na entre capas, los cuales han sido intercambiado por cationes Cu al tratarla con una disolución de $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ en metanol. En este caso es un catalizador heterogéneo que se comporta como un ácido de Lewis (0,8 mmol H^+ /g seco).
- Aquivion PW79S: Resina perfluorada con grupos sulfónicos, similar al Nafión (1,26mmol H^+ /g seco).

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

Los resultados obtenidos con los distintos catalizadores se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 6. Resultados de la reacción de transposición con los catalizadores homogéneos.^a

Catalizador	% Conversión (2h)	% Conversión (24h)
Cu(OTf)₂	>99	-
Zn(OTf)₂	>99	-
Yb(OTf)₃	>99	-
Zn(ClO₄)₂	^b n.d.	91
Co(ClO₄)₂	92	>99
Ácido triflico	>99	-

^a Condiciones de reacción: 1 mmolepóxido, 5% catalizador, TFT, 120°C.; ^b n.d.: no determinado

En la Tabla 6 se recogen los resultados obtenidos con los catalizadores homogéneos. En cuanto a los catalizadores ácidos de Lewis se observa que los mejores resultados obtenidos son con las sales que contienen el anión triflato, alcanzando conversiones completas a las 2 horas de reacción. Los percloratos conducen a unos resultados ligeramente peores, pero la conversión puede llegar a ser del 100% en tiempos más largos. Cuando se utiliza un ácido de Brönsted fuerte como es el ácido triflico, los resultados son igual de excelentes a las 2 horas de reacción.

En cuanto a los catalizadores heterogéneos, sí que se observan diferencias en cuanto a las conversiones a distintos tiempos de reacción. La conversión completa al cetoéster solo se consigue con el SAC-13, el Nafión NR50 y el Aquivion a las 2 horas de reacción. Los demás catalizadores ácidos no llegan a más del 16% a las 2 horas, aumentando hasta valores entre 40 y 90% al cabo de un día. Aunque en las tablas se han puesto resultados de conversión del epóxido no se han detectado subproductos de la reacción, siendo los únicos productos las cetonas correspondientes. Los resultados obtenidos pueden ser explicados por la fortaleza de los sitios ácidos, siendo los sólidos más ácidos los que contienen los grupos perfluorosulfónicos (Nafión, SAC-13 y Aquivion), siendo los equivalentes heterogéneos al ácido triflico.

En cuanto al único catalizador ácido de Lewis heterogéneo, Cu-Laponita, produce solo un 24% de conversión a las 2 horas y sube hasta un 84% a las 24h. Comparando este resultado con el catalizador ácido de Lewis homogéneo equivalente, el Cu(OTf)₂, se ve que al inmovilizar esta sal de cobre en la arcilla Laponita el catalizador es menos activo, pudiéndose alcanzar buenos resultados en la reacción de transposición de epóxidos pero a tiempos más largos.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

Tabla 7. Resultados de la reacción de transposición con los catalizadores heterogéneos.^a

Catalizador	% Conversión (2h)	% Conversión (24h)
SAC-13	>99	-
SAC-13 ^b	>99	-
Nafión NR50	>99	-
Deloxan	13	71
K10	^c n.d.	41
Amberlita	16	74
Dowex	6	88
Cu-laponita	24	84
Aquivion	>99	-

^a Condiciones de reacción: 1 mmol epóxido, 5% catalizador, TFT, 120°C; ^b 1% de catalizador; ^c n.d.: no determinado.

4.2.2 Caracterización de los 9(10)-oxoestearatos de metilo.

La caracterización de los cetoésteres se realiza por ¹H-RMN se observa perfectamente que la señal que corresponde a los hidrógenos del epóxido a 2,90 ppm ha desaparecido y se encuentra una nueva señal a 2,35 ppm que pertenece a los hidrógenos en α a la cetona formada.

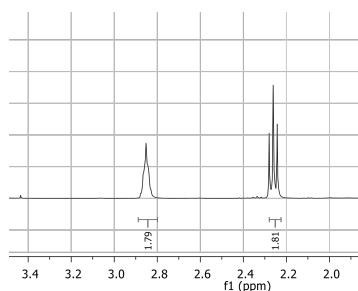


Figura 6. Franja del espectro de ¹H-RMN del epóxido.

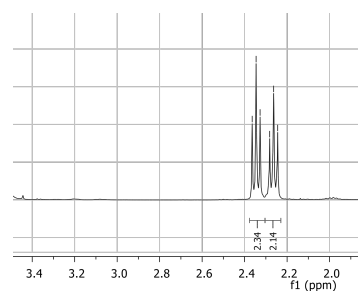


Figura 7. Franja del espectro de ¹H-RMN de la cetona.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

Mirando el espectro de ^{13}C -RMN, aparecen 4 picos a 42,92, 42,90, 42,83 y 42,78 ppm que concuerdan con los 4 carbonos en α a la cetona formada. Hay 4 picos y no 2 por que en la reacción de transposición se producen dos productos, uno con la cetona en el carbono 9 y otro con el grupo oxo en el 10. Comparándolo con el espectro del epóxido del oleato de metilo se ve claramente que han desaparecido las dos señales correspondientes a los dos carbonos del epóxido en 57,25 y 57,21 ppm.

