



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

**“Optimización de las condiciones de reacción para
la transesterificación de fenilacetato de metilo con
t-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTA:

JAHZEEL SANTIAGO LÓPEZ

DIRECTORES:

DRA. MYRIAM MELÉNDEZ RODRÍGUEZ

DR. OSCAR RODOLFO SUÁREZ CASTILLO



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
School of Engineering and Basic Sciences
Área Académica de Química
Department of Chemistry



Mineral de la Reforma, Hgo., a 31 de enero de 2019

Número de control: ICBI-D/088/2019
Asunto: Autorización de impresión.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Jahzeel Santiago López**, quien presenta el trabajo de titulación **"Optimización de las condiciones de reacción para la transesterificación de fenilacetato de metilo con t-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis"** después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE:	M. en C. Araceli Sierra Zenteno
PRIMER VOCAL:	Dra. Myriam Meléndez Rodríguez
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Susana Rojas Lima
TERCER VOCAL:	Dra. Ana María Herrera González
SECRETARIO:	Dra. Maricruz Sánchez Zavala
PRIMER SUPLENTE:	Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
SEGUNDO SUPLENTE:	Dra. Nayely Trejo Carbajal

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.



Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI

ORSC/SEPC



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México, C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2200, 2201
Fax 6502
aaq_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

Esta tesis se llevó a cabo en el laboratorio 6 del Área Académica de Química del Instituto de Ciencias Básica e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Fue dirigida por los Dres. Myriam Meléndez Rodríguez y Oscar Rodolfo Suárez Castillo.

Esta tesis se llevó a cabo con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), forma parte de los proyectos intitulados “Hidrólisis de ésteres y monohidrólisis de diésteres mediante el uso de *t*-BuNH₂/H₂O/disolvente/ácido de Lewis y radiación de microondas” (No. De referencia 183481) y “Red-PRODEP (2016-2017) Síntesis química y supramolecular”.

DEDICATORIAS

A mis padres Didi y Pablo porque me han enseñado a no rendirme pese a las adversidades y seguir adelante siempre.

A mis hermanos Gerson y Sandy por el apoyo, y sus palabras de aliento a lo largo de este camino. A mis sobrinos Fer, Nanito, Roger así como Adrianito por inyectarme de su energía, los amo.

De manera muy especial le dedico este maravilloso logro a mi mamá Edith porque eres el vivo ejemplo de fortaleza, abnegación, amor y comprensión. También a mi papá que ha creído en mí siempre a pesar de las circunstancias.

A mi Tía Liz quien me puso un objetivo en la vida y sé que es la mejor decisión que he tomado hasta el momento.

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas importantes en mi vida a las que quiero agradecer tanto su amistad como apoyo, no sólo en la realización de esta tesis sino también en ámbitos personales, laborales, y a lo largo de mi vida.

De igual manera agradezco a toda mi familia: A ti mamita y papá por creer en mí, sé que han sacrificado muchas cosas, pero quiero sepan que gracias a ustedes y la educación que obtuve me enseñaron a valorar lo que tengo, gracias por sus oraciones y esperarme siempre cada día y noche hasta que llegaba a casa. A mis hermanos, Gerson y Sandy porque a pesar de que ya no vivíamos juntos siempre me daban ánimos por medio de mensajes y llamadas que alegraban mi día, así como hospedaje cuando se me hacía tarde☺. Gracias Tía Liz por no perder tampoco la fe en mí y animarme aquella vez que no tenía más deseos de estudiar, me impulsaste a tener una meta en la vida y he aquí los resultados. Tía Bibis gracias por esos mensajes que siempre veo cada mañana y me animan siempre a tener un gran día☺.

Mis cuñados Amanda y Rafael por los consejos y enseñanzas.

De corazón gracias a Naye, Claudia, Evelyn, Alberto, Uriel y Erick por los buenos momentos que compartimos en el laboratorio durante unos años, pero sobre todo por apoyarme siempre en laboratorio y hacerme sentir como parte de ustedes. Dra. Nayely, infinitas y personales gracias por todos tus conocimientos transmitidos, así como animarme a escribir y darle vida a esta tesis, un poco tardada, pero al fin terminé.

Gracias a mis amigos Diana, Jonathan y Jennifer por igual creer en mí y ser parte de mi vida, tanto en la universidad, así como parte de las vivencias que pasamos juntos. Por sus consejos a veces no tan acertados, pero siempre he notado el apoyo incondicional por parte suya.

Por último y no menos importante a los miembros del jurado por sus aportaciones para mejorar el presente trabajo.

De manera muy especial y con profunda admiración y respeto a los Doctores; Dra. Myriam Meléndez Rodríguez y el Dr. Oscar R. Suárez Castillo, gracias por hacerme sentir como en casa en su laboratorio y abrirme las puertas del mismo. También por compartir sus conocimientos conmigo, por estar pendiente de mí en cuestiones académicas al igual que personales.

“What’s the point in worrying about being cool
When there’s a million things to learn they never
teach you in school?”

▲KM▲

ABREVIATURAS.

Ala	Alanina	n-Bu	<i>n</i> -butilo
Bn	bencilo	nm	nanómetros
°C	grados Celsius	Psi	libra por pulgada cuadrada
ccf	cromatografía en capa fina	<i>p</i> -TsOH	ácido <i>para</i> -toluensulfónico
Cuant.	cuantitativo	RMN de ¹ H	resonancia magnética nuclear de protón
Cp	ciclopentadienilo	t. amb.	temperatura ambiente
DMEA	dimetiletanolamina	<i>t</i> -Bu	<i>terc</i> -butilo
Equiv.	equivalentes	Thr	treonina
Et	etilo	THF	tetrahidrofurano
g	gramo	UV	ultravioleta
h	hora(s)	W	watts
<i>i</i> -Pr	<i>isopropilo</i>	X	halógeno
Me	metilo		
Met	metionina		
MHz	megahertz		
min	minutos		
mL	mililitros		
mmol	milimol		
Mpa	megapascales		

ÍNDICE

	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	4
2.1 Metodologías usadas para llevar a cabo reacciones de transesterificación.....	4
Transesterificación catalizada con ácidos de Brønsted.	4
Transesterificación catalizada con ácidos de Lewis.	5
Transesterificación catalizada con bases orgánicas (aminas).	8
Transesterificación catalizada con bases inorgánicas.	9
Transesterificación en condiciones neutras.	10
2.2 El biodiésel y su obtención mediante la reacción de transesterificación.	12
3 JUSTIFICACIÓN	18
4 OBJETIVO	19
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	20
6 CONCLUSIONES	29
7 PARTE EXPERIMENTAL	30
7.1 Generalidades.....	30
7.2 Obtención de 2-feniletanoato de etilo (29).....	30
7.3 Método general para la transesterificación.....	31
7.4 Método general para la transesterificación y obtención de biodiésel.....	31
8 REFERENCIAS	32
9 APÉNDICE	34

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el arte y la ciencia de la síntesis orgánica tienen un largo camino por recorrer. Continuamente se están modificando, mejorando y descubriendo métodos para llevar a cabo las transformaciones necesarias en los compuestos químicos.

El desarrollo de métodos suaves y selectivos de protección y desprotección de grupos funcionales ha tenido gran auge en la síntesis orgánica. En particular, es de gran valor sintético la conversión de un grupo protector en la presencia de otro, de tal forma que en algunos procesos de síntesis esta selectividad es la etapa crítica de la transformación de un reactivo en el producto.

Uno de los grupos funcionales ampliamente utilizado en síntesis orgánica y que se encuentra presente de forma importante en moléculas de origen natural son los ácidos carboxílicos, éstos generalmente requieren ser protegidos y el método más utilizado es su transformación a ésteres, Los ésteres sirven como intermediarios en la síntesis de multietapas de productos naturales.

Los ésteres generalmente se obtienen mediante la condensación de un ácido carboxílico con un alcohol en una variedad de condiciones de reacción.^{1,2} Sin embargo, también se han descrito diversas metodologías en las cuales un éster se trata con un alcohol, por lo general en exceso, proceso al que se le conoce como transesterificación o alcoholisis.³⁻⁵

El proceso de transesterificación es una forma importante de preparar un gran número de ésteres, desde los más simples hasta los más complejos, sin pasar por el ácido carboxílico. La transesterificación se puede utilizar para convertir un tipo de éster en otro que pueda ser removido bajo condiciones de reacción diferentes.

Algunos de los ésteres que se pueden obtener a través de estos métodos son los de metilo, etilo, *t*-butilo, mentilo, *n*-butilo, bencilo e isopropilo^{3,4} (Figura 1).

Por otro lado, con la finalidad de contribuir a la mejora del medio ambiente, la química busca el desarrollo de fuentes de energía alterna y una de las propuestas se basa en el uso de biodiésel. El biodiésel⁶ es un líquido que se obtiene a partir de lípidos complejos como aceites vegetales o grasas animales, con o sin uso previo, mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación que se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del gasóleo obtenido del petróleo. Desde el punto de vista químico, los aceites vegetales y las grasas animales son triacilglicéridos por lo que el biodiésel no puede obtenerse a partir de grasa de origen inorgánico, como el aceite lubricante.