4.2.3 Estudio de la recuperación del SAC-13.

Debido a los buenos resultados obtenidos en la transposición del epóxido con SAC-13, se decidió estudiar su recuperabilidad. Para este estudio se utilizó un porcentaje de catalizador del 1% después de comprobar que se obtenían los mismos resultados con menos catalizador. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de la recuperación del SAC-13 en la reacción de transposición.^a

Ciclo	Conversiones (%)	
	1h	2h
1	>99	-
2	>99	-
3	>99	-
4	98	98
5	95	98
6	56	78
7	49	73
8 ^b	82	97
9	45	64

^a Condiciones de reacción: 1 mmol epóxido, 1% catalizador, TFT, 120°C; ^b Tratamiento del catalizador con HCl.

Se puede observar que entre el primer y el quinto ciclo de reacción se obtienen unos resultados de conversión excelentes ya que ninguno es inferior al 95% en dos horas de reacción. No es hasta el sexto ciclo cuando se observa una disminución algo drástica en la conversión hasta un 78%. Tras realizar una séptima reacción y viendo que la conversión sigue siendo baja se procede intentar reactivar el catalizador ácido tratándolo con HCl. En la primera reacción tras el tratamiento se consigue una conversión del 97% a las 2 horas, pero en el siguiente ciclo el sólido vuelve a perder su actividad y la conversión del epóxido del oleato de metilo se ve disminuida.

4.3 Conclusiones del estudio de la transposición de Meinwald.

- Todos los catalizadores homogéneos ácidos ensayados se comportaron de forma similar en la reacción de transposición de epóxidos, todos ellos conduciendo a excelentes conversiones ya desde las 2 horas de reacción.
- Los catalizadores heterogéneos ácidos de Brønsted tienen comportamientos diferentes entre ellos. Mientras que los sólidos SAC-13, Nafión NR50 y Aquivion con grupos perfluorosulfónicos, muy ácidos, conducen a conversiones

cuantitativas, el resto de sólidos ácidos son menos activos y necesitan de un tiempo más largo para llegar a buenas conversiones. La montmorillonita K10 es el menos activo de todos.

- El catalizador Cu-Laponita proveniente de la inmovilización de la sal $\text{Cu}(\text{OTf})_2$, conduce a buenas conversiones a las 24h pero sus resultados son inferiores que los obtenidos con el catalizador homogéneo homólogo.
- Se ha estudiado la recuperabilidad del catalizador SAC-13, y se ha observado que se puede recuperar durante 5 ciclos sin apenas pérdidas de actividad. El tratamiento ácido del sólido a partir de los siguientes ciclos regenera la acidez de sus centros catalíticos permitiendo su reutilización durante nuevos ciclos de reacción.

5. Conclusión general e investigaciones futuras.

Como conclusión general de este TFG se puede decir que se han podido obtener conversiones muy altas tanto en la reacción de epoxidación de ésteres grasos como en la transposición de Meinwald, encontrando compartiendo ambas la misma temperatura de reacción (120C) y el mismo disolvente de reacción (TFT).

Estos resultados abren la posibilidad de estudiar en un futuro ambas reacciones tanto en un proceso one-pot como tándem para así mejorar la productividad de ambos catalizadores y eliminar pasos intermedios de separación y purificación, lo que mejoraría la sostenibilidad del proceso global de obtención de cetoésteres grasos.

6. Parte experimental.

6.1 Preparación de catalizadores.

- PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR Ti-SiO₂:

Se toman 10 g de SiO₂Merk seca y se lavan exhaustivamente con una disolución de HNO₃ 1M (300mL) agitando durante 3 horas. A continuación, el sólido se lava con agua destilada hasta pH=7, y se seca hasta el día siguiente a 150°C en el desecador.

Antes del anclaje del catalizador de titanio, la sílice tratada se calienta a 500°C al aire durante 2h y después a vacío a la misma temperatura durante 2 horas más.

Se pesan en atmósfera inerte 940 mg de dicloruro de titanoceno (3,8 mmol) y se añade la sílice seca. A la suspensión se le añaden 170 mL de CH₂Cl₂ anhidro y se agita todo durante 2 horas a temperatura ambiente.

A continuación se añaden 8,6 mL (35,9 mmol) de piridina a la suspensión roja y se deja agitando hasta el día siguiente para activar la sustitución nucleófila de los silanoles de la superficie sobre el titanoceno.

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

Transcurrido este tiempo, la disolución se filtra y el sólido se lava con CH_2Cl_2 hasta que sale incoloro. El sólido se seca en la misma placa filtrante durante 1 hora quedando de un color amarillo.

Finalmente, el sólido se calcina a 550°C en corriente de aire sintético a 80 mL/min durante 3 horas. El catalizador se seca a 120°C durante varias horas antes de cada uso en las reacciones de epoxidación.

- PREPARACIÓN DE LAPONITA-Cu(OTf)₂:

Se pesa 1 g de Laponita y 0,7 mmol de triflato de cobre (II) y se mezclan con 6 mL de metanol anhidro. Se agita la disolución a temperatura ambiente hasta el día siguiente.

Tras las 24 horas, se filtra la disolución en placa filtrante y se lava con 10 mL de metanol y 20 mL de diclorometano. El sólido azul se pasa a un tubo clip y se introduce en el desecador a vacío y sin calentar hasta el día siguiente.

- RESTO DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS:

Antes de emplear todos los catalizadores en la reacción de transposición tienen que estar durante un día en el desecador a 120°C .

6.2 Reacción de Epoxidación.

6.2.1 Epóxido del oleato de metilo: 9,10-epoxiestearato de metilo.

Condiciones de la reacción de epoxidación.

En un matraz de 25mL se pesa 1 mmol de oleato de metilo (296,49 mg) y se añade la cantidad necesaria de catalizador de Ti teniendo en cuenta que tiene una funcionalización de 0,208 mmol Ti/g. A continuación, se añade TBHP y como disolvente se utilizan 5 mL de trifluorotolueno. La reacción se lleva a cabo a 120°C o a 90°C según corresponda y se sigue la reacción con el tiempo.

Una vez finalizada la reacción, se filtra la disolución en una placa filtrante, lavando el catalizador sólido con diclorometano. El catalizador se seca a vacío durante 24h antes de reutilizarlo.

Todas las reacciones de epoxidación, tanto del oleato de metilo como el linoleato de metilo se siguen mediante cromatografía de gases. Las condiciones cromatográficas son las siguientes:

Cromatógrafo: Agilent 7890N con detector FID
Columna: Zebtron ZB-5HT 30m x 0,25mm x 0,25 μm
T^a detector: 250°C
T^a inyector: 280°C
Gas portador: Helio

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

Tª inicial: 70 °C (4 min)

Rampa 1: 25°C/min hasta 150°C (0 min)

Rampa 2: 5°C/min hasta 250°C (15 min)

Tiempos de retención:

- Oleato de metilo: 21,5 min.
- 9,10-epoxiestearato de metilo: 24,8 min.
- Linoleato de metilo: 22,4 min.
- Monoepóxidos de linoleato de metilo: 25,4min y 25,5 min.
- Diepóxidos de linoleato de metilo: 28,1 min y 28,6min.

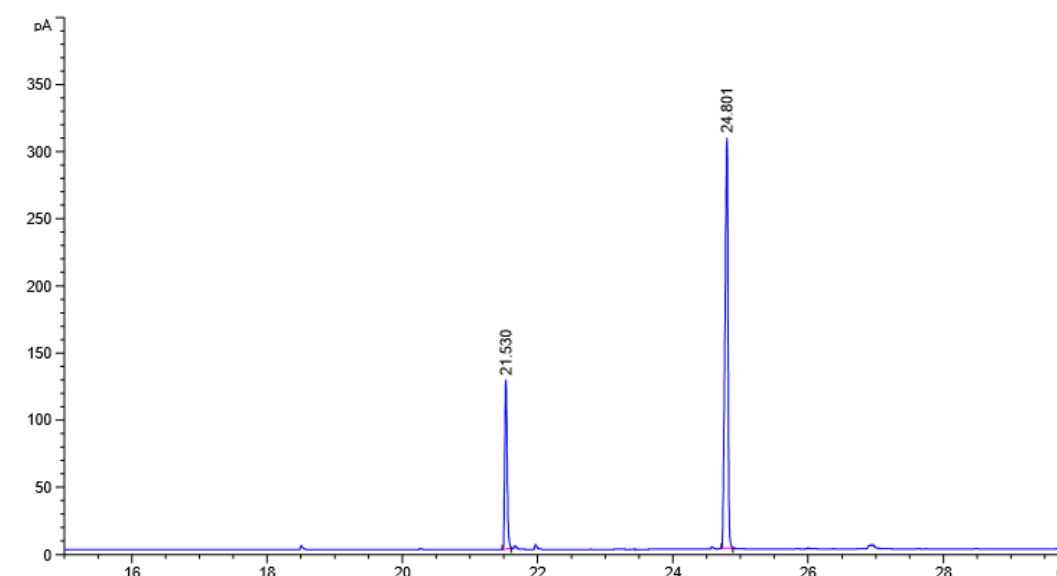


Ilustración 8. Cromatograma de la reacción de epoxidación de oleato de metilo.

Caracterización del producto.