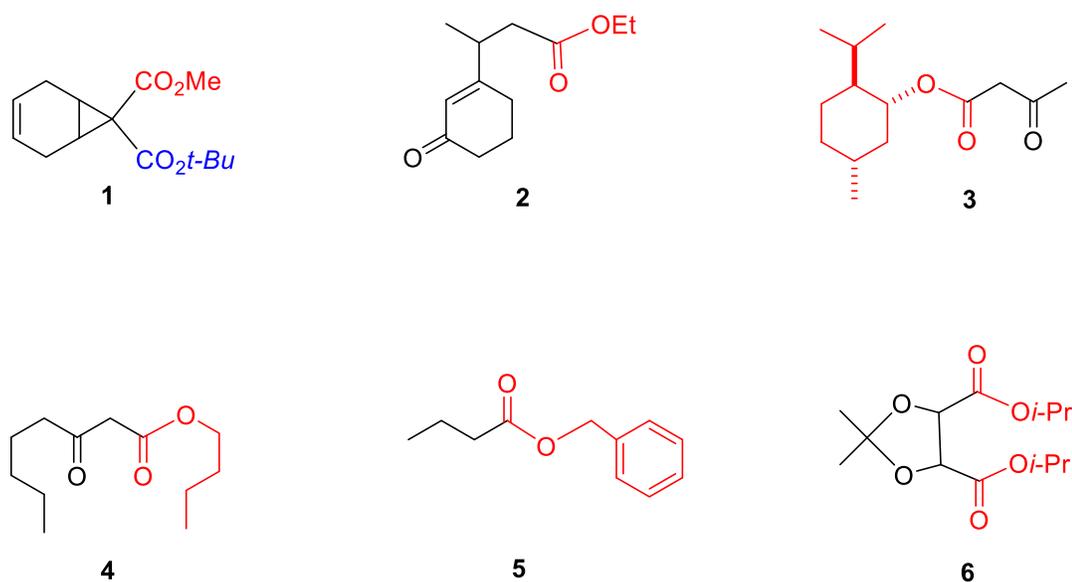
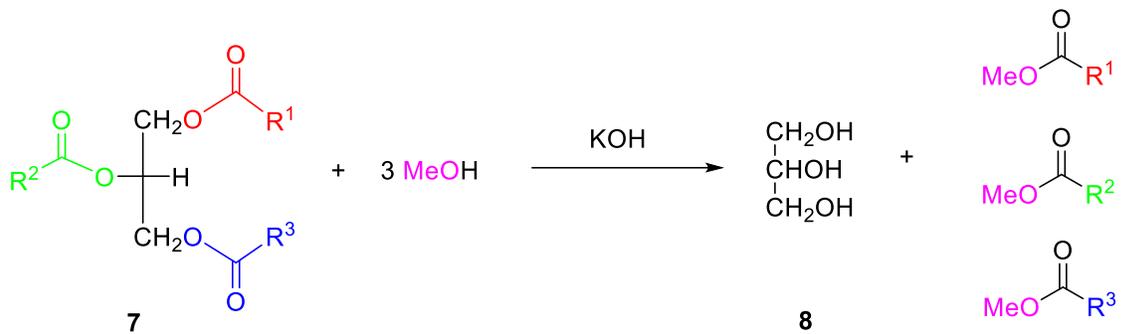


Figura 1. Diversos ésteres utilizados para la protección de los correspondientes ácidos carboxílicos.

Cada molécula de triacilglicérido **7** está constituida por tres moléculas de ácido graso y una molécula de glicerina (**8**), formando triésteres de glicerol (**7**). La obtención de biodiésel consiste en separar los ácidos grasos de la glicerina con ayuda de un catalizador (NaOH o KOH) y unir cada uno de ellos a una molécula de metanol o de etanol para formar los correspondientes ésteres de metilo o etilo mediante transesterificación (Esquema 1).



Esquema 1. Transesterificación de triglicéridos (**7**) para obtener biodiésel.

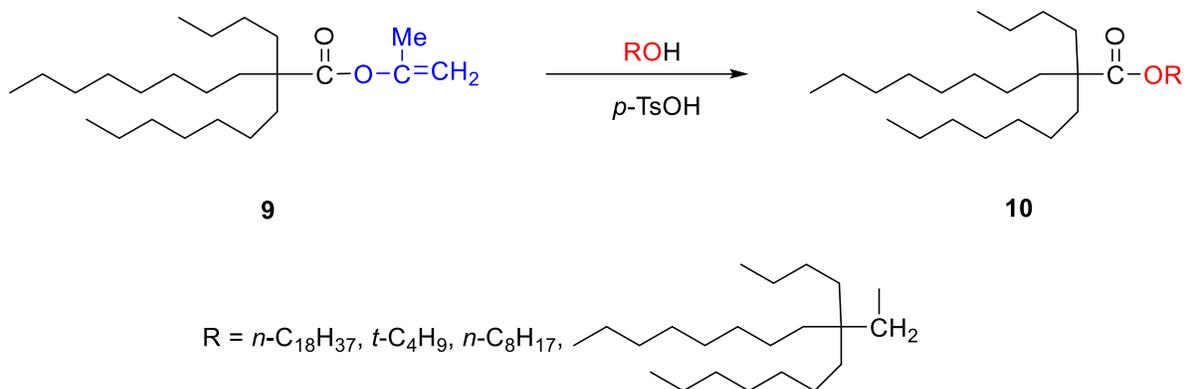
2. ANTECEDENTES

Se han desarrollado una gran variedad de metodologías para llevar a cabo reacciones de transesterificación en las que se utilizan diferentes catalizadores, tales como ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis, bases orgánicas e inorgánicas, enzimas y anticuerpos,^{5,7,8-16} siendo los más comúnmente usados los grupos metoxi, etoxi, *t*-butoxi, aliloxi y benciloxi.^{4,5,8,9} A continuación se mencionan algunas de estas metodologías.

2.1 Metodologías usadas para llevar a cabo reacciones de transesterificación.

Transesterificación catalizada con ácidos de Brønsted.

La transesterificación por catálisis ácida se ha llevado a cabo usando diferentes ácidos próticos como sulfúrico, sulfónico, fosfórico, clorhídrico, *p*-toluensulfónico, entre otros⁵. De éstos, uno de los más usados es el ácido *p*-toluensulfónico (*p*-TsOH). Así, cuando el éster **9**, impedido estéricamente, se trató con ácido *p*-toluensulfónico y diferentes alcoholes a 175 °C se obtuvieron los correspondientes ésteres **10** en rendimientos del 70 al 95% (Esquema 2).¹⁷

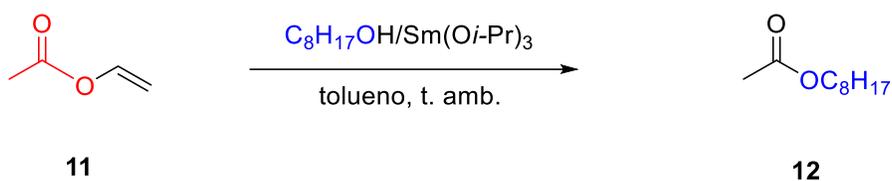


Esquema 2. Transesterificación con ácido *p*-toluensulfónico.

Transesterificación catalizada con ácidos de Lewis.

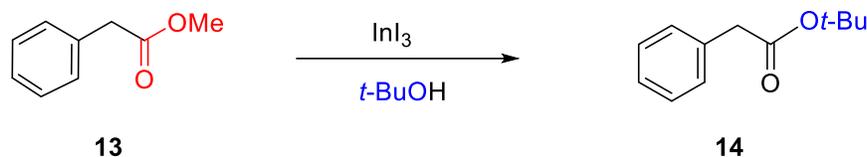
De la gran variedad de ácidos de Lewis estudiados en la transesterificación destacan compuestos de samario, estaño, indio e ytrio.

Los complejos de samario se han usado recientemente en aplicaciones catalíticas en reacciones de hidrobromación,¹⁸ hidroaminación,¹⁹ hidrogenación de alquenos²⁰ y transesterificación.⁸ Como ejemplo de transesterificación el acetato de vinilo **11** reacciona con octanol y el complejo $\text{Sm}(\text{O}i\text{-Pr})_3$ a temperatura ambiente para dar el correspondiente éster octílico **12** con rendimiento del 99% (Esquema 3).⁸



Esquema 3. Transesterificación catalizada con $\text{Sm}(\text{O}i\text{-Pr})_3$.

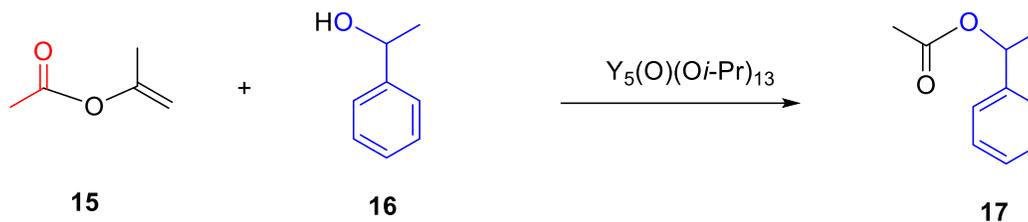
Los halogenuros de indio han sido utilizados exitosamente como catalizadores en el proceso de transesterificación. Una variedad de alcoholes, especialmente terciarios, que son menos reactivos, se acilan con ésteres utilizando InI_3 . Esto representa una gran ventaja ya que la mayoría de los métodos de transesterificación favorecen el proceso en sentido inverso, es decir, los alcoholes primarios reaccionan más favorablemente. El InI_3 no es lo suficientemente activo, y las conversiones completas se obtienen solo cuando se emplea dicho compuesto en cantidades estequiométricas.⁸ Así, cuando el fenilacetato de metilo (**13**) se trató con InI_3 en *t*-BuOH se obtuvo el fenilacetato de *t*-butilo (**14**) (Esquema 4).