^1H -RMN (CDCl_3 , δ ppm, 400 MHz): 3,65 (s, 3H), 2,90 (m, 2H), 2,28 (t, 2H, $J=8,0\text{Hz}$), 1,63 (m, 2H), 1,48 (m, 7H), 1,28 (m, 17H), 0,88 (t, 3H, $J=8,0\text{Hz}$).

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

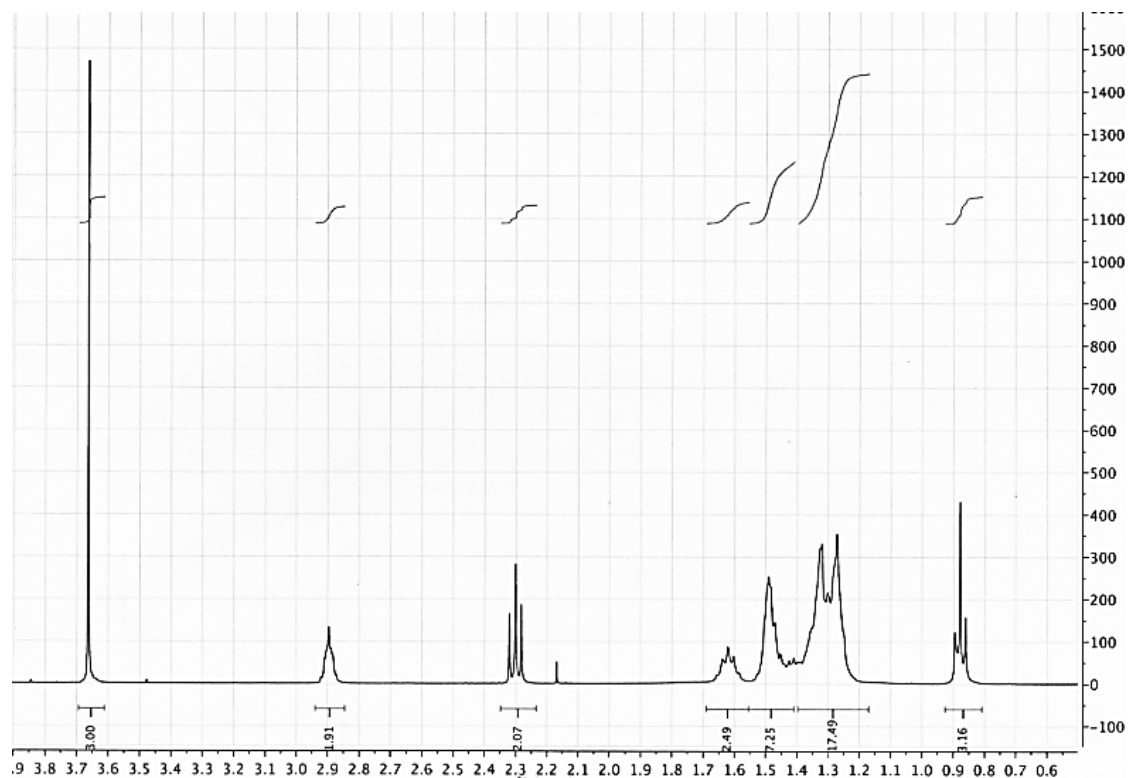


Figura 9. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de 9,10-epoxiestearato de metilo.

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm, 300 MHz): 174,26, 57,25, 57,21, 34,10, 31,91, 29,61, 29,59, 29,39, 29,28, 29,23, 29,09, 27,89, 27,85, 27,67, 26,62, 24,95, 22,72, 14,14.