Esquema 4. Transesterificación catalizada con InI_3 .

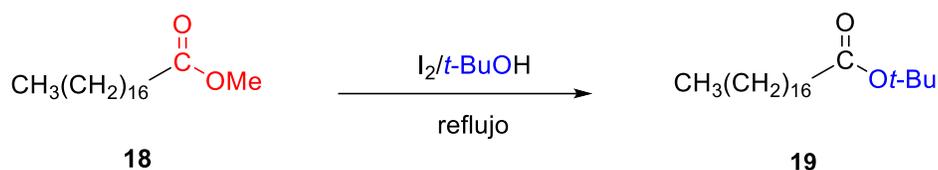
El uso de $\text{Y}_5(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_{13}$ como catalizador en reacciones de transesterificación fue descrito por Grasa y colaboradores. La acidez de este catalizador no interfiere con la presencia de dobles enlaces o epóxidos. Además, es selectivo al reaccionar preferentemente con alcoholes primarios sobre secundarios.

Frecuentemente los alcoholes primarios se pueden acilar usando acetatos de isopropenilo o vinilo. Sin embargo, en la acilación de los alcoholes secundarios el acetato de isopropenilo (**15**) es el reactivo de elección. Así, cuando **15** se trató con el alcohol **16** en presencia del complejo $\text{Y}_5(\text{O})(\text{O}i\text{-Pr})_{13}$ se llevó a cabo la transesterificación y se obtuvo el acetato **17** con 99% de rendimiento (Esquema 5).



Esquema 5. Transesterificación de **15** catalizada con el complejo $Y_5(O)(Oi-Pr)_{13}$.

Kaimal y colaboradores desarrollaron un medio de transesterificación en donde utilizan yodo como catalizador.¹⁶ Con este método se llevó a cabo la transesterificación de ésteres de metilo o isopropilo con una variedad de alcoholes como MeOH, *i*-PrOH, *t*-BuOH y *n*-BuOH. Así, cuando el octadecanoato de metilo (**18**) se trató con yodo y *t*-BuOH bajo reflujo se obtuvo el éster *t*-butílico **19** con 45% de rendimiento (Esquema 6).

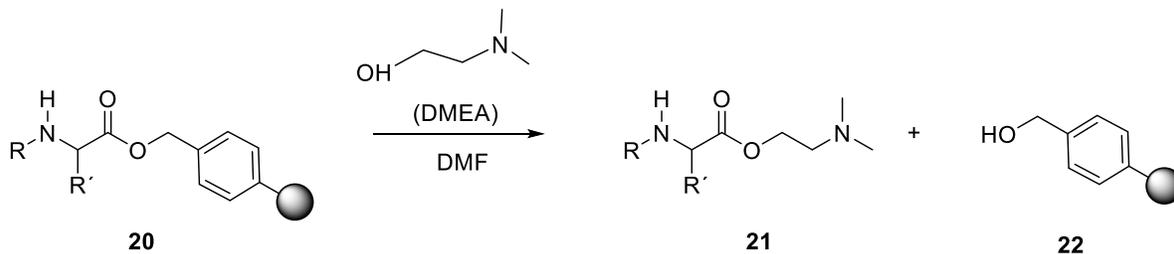


Esquema 6. Transesterificación de **18** catalizada con I_2 .

Transesterificación catalizada con bases orgánicas (aminas).

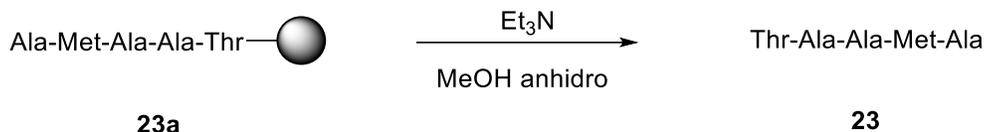
Las aminas son compuestos ampliamente usados en síntesis orgánica.^{2,3} En las reacciones de transesterificación dos de las características a considerar de las aminas son el impedimento estérico y la basicidad, las cuales tienen una relación directa con la naturaleza primaria, secundaria o terciaria de las aminas. Hay una gran variedad de aminas que se han utilizado para catalizar reacciones de transesterificación, a continuación se mencionan algunos ejemplos.

El 2-(dimetilamino)etanol (DMEA) ha sido usado para llevar a cabo la transesterificación de péptidos.²¹ Esta reacción es autocatalizada debido a que el grupo funcional alcohol (reactante) y el grupo funcional amino (catalizador), forman parte del mismo compuesto. Al concluir la síntesis en fase sólida de un péptido como **20**, éste se libera del soporte al que se encuentra unido **22** mediante una reacción de transesterificación con DMEA obteniéndose el aminoéster del péptido **21** con 56% de rendimiento (Esquema 7).



Esquema 7. Transesterificación de péptidos catalizada con DMEA.

De manera similar Nagaraj²² y colaboradores describieron la liberación de péptidos de una resina de poliestireno mediante una reacción de transesterificación catalizada con Et₃N/MeOH. Así, el péptido-resina **23a** se trató con metanol anhidro y Et₃N liberándose el pentapéptido **23** con 56% de rendimiento (Esquema 8).

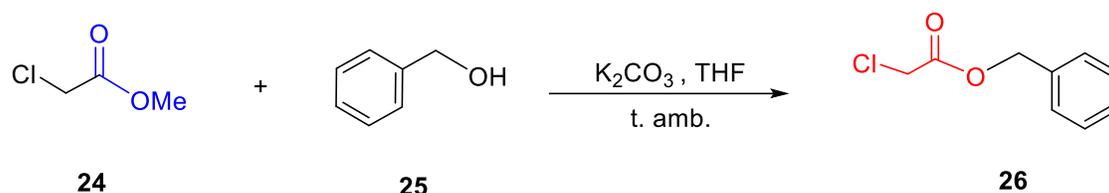


Esquema 8. Transesterificación de péptidos catalizada con Et₃N.

Transesterificación catalizada con bases inorgánicas.

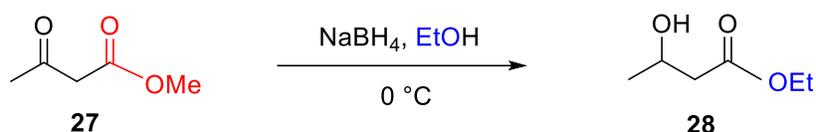
Para llevar a cabo los procesos de transesterificación mediante catálisis básica se usan una gran variedad de alcóxidos, de los cuales los de sodio y potasio son los más comunes. Además de alcóxidos también se han utilizado acetatos metálicos, óxidos y carbonatos.⁵

Synoradzky y colaboradores describieron un método para llevar a cabo la transesterificación del α -cloroacetato de metilo (**24**) con alcohol bencílico (**25**) en presencia de K₂CO₃ como base.⁹ La presencia de un sustituyente halógeno o un grupo alcóxido en posición alfa al grupo carbonilo del éster es necesaria ya que activa la reacción de transesterificación. Así, cuando el éster metílico **24** se trató con K₂CO₃ y alcohol bencílico (**25**) en tetrahidrofurano (THF) a temperatura ambiente se obtuvo **26** con 46% de rendimiento (Esquema 9).



Esquema 9. Transesterificación con K_2CO_3 .

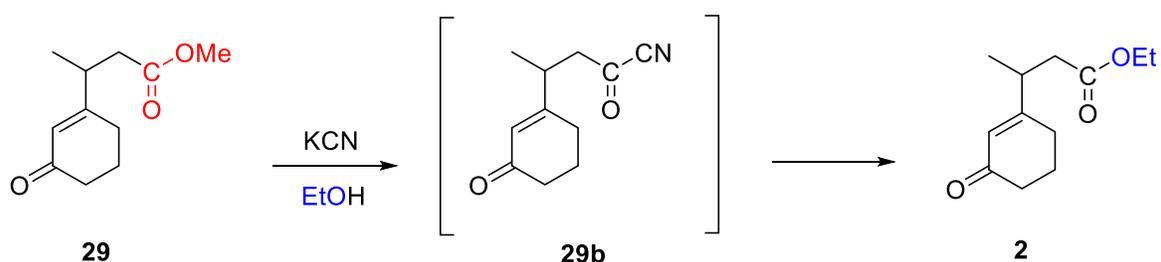
Chadha y Padhi desarrollaron un método de transesterificación utilizando borohidruro de sodio ($NaBH_4$) como catalizador y metanol o etanol como disolvente (5 mL). Así, la reducción del acetoacetato de metilo (27) con $NaBH_4$ /EtOH resultó en la formación del 3-hidroxiacetato de etilo (28) con 65% de rendimiento, que se incrementa si se utiliza el triple de volumen de alcohol y tiempos de reacción más prolongados (Esquema 10).¹² Debido a la baja solubilidad del $NaBH_4$ en otros alcoholes, el campo de aplicación es reducido, sin embargo, se obtuvieron los correspondientes ésteres *n*-propílico, *n*-butílico, alílico y propargílico.