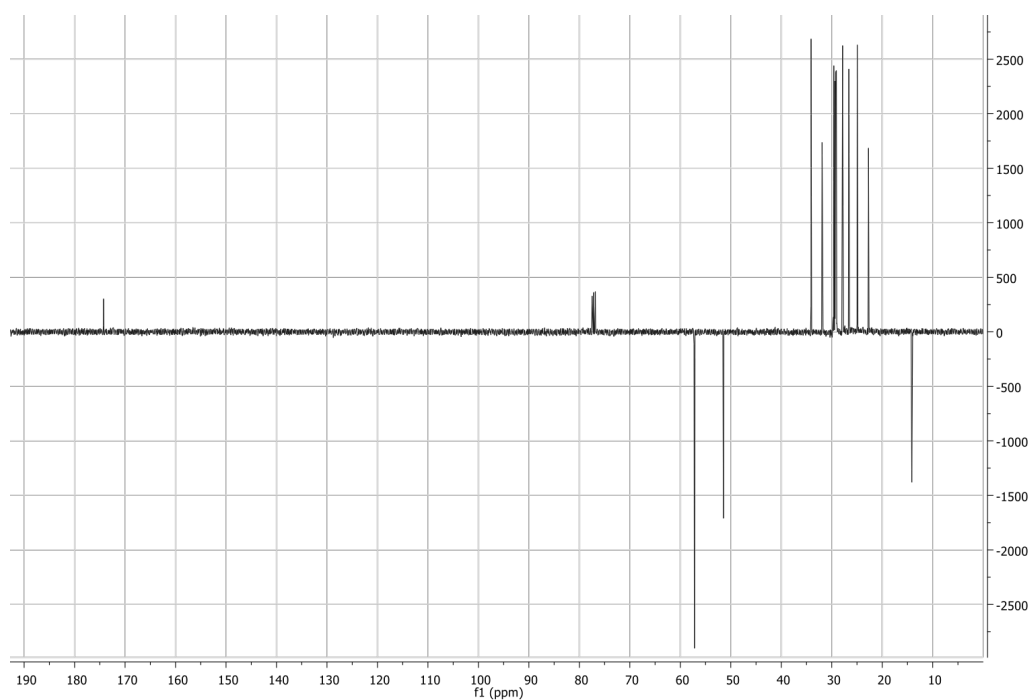


Figura 10. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ de 9,10-epoxiestearato de metilo.

6.2.2 Epóxido del linoleato de metilo:(9,10)-(12,13)-diepoxiestearato de metilo.

Condiciones de la reacción de epoxidación.

En un matraz de 25mL se pesa 1 mmol de linoleato de metilo (294,5 mg) y se añade la cantidad necesaria de catalizador de Ti. A continuación, se añade TBHP y como disolvente se utilizan 5 mL de trifluorotolueno. La reacción se lleva a cabo a 120°C y se sigue la reacción con el tiempo.

Cuando la reacción finaliza, se filtra la disolución en una placa filtrante, lavando el catalizador con diclorometano. El catalizador se seca a vacío durante 24h antes de reutilizarlo.

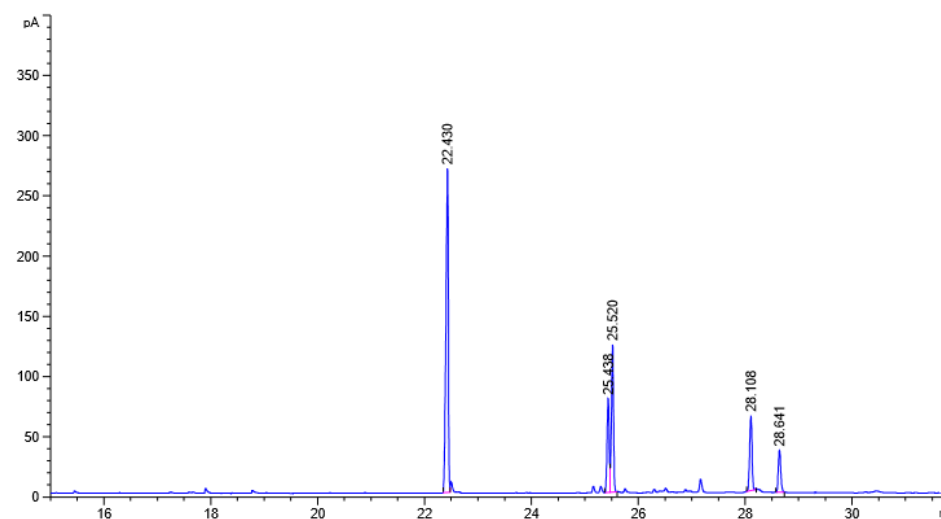


Figura 11. Cromatograma reacción de epoxidación de linoleato de metilo.

Caracterización del producto.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm, 400 MHz): 3,65 (s, 3H), 3,09 (m, 2H), 2,97 (m, 2H), 2,29 (t, 2H $J=6,0\text{Hz}$), 1,75 (m, 2H), 1,61 (m, 2H), 1,50 (m, 8H), 1,33 (m, 11H), 0,89 (t, 3H, $J=6,0\text{Hz}$).

Estudio de las reacciones de epoxidación y transposición de Meinwald en ésteres grasos insaturados: Optimización y caracterización de productos.