Esquema 10. Transesterificación-reducción de 27 con $NaBH_4$.

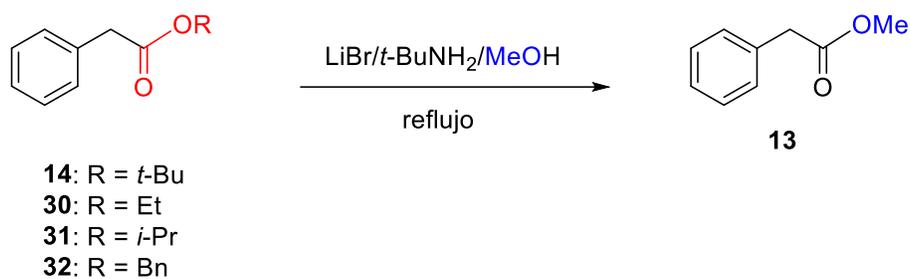
Transesterificación en condiciones neutras.

El cianuro de potasio ha sido útil en la transesterificación de compuestos sensibles a condiciones ácidas o básicas. Así, la reacción en solución etanólica del éster metílico 29 con una cantidad equimolar de KCN a $25\text{ }^\circ\text{C}$ dio como resultado el éster de etilo 2 (Esquema 11).²³



Esquema 11. Transesterificación con KCN.

En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado un método eficiente y sencillo para llevar a cabo reacciones de transesterificación de los diferentes ésteres de fenilacetato **14**, **30-32** mediante el uso del sistema LiBr/*t*-BuNH₂/MeOH bajo reflujo (Esquema 12),²⁴ obteniéndose en todos los casos fenilacetato de metilo (**13**), en rendimientos cuantitativos.



Esquema 12. Transesterificación de los ésteres de fenilacetato **14**, **30-32** con LiBr/*t*-BuNH₂/MeOH.

2.2 El biodiésel y su obtención mediante la reacción de transesterificación.

El biodiésel es un biocombustible líquido semisintético que se obtiene a partir de lípidos naturales ya sean aceites vegetales (Figura 2) o grasas animales, que pueden ser reciclados o no. Los aceites o grasas naturales (triacilglicéridos) se combinan con etanol o metanol en presencia de un catalizador para generar una reacción que produce los correspondientes ésteres grasos de metilo o etilo (biodiésel), los cuales pueden ser mezclados con diésel o usados directamente como combustibles en motores comunes.⁶ El biodiésel obtenido mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación se aplica en la preparación de sustitutos totales o parciales del petrodiesel o gasóleo obtenido del petróleo. Así se disminuyen de manera considerable las emisiones contaminantes a la atmósfera.

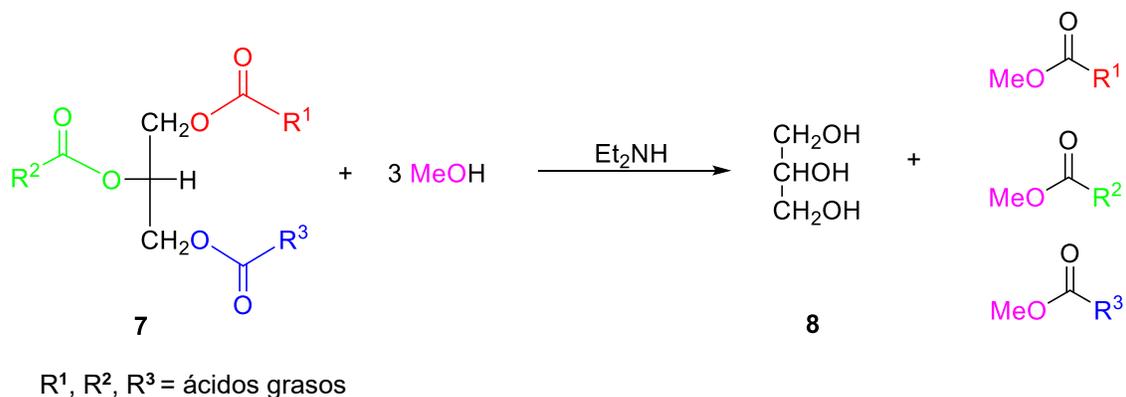
En la literatura se encuentran descritas diferentes metodologías para la obtención de biodiésel utilizando diferentes condiciones y catalizadores. A continuación se mencionan algunos ejemplos de estas metodologías.



Imagen: <http://www.liceoagb.es/quimiorg/biocombustibles/index.html>

Figura 2. Biodiésel obtenido de aceite vegetal.

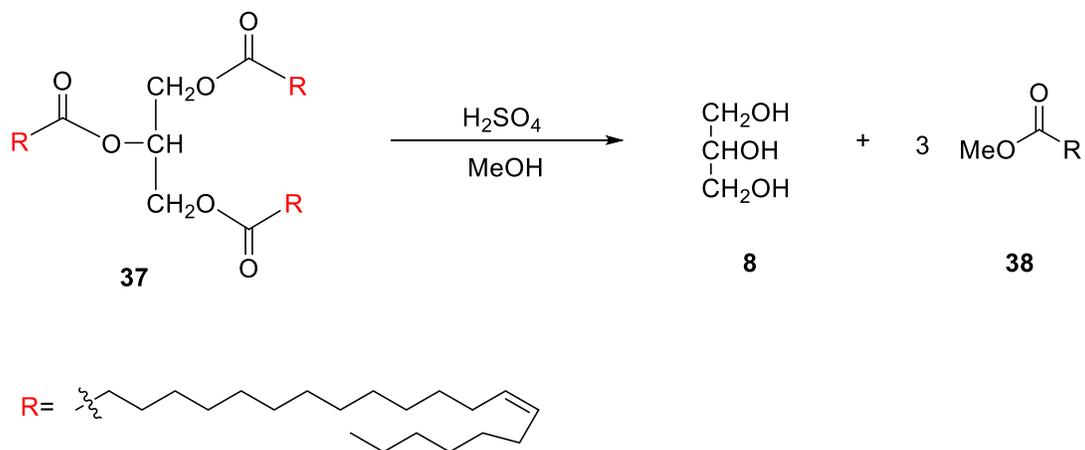
Čerče y Peter describieron un método de transesterificación de aceites utilizando diversas aminas como catalizador, tales como *N,N*-dimetiltrimetilendiamina, dietilamina, 4-metilpiperidina y tetrametildiaminotetraetano en MeOH.²⁵ Así, cuando el aceite fue tratado con dietilamina y metanol, el producto de transesterificación se obtuvo con rendimiento mayor de 98% (Esquema 13).



Esquema 13. Obtención de biodiésel mediante transesterificación de aceites con metanol en presencia de una amina.

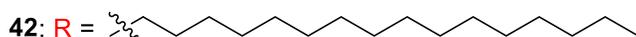
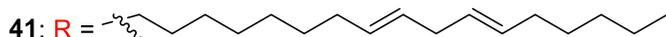
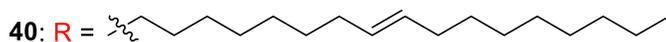
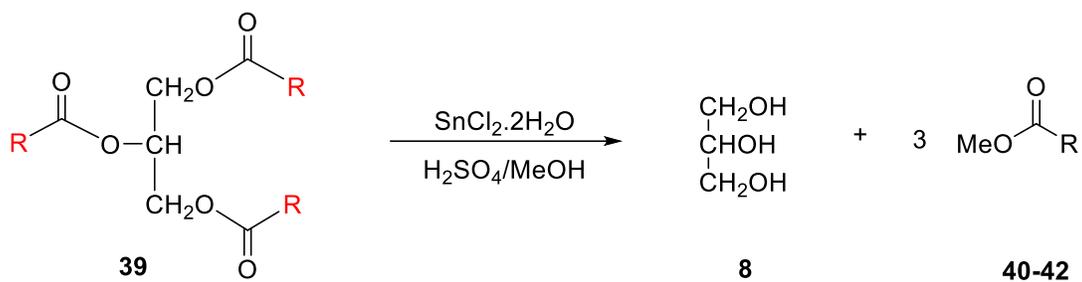
Por otro lado, Bunyakiat y colaboradores desarrollaron un método de transesterificación de aceites de coco (**33**) y almendra de palma con metanol supercrítico en presencia de catalizadores convencionales, en un reactor a diferentes valores de temperatura y presión (Esquema 14).²⁶ Así, encontraron que la condición óptima de reacción para la producción del éster metílico **34** es a 350 °C y 19 Mpa obteniendo un rendimiento de 96%.

Por su parte Ataya y colaboradores describieron un método en el que el aceite de canola (**37**) se hace reaccionar con H_2SO_4 a temperatura ambiente en MeOH, con la finalidad de generar un ácido graso que a su vez actúe como catalizador en la transesterificación (Esquema 16).²⁸



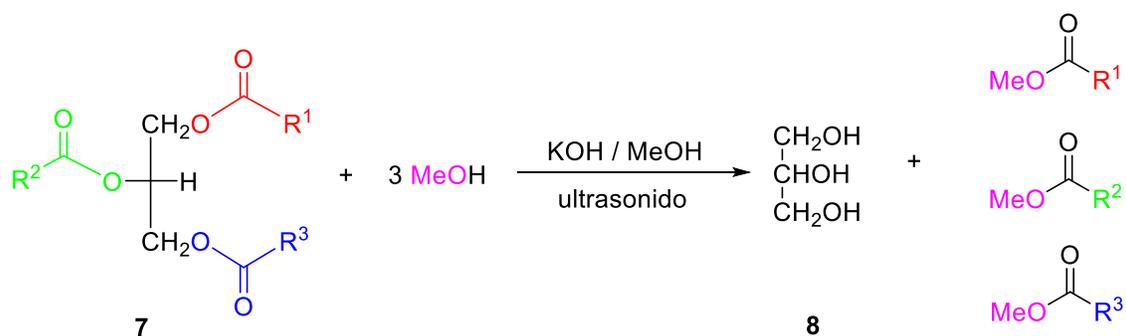
Esquema 16. Transesterificación de aceite de canola (**37**) con $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{MeOH}$.

Einloft y Magalhães describieron un método utilizando compuestos de estaño $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO}$ o $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2)^{29}$ para llevar a cabo la transesterificación del aceite de salvado de arroz (**39**) en presencia de H_2SO_4 y metanol obteniendo rendimientos de 69% y evidenciando que es viable la utilización de compuestos metálicos como catalizadores para la obtención de biodiésel (Esquema 17).



Esquema 17. Transesterificación de aceite de salvado de arroz **39** usando compuestos de estaño como catalizador.

Singh y Fernando³⁰ llevaron a cabo la obtención de biodiésel con KOH en MeOH y ultrasonido, logrando la transesterificación en 5 minutos con rendimientos cuantitativos (Esquema 18).



R¹, R², R³ = ácidos grasos

Esquema 18. Transesterificación de aceite vegetal con KOH/MeOH/ultrasonido.

La mayoría de las metodologías mencionadas anteriormente implican condiciones de reacción drásticas y/o catalizadores costosos, por lo que resulta difícil llevarlas a la práctica. El biodiésel se produce principalmente en reactores, donde la energía requerida para el calentamiento es proporcional a la cantidad de mezcla que se introduce.

Considerando que la metodología de transesterificación desarrollada en nuestro equipo de trabajo usando LiBr/*t*-BuNH₂/MeOH es un método sencillo y económico, que ocurre bajo condiciones suaves de reacción y en rendimientos cuantitativos, resultó interesante optimizar estas condiciones de transesterificación para obtener fenilacetato de metilo (**13**) a partir del compuesto fenilacetato de etilo (**30**) y explorar su uso en la generación de biodiésel mediante la transesterificación de aceites vegetales comerciales.

3 JUSTIFICACIÓN.

La reacción de transesterificación juega un papel importante en la síntesis orgánica moderna. En la literatura se han descrito una gran variedad de metodologías para la transesterificación de ésteres; sin embargo, su uso es limitado ya que la mayoría de éstas implican condiciones de reacción drásticas o los catalizadores utilizados son tóxicos o costosos. Debido a esto resulta importante el desarrollo de nuevas metodologías de transesterificación versátiles que se lleven a cabo en condiciones de reacción suaves y que además sean económicas y eficientes.

Así también, tomando en cuenta que las metodologías de transesterificación permiten la obtención de biodiésel, considerado como fuente de energía alterna que contribuye a la mejora del ambiente, cobra especial interés el explorar si los nuevos métodos de transesterificación como el desarrollado en nuestro grupo de investigación usando $\text{LiBr}/t\text{-BuNH}_2/\text{MeOH}$ bajo reflujo, pueden ser aplicados para la obtención de biodiésel.

4 OBJETIVO.

Desarrollar una metodología eficiente y de fácil desarrollo experimental para llevar a cabo reacciones de transesterificación mediante el sistema *t*-BuNH₂/ácido de Lewis/MeOH y posteriormente aplicarla para la obtención de biodiésel a partir de aceites comerciales.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Previamente en nuestro grupo de investigación se encontró que los fenilacetatos **14**, **30-32** al tratarlos con *t*-BuNH₂ en MeOH y LiBr se transesterifican al fenilacetato de metilo **13** (Esquema 11, pág 11).³¹ Con estos antecedentes se decidió buscar las mejores condiciones de reacción para lograr la transesterificación de **30** de forma eficiente.

Así, el presente trabajo se inició haciendo reaccionar al fenilacetato de etilo (**30**) con MeOH/LiBr (5 equiv.) en ausencia de *t*-BuNH₂ bajo reflujo, sin embargo, la reacción no procedió y sólo se pudo recuperar el material de partida (Tabla 1, Entrada 1).

Posteriormente, con la finalidad de evaluar la importancia de la *t*-BuNH₂ en la reacción de transesterificación, el éster **30** en solución de MeOH se trató con 20 equiv. de *t*-BuNH₂ en ausencia de ácido de Lewis (LiBr) bajo condiciones de calentamiento convencional obteniendo un rendimiento cuantitativo al cabo de 3.30 h (Tabla 1, Entrada 2). Con base en este resultado se decidió disminuir la cantidad de la amina a 5 equiv. observando un rendimiento similar, pero en mayor tiempo de reacción (Tabla 1, Entrada 3). Posteriormente la cantidad de amina se disminuyó hasta 1 equiv. obteniéndose menor rendimiento y un incremento en el tiempo de reacción (Tabla 1, Entrada 4).

De estos resultados se concluye que la cantidad de *t*-BuNH₂ presente en el medio de reacción es importante para que ésta proceda de manera favorable.

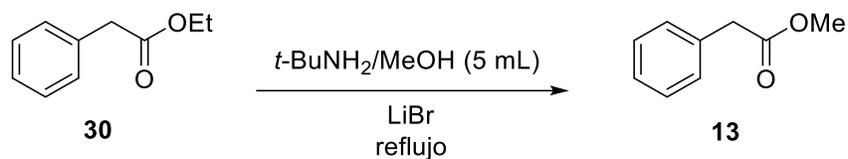
Con la finalidad de disminuir el tiempo de reacción se decidió explorar el uso de un ácido de Lewis en la reacción de transesterificación observando que al utilizar LiBr (3 equiv.) como catalizador, no solo se reduce el tiempo de reacción sino también es posible utilizar únicamente 1 equiv. de *t*-BuNH₂ obteniendo un rendimiento cuantitativo en 45 min (Tabla 1, Entrada 5).

Con base en este resultado se procedió a incrementar la cantidad del ácido de Lewis a 5 equiv. y la transformación ocurrió en 1.0 h (Tabla 1, Entrada 6), por lo que resultó interesante variar tanto la cantidad de LiBr como de *t*-BuNH₂ con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo la transesterificación de **30** (Tabla 1, Entradas 7-11). Se observó que la disminución de *t*-BuNH₂ afecta más al tiempo de reacción que la disminución de LiBr (Tabla 1, Entradas 9 vs 11 y 8 vs 9).

A continuación, se decidió explorar el uso de sales del tipo NaX (NaCl, NaI, NaF y sal común) como ácidos de Lewis para catalizar la reacción de transesterificación de **30** (Tablas 2-4) observándose que el NaCl promueve la reacción en un tiempo mayor que el LiBr, pero con rendimiento similar (Tabla 1, Entrada 7 vs Tabla 2, Entrada 1). También se disminuyeron los equiv. de NaCl de 3 a 1 equiv. observando un incremento en el tiempo de reacción, de manera similar a lo observado con el LiBr (Tabla 1, Entradas 8-11 vs Tabla 2, Entradas 2-5). Cuando se utilizó NaI los resultados también fueron similares (Tabla 3, Entradas 1-6). Sin embargo, al utilizar NaF el tiempo de reacción se incrementó de manera considerable y el rendimiento disminuyó (Tabla 3, Entrada 7).

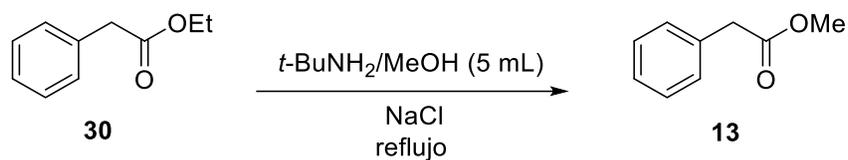
Con respecto al uso de sal común (sal comercial marca La Fina) como catalizador, la transesterificación de **30** se llevó a cabo utilizando 1 y 5 equiv. tanto de sal común como de *t*-BuNH₂ observando tiempos de reacción similares a los obtenidos con LiBr (Tabla 4, Entradas 1 y 2 vs Tabla 1, Entradas 7 y 11). Sin embargo, el uso de sal común resulta interesante debido a que disminuye el costo de la metodología propuesta.

Los espectros de RMN de ¹H de los crudos de reacción obtenidos en los diferentes experimentos se incluyen en el apéndice (Figura 4-29).