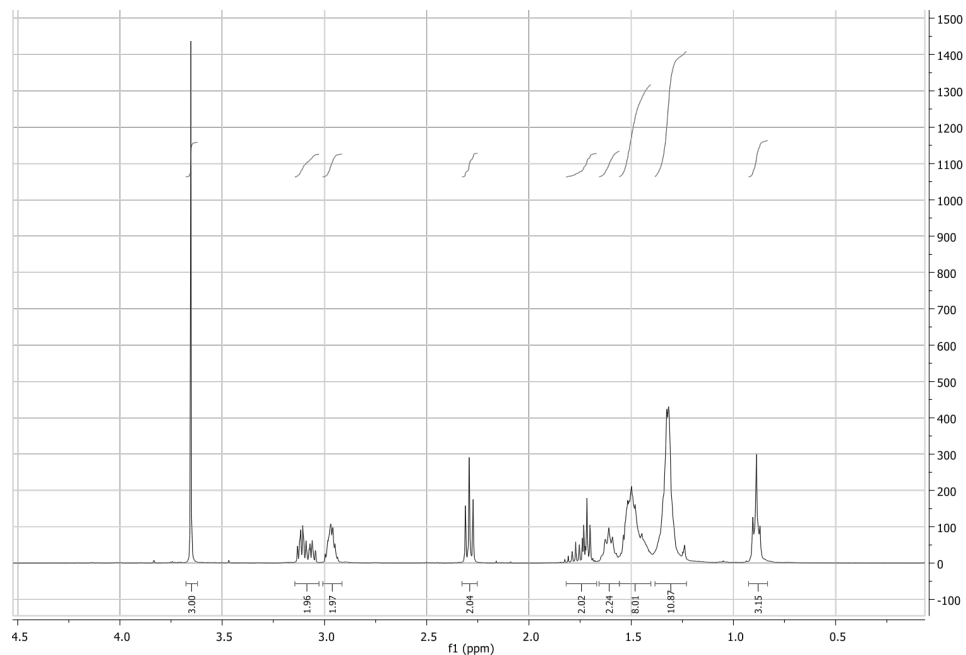


Figura 12. Espectro de ^1H -RMN de 9,10-12,13-diepoistearato de metilo.

^{13}C -RMN (CDCl_3 , δ ppm, 300 MHz): 174,40, 57,18, 57,13, 56,89, 56,83, 54,51, 54,50, 54,34, 51,58, 34,18, 31,79, 29,41, 29,27, 29,14, 28,01, 27,99, 27,93, 27,92, 27,32, 27,03, 26,64, 26,54, 26,36, 26,25, 25,01, 22,68, 14,10.

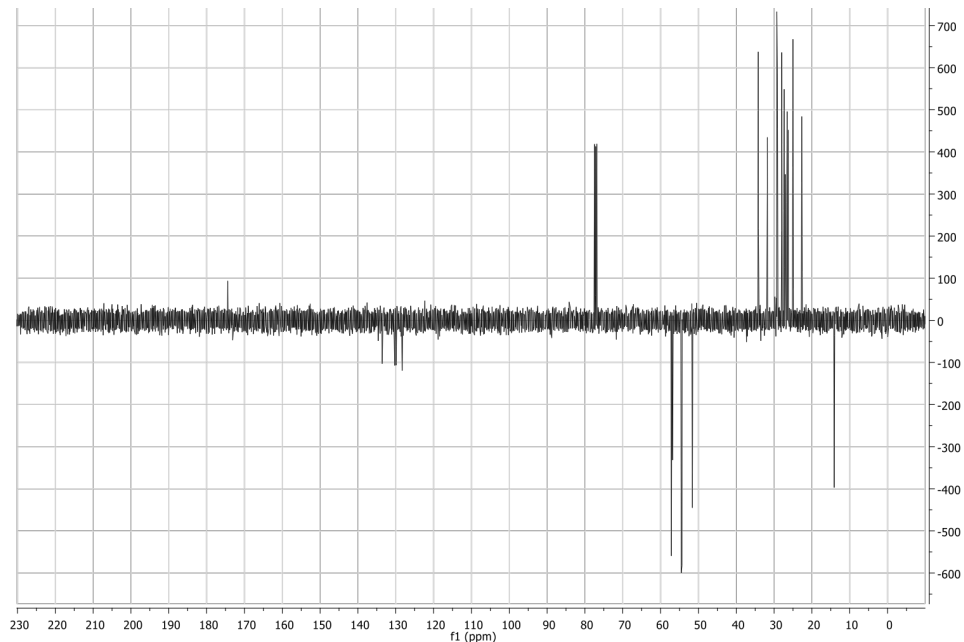


Figura 13. Espectro de ^{13}C -RMN de 9,10-12,13-diepoistearato de metilo.

6.3 Reacción de Transposición.

Condiciones de la reacción de transposición.

El catalizador correspondiente se disuelve en 5mL de trifluorotolueno. A continuación, se añade 1 mmol (312,49 mg) del epóxido del oleato de metilo y se agita la disolución a 120°C a reflujo. La reacción se monitoriza con el tiempo mediante cromatografía de gases.

TRATAMIENTO:

- ✓ Catalizador homogéneo: Se filtra la disolución a través de una pipeta Pasteur (dentro se incorpora un trozo de algodón y sílice). Para terminar, se evapora el disolvente a vacío.
- ✓ Catalizador heterogéneo: Se filtra la disolución en placa filtrante, lavando el catalizador con diclorometano. Finalmente, se evapora el disolvente en el rotavapor.