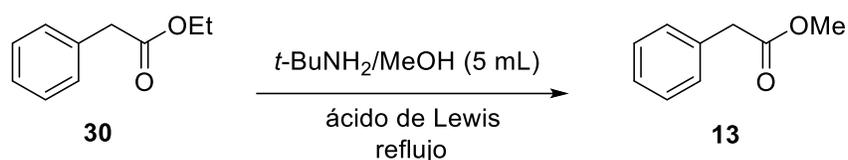
Tabla 1. Reacción de transesterificación de **30** utilizando *t*-BuNH₂/MeOH/LiBr.

Entrada	Ácido de Lewis	Equiv. de ácido de Lewis	Equiv. de <i>t</i> -BuNH ₂	Tiempo de reacción (h, min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	5	-	-	-
2	-	-	20	3 h 30 min	Cuant.
3	-	-	5	3 h 45 min	Cuant.
4	-	-	1	4 h 30 min	88 % ^a
5	LiBr	3	1	45 min	Cuant.
6	LiBr	5	1	1 h	Cuant.
7	LiBr	5	5	45 min	Cuant.
8	LiBr	3	5	1 h	Cuanti.
9	LiBr	1	5	1 h	Cuant.
10	LiBr	1	3	1 h 35 min	Cuant.
11	LiBr	1	1	2 h 15 min	Cuant.

^a Rendimiento de reacción determinado mediante RMN de ¹H.

Tabla 2. Reacción de transesterificación de **30** utilizando *t*-BuNH₂/MeOH/NaCl.

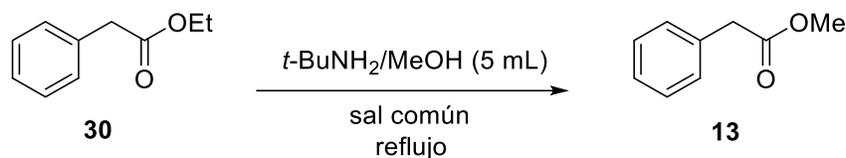
Entrada	Ácido de Lewis	Equiv. de ácido de Lewis	Equiv. de <i>t</i> -BuNH ₂	Tiempo de reacción (h, min)	Rendimiento (%)
1	NaCl	5	5	1 h 15 min	Cuant.
2	NaCl	3	5	1 h 15 min	Cuant.
3	NaCl	1	5	1 h 30 min	Cuant.
4	NaCl	1	3	1 h 30 min	Cuant.
5	NaCl	1	1	1 h 45 min	Cuant.
6	NaCl	3	1	1 h 30 min	Cuant.

Tabla 3. Reacción de transesterificación de **30** utilizando *t*-BuNH₂/MeOH/NaI.

Entrada	Ácido de Lewis	Equiv. de ácido de Lewis	Equiv. de <i>t</i> -BuNH ₂	Tiempo de reacción (h, min)	Rendimiento (%)
1	NaI	5	5	1 h	Cuant.
2	NaI	3	5	45 min	Cuant.
3	NaI	1	5	1h 30 min	Cuant.
4	NaI	1	3	1 h 30 min	Cuant.
5	NaI	1	1	2 h	Cuant.
6	NaI	3	1	1 h 45 min	Cuant.
7	NaF	1	5	2 h	47% ^a

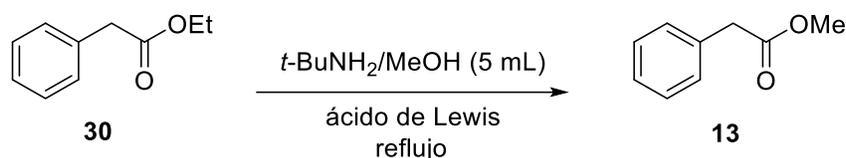
^a Rendimiento de reacción determinado mediante RMN de ¹H.

Tabla 4. Reacción de transesterificación de **30** utilizando *t*-BuNH₂/MeOH/sal común.



Entrada	Ácido de Lewis	Equiv. de ácido de Lewis	Equiv. de <i>t</i> -BuNH ₂	Tiempo de reacción (h, min)	Rendimiento (%)
1	Sal común	5	5	1 h	Cuant.
2	Sal común	1	1	1 h	Cuant.

Tabla 5. Compilación de las condiciones óptimas de la reacción de transesterificación de **30**.



Entrada	Ácido de Lewis	Equiv. de ácido de Lewis	Equiv. de <i>t</i> -BuNH ₂	Tiempo de reacción (h, min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	5	5	45 min	Cuant.
2	LiBr	1	1	2 h 15 min	Cuant.
3	NaCl	5	5	1 h 15 min	Cuant.
4	NaCl	1	1	1 h 45 min	Cuant.
5	NaI	5	5	1 h	Cuant.
6	NaI	1	1	2 h	Cuant.
7	Sal Común	5	5	1 h	Cuant.
8	Sal Común	1	1	1 h	Cuant.

A partir de los resultados obtenidos en las tablas 1-4, en la tabla 5 se compilan los obtenidos usando 5 equiv. y 1 equiv., tanto de los diferentes ácidos de Lewis como de *t*-BuNH₂. En las entradas 1-8 se aprecia que al utilizar 5 equiv. de ácido de Lewis y *t*-BuNH₂ los tiempos de reacción son menores que cuando se usa 1 equiv. de ambos compuestos.

Es importante señalar que en todos los casos se obtiene rendimiento cuantitativo y que al usar 1 equiv. de *t*-BuNH₂ y 1 equiv. de ácido de Lewis (LiBr, NaCl, NaI, sal común) los tiempos de reacción no son considerablemente altos. Así entonces, se proponen cuatro condiciones óptimas para llevar a cabo la reacción de transesterificación de **30**, que consisten en usar 1 equiv. de *t*-BuNH₂ y 1 equiv. de ácido de Lewis (LiBr, NaCl, NaI o sal común) (Tabla 5, Entradas 2, 4, 6, 8), de las cuales las mejores condiciones son las que involucran la sal común (sal comercial marca La Fina, composición: 393 g de cloruro de sodio, 512 g de fluoruro de potasio, 0.340 g de yodato de potasio y 0.9466 g de ferrocianuro de sodio y dióxido de silicio). como catalizador debido al bajo costo que le confiere a la metodología (Tabla 5, Entrada 8).

En la figura 3 se muestran los espectros de RMN de ¹H del material de partida **30** y del producto de reacción **13**.

Con base en estos resultados se decidió usar las condiciones óptimas ya establecidas para llevar a cabo la transesterificación de aceite de maíz comercial usando 1 equiv. de *t*-BuNH₂ y 1 equiv. de ácido de Lewis. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

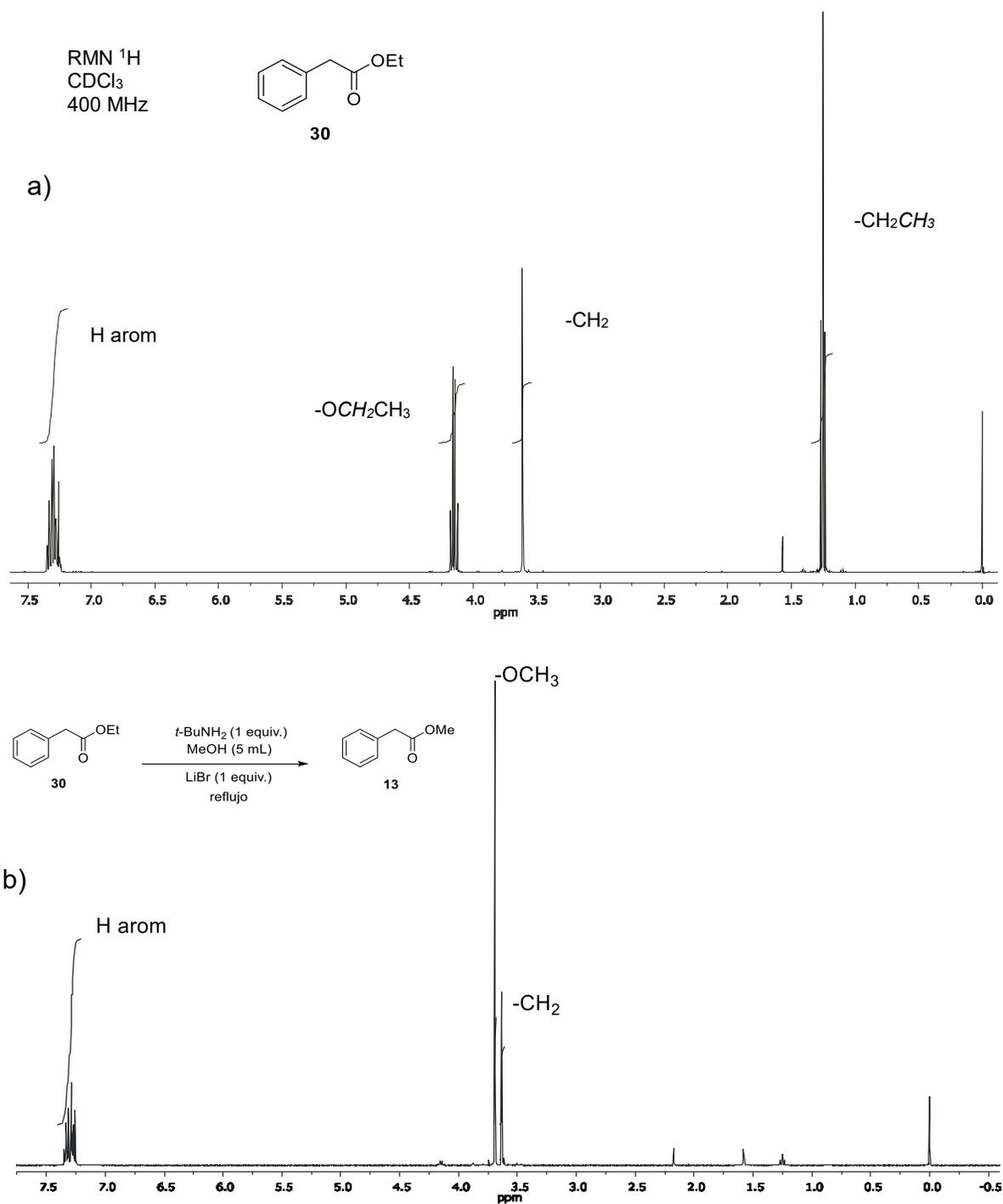
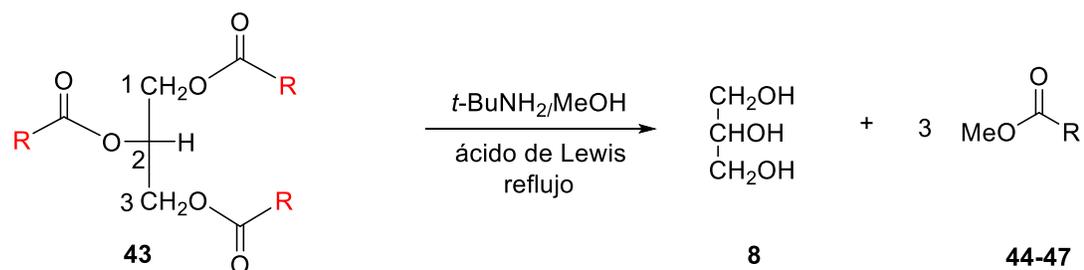
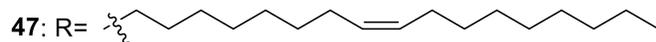
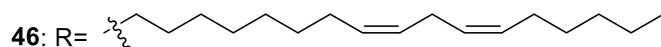
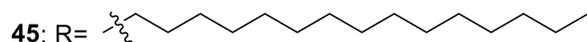
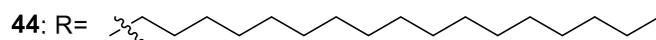