Las condiciones cromatográficas son las siguientes:

Cromatógrafo: Agilent 7890N con detector FID
Columna: Zebron ZB-5HT 30m x 0,25mm x 0,25µm
Tª detector: 250°C
Tª inyector: 280°C
Gas portador: Helio
Tª inicial: 70 °C (4 min)
Rampa 1: 25°C/min hasta 150°C (0 min)
Rampa 2: 5°C/min hasta 250°C (15 min)

Tiempos de retención:

- 9,10-epoxiestearato de metilo: 24,8min.
- 9(10)-oxoestearato de metilo: 24,9 min.

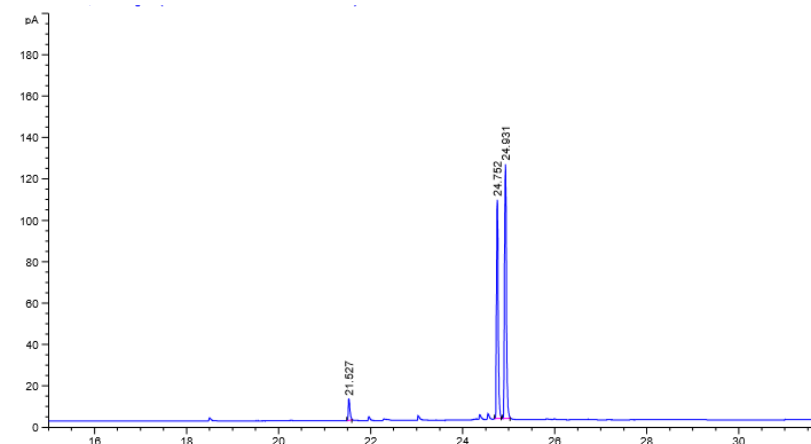


Figura 14. Cromatograma reacción de transposición

Caracterización del producto: 9(10)-oxoestearato de metilo.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm, 400 MHz): 3,63 (s, 3H), 2,35 (t, 2H, $J=8,0$ Hz), 2,26 (t, 2H, $J=8,0$ Hz), 1,55 (m, 5H), 1,25 (m, 20H), 0,84 (t, 3H, $J=8,0$ Hz).

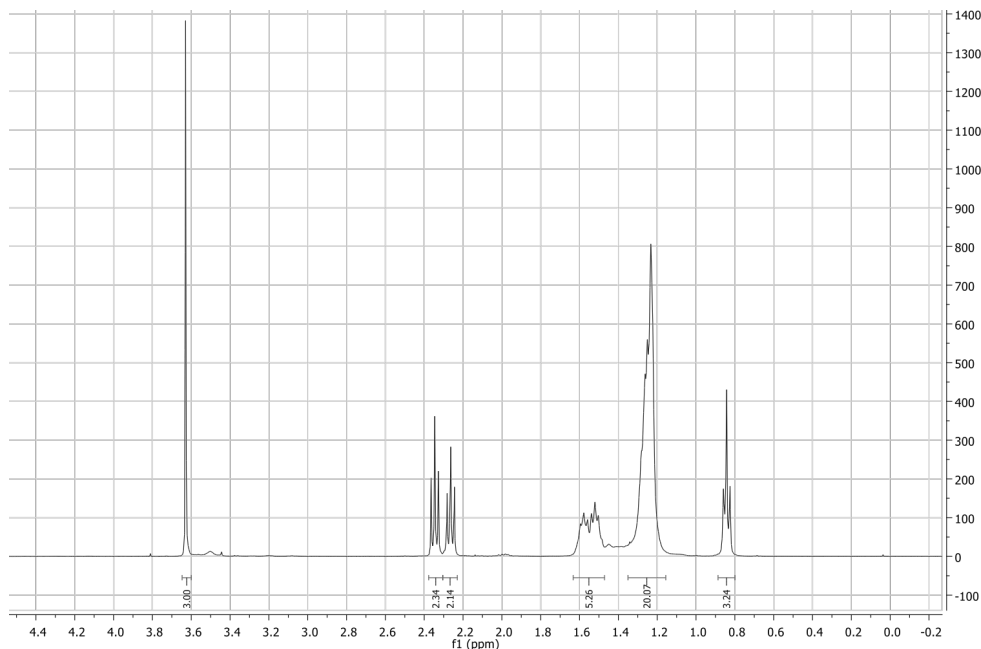


Figura 15. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de 9(10)-oxoestearato de metilo.

$^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , δ ppm, 300 MHz): 211,70, 211,64, 174,34, 51,50, 42,92, 42,90, 42,83, 42,78, 34,14, 34,11, 31,95, 31,90, 29,52, 29,50, 29,46, 29,35, 29,28, 29,25, 29,22, 29,14, 29,12, 29,02, 24,98, 24,94, 23,97, 23,89, 23,82, 22,74, 22,72, 14,17.

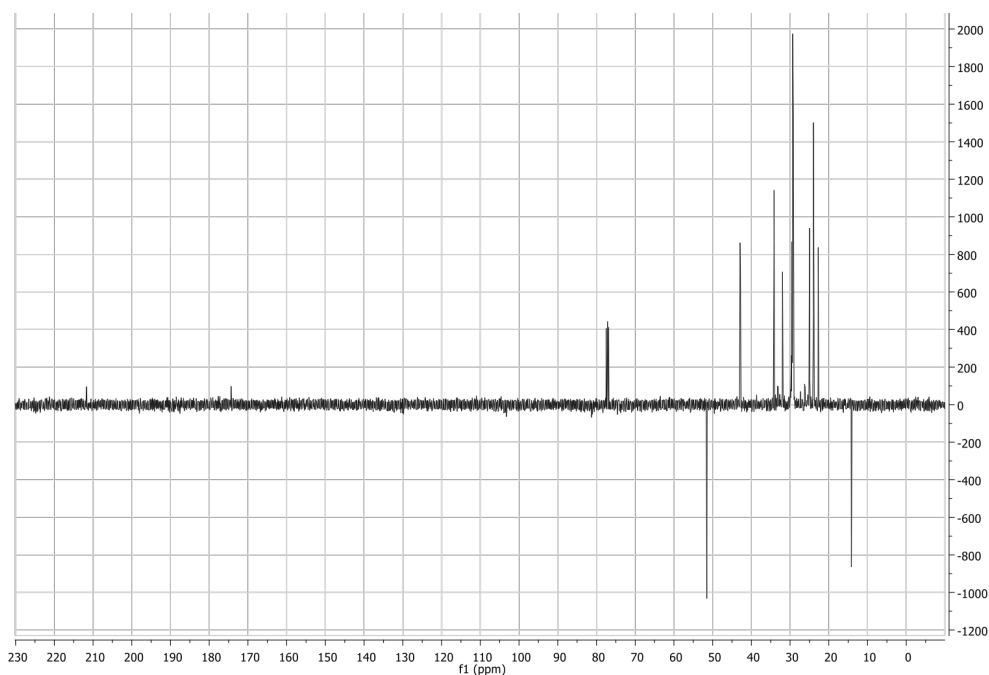


Figura 16. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ de 9(10)-oxoestearato de metilo.

7. Bibliografía

- ¹ P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- ² U. Biermann, W. Friedt, S. Lang, W. Lühs, G. Machmüller, J.O. Metzger, M.Rüsch gen. Klaas, H.J. Schäfer, M.P. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2209.
- ³ J. Zelin, A.F. Trasarti, C.R. Apesteguía, *Catal. Commun.*, **2013**, *42*, 84-88.
- ⁴ M. A. Sánchez, V.A. Mazzieri, M. Oportus, P. Reyes, C.L. Pieck, *Catal. Today*, **2013**, *213*, 81-86.
- ⁵ J. Sepulveda, S. Teixeira, U. Schuchardt, *Appl. Catal. A*, **2007**, *318*, 213-217.
- ⁶ H. Shi, Z. Zhang, Y. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, *238*, 13-25.
- ⁷ M. Sedighipour, A.H. Kinafar, W.A.K. Mahmood, M.H. Azarian, *Inorg. Chim. Acta*, **2017**, *457*, 116-121.
- ⁸ N. Prilechajew, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, **1909**, *42*, 4811-4815.
- ⁹ M. de Torres, I. W. C. E. Arends, J. A. Mayoral, E. Pires, G. Jiménez-Osés, *Appl. Catal. A*, **2012**, *425*, 91.
- ¹⁰ N. Scotti, N. Ravasio, R. Psaro, C. Evangelisti, S. Dworakowska, D. Bogdal, F. Zaccheria, *Catal. Commun.*, **2015**, *64*, 80-85.
- ¹¹ G. Du, A. Tekin, E.G. Hammond, L.K. Woo, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2004**, *81*, 477-480.
- ¹² M. Guidotti, I. Batonneau-Gener, E. Gianotti, L. Marchese, S. Mignard, R. Psaro, M. Sgobba, N. Ravasio, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *111*, 39-47.
- ¹³ Y.N. Lye, J. Salimon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2015**, *92*, 257-266.
- ¹⁴ G. Fogassy, P. Ke, F. Figueras, P. Cassagnau, S. Rouzeau, V. Courault, G. Gelbard, C. Pinel, *Appl. Catal. A*, **2011**, *393*, 1-8.
- ¹⁵ B. Morandi, Z.K. Wiickens, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 1-6.
- ¹⁶ M. Winkler, M.A.R. Meier, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 1784-1788.
- ¹⁷ A. Jamalian, B. Rathman, G.L. Borosky, K.K. Laali, *Appl. Catal. A*, **2014**, *486*, 1-11.
- ¹⁸ K.M. Doll, G.B. Bantchev, R.E. Murray, *ACS Sust. Chem. Eng.*, **2013**, *1*, 39-45.
- ¹⁹ L.A. Ríos, B.A. Llano, W.F. Hoelderich, *Appl. Catal. A*, **2012**, *445-446*, 346-350.