Figura 3. Espectros de RMN de ^1H a) del material de partida **30** y b) de la transesterificación de **30** con $t\text{-BuNH}_2/\text{MeOH}/\text{LiBr}$ y calentamiento convencional (producto de reacción **13**).

Tabla 6. Reacción de transesterificación del aceite de maíz (**43**) utilizando *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis.



R puede ser:



Entrada	Ácido de Lewis	Equiv. de ácido de Lewis	Equiv. de <i>t</i> -BuNH ₂	Tiempo de reacción (h, min)	Rendimiento %
1	LiBr	1	1	1 h	94%
2	NaCl	1	1	1 h	Cuant.
3	Nal	1	1	1 h	94%
4	Sal común	1	1	1 h	Cuant.

Como se observa en la tabla 6 las condiciones propuestas para la reacción de transesterificación del aceite de maíz comercial (**43**) [*t*-BuNH₂ (1 equiv.)/ácido de Lewis (1 equiv.)/MeOH (5 mL)/calentamiento convencional] son eficientes para la síntesis de biodiésel.

Los espectros de RMN de ¹H de los crudos de reacción obtenidos en los diferentes experimentos de la tabla 6 se incluyen en el apéndice (Figuras 30-34).

6 CONCLUSIONES.

En este trabajo se demostró la eficiencia de la metodología *t*-BuNH₂/ácido de Lewis (LiBr, NaCl, NaI, NaF, sal común)/MeOH para llevar a cabo reacciones de transesterificación de manera sencilla, ya que no se requiere de procesos de purificación para obtener los productos, en condiciones suaves de reacción y con rendimientos altos.

Al ser una metodología sencilla y el bajo costo que implica su desarrollo, en comparación con otras metodologías descritas, la hacen ser muy atractiva para producir biodiésel a partir de aceites comerciales ya que la reacción procede de manera cuantitativa en 1 h de reacción, incluso al utilizar sal común.

7 PARTE EXPERIMENTAL.

7.1 Generalidades.

Las cromatografías analíticas en capa fina (ccf) se realizaron en placas de aluminio con sílica gel 60 F254 (0.025 mm de espesor) con indicador fluorescente. La visualización se llevó a cabo con luz UV (254 nm). Los espectros de RMN de ^1H se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian VNMRS 400 a 400 MHz respectivamente empleando CDCl_3 como disolvente. La sal común usada es sal comercial marca La Fina (composición: 393 g de cloruro de sodio, 512 g de fluoruro de potasio, 0.340 g de yodato de potasio y 0.9466 g de ferrocianuro de sodio y dióxido de silicio).

7.2 Obtención de 2-feniletanoato de etilo (29).

A una solución de ácido 2-feniletanoico (**46**) (5.88×10^{-4} mol, 2 g) en metanol (10 mL)/ H_2SO_4 (0.03 mL) se hizo reaccionar bajo irradiación de microondas a 100 °C, 100 Psi y 70 W para dar **29**. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente, el residuo se diluyó con diclorometano (20 mL), se lavó con solución acuosa saturada de NaHCO_3 (2 x 10 mL) y solución acuosa saturada NaCl (2 x 20 mL), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y el metanol se evaporó a presión reducida, obteniéndose **29** con rendimiento cuantitativo como un aceite color amarillo claro.

7.3 Método general para la transesterificación.

A una solución de fenil acetato de etilo (**29**) (0.6623 g) en metanol (5 mL) se adicionó *t*-BuNH₂ (5 equiv., 0.316 mL)/ácido de Lewis (5 equiv.). La mezcla de reacción se agitó bajo reflujo hasta la completa conversión de **30**, según lo observado mediante ccf, se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo obtenido se diluyó con acetato de etilo (50 mL), se lavó con una solución acuosa saturada de NH₄Cl (2 x 20 mL), solución acuosa saturada de NaCl (2 x 20 mL), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente para obtener el producto puro de reacción.

7.4 Método general para la transesterificación y obtención de biodiésel.

Al aceite de maíz (aceite comercial marca Patrona) (0.66g) en metanol (5 mL) se adicionó *t*-BuNH₂ (1 equiv., 0.06 mL) y ácido de Lewis (1 equiv.). La mezcla de reacción se agitó bajo reflujo hasta la completa conversión, según lo observado mediante ccf. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el residuo se diluyó con acetato de etilo (50 mL), se lavó con una solución acuosa saturada de NH₄Cl (2 x 20 mL), solución acuosa saturada de NaCl (2 x 20 mL), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente para obtener el producto de reacción.

La identificación de los compuestos sintetizados en esta tesis se estableció por comparación directa con los datos de RMN de ¹H de muestras auténticas.

8 REFERENCIAS.

1. Larock, R. C. en *Comprehensive Organic Transformations*; Wiley- VCH, New York, London, **1999**.
2. a) Dhimitruka, L.; SantaLucia, J. *Org Lett.* **2006**, *8*, 47-50. b) Trost, B. M.; Fleming, I. en *Comprehensive Organic Synthesis*; Oxford U.K., **1999**.
c) Katritzky, A. R.; Meth-Kohn, O.; Rees, C. W. en *Comprehensive Organic Group Transformation*; Oxford U. K., **1995**, *5*, 182.
3. Smith, M. B.; March, J. en *Advanced Organic Chemistry*; 5ta ed.; Wiley, New York, **2001**.
4. Green, T. W.; Wuts, P. G. M. en *Protective Groups in Organic Synthesis*; 3ra ed.; Wiley, New York, **1999**.
5. Otera, J. *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 1449-1470.
6. a) Meher, L. C.; Naik, S. N. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2006**, *10*, 248-268. b) Issariyakul, T.; Dalay, A. K. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**, *31*, 446-471.
7. Guieysse, D.; Salagnad, C.; Monsan, P.; Remaud-Simeon, M. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2003**, *14*, 317-323.
8. Grasa, G. A.; Singh, R.; Nolan, S. P. *Synthesis*, **2004**, 971-985.
9. Jańczewski, D.; Synoradzky, L.; Włostowsky, M. *Synlett*, **2003**, 420-422.
10. Shapiro, G.; Marzi, M. *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 7096-7097.
11. Remme, N.; Koschek, K.; Schneider, C. *Synlett*, **2007**, 491-493.
12. Padhi, S. K.; Chadha, A. *Synlett*, **2003**, 639-642.
13. Srinivas, K. V. N. S.; Mahender, I.; Das, B. *Synthesis*, **2003**, 2479-2482.
14. Ito, M.; Sakai, K.; Tsubomura, T.; Takita, Y. *S. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, *72*, 239.
15. Bose, D. S.; Satyender, A.; Rudra-Das, A. P.; Mereyala, H. B. *Synthesis*, **2006**, 2392-2396.

16. Ramalinga, K.; Vijayalakshmi, P.; Kaimal, T. N. B. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 879-882.
17. Rothman, E. S.; Hecht, S. S.; Pfeffer, P. E.; Silbert, L. S. *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 3551-3552.
18. Kulkarni, S. A.; Koga, N. *J. Mol. Struct: THEOCHEM*, **1999**, *461*, 297-310.
19. Göttlich, R.; Noack, M. *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 7771-7774.
20. Imamura, H.; Ohmura, A.; Haku, E.; Tsuchiya, S. *J. Catal.*, **1985**, *96*, 139-145.
21. Barton, M. A.; Lemieux, R. U.; Savoie, J. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 4501-4506.
22. Reddy, G. L.; Bikshapathy, E.; Nagaraj, R. *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 4257-4260.
23. Birch, A. J.; Carrie J. E. T.; Macdonald, P. L.; Subba-Rao, G. *J. Chem. Soc. Perkin Transaction*, **1972**, *1*, 1186-1193.
24. Montiel, L. A. en Metanólisis de Grupos Carbamato y Transesterificaciones Utilizando *t*-BuNH₂. Tesis de Doctorado, Área Académica de Química, Pachuca, Hidalgo **2008**.
25. Čerče, T.; Peter, S.; Weidner, E. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 9535-9541.
26. a) Demirbaş, A. *Energy Conversion and Management*, **2002**, *43*, 2349-2356.
b) Bunyakiat, K.; Makmee, S.; Sawangkeaw, R.; Ngamprasertsith, S. *Energy & Fuels*, **2006**, *20*, 812-817.
27. Yan, S.; Lu, H.; Liang, B. *Energy & Fuels*, **2008**, *22*, 646-651.
28. Ataya, F.; Dubé, M. A.; Ternan, M. *Energy & Fuels*, **2007**, *21*, 2450-2459.
29. Einloft, S.; Magalhães, T. O.; Donato, A.; Dullius, J.; Ligabue, R. *Energy & Fuels*, **2008**, *22*, 671-674.
30. Singh, A. K.; Fernando, S. D.; Hernández, R. *Energy & Fuels*, **2007**, *21*, 1161-1164.

9 APÉNDICE.

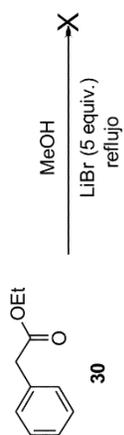


Tabla 1, Entrada 1

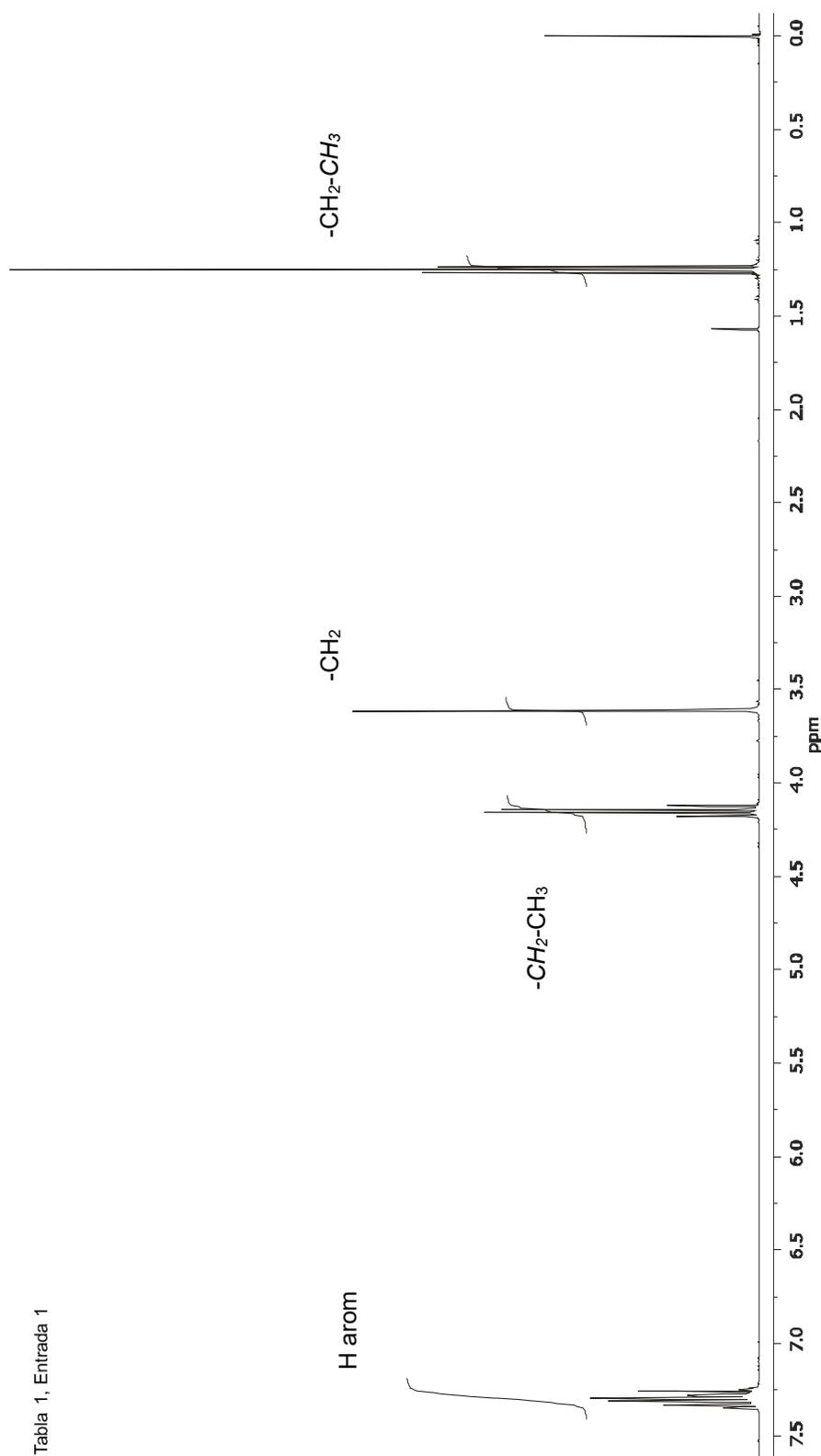


Figura 4. Espectro de RMN ^1H del crudo de reacción de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

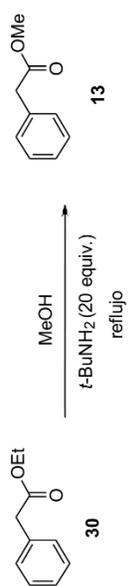


Tabla 1, Entrada 2

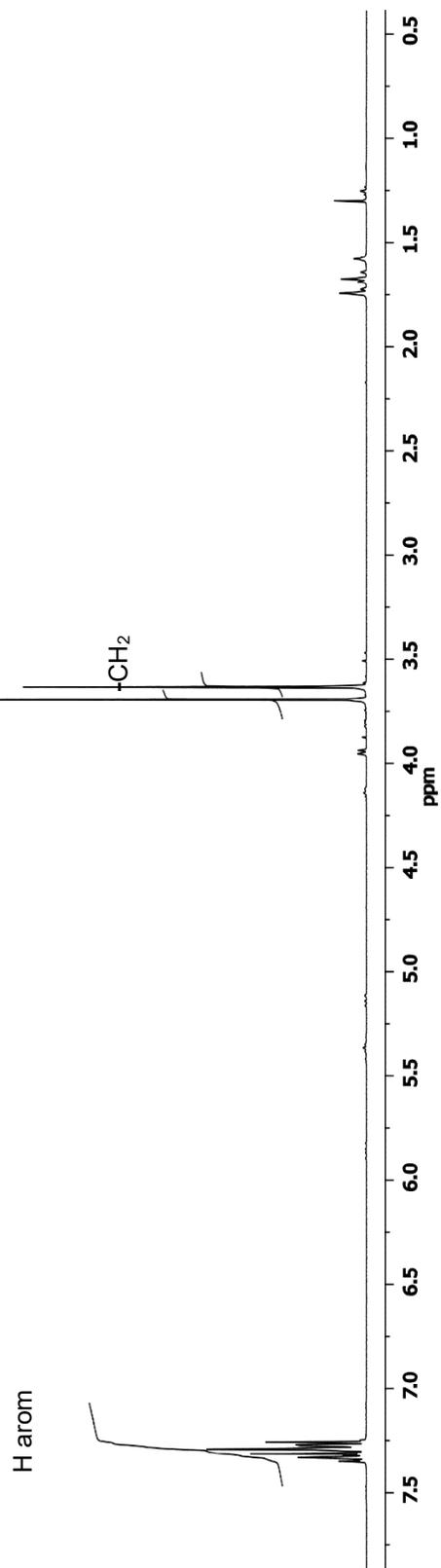


Figura 5. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

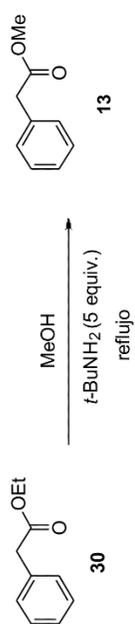


Tabla 1, Entrada 3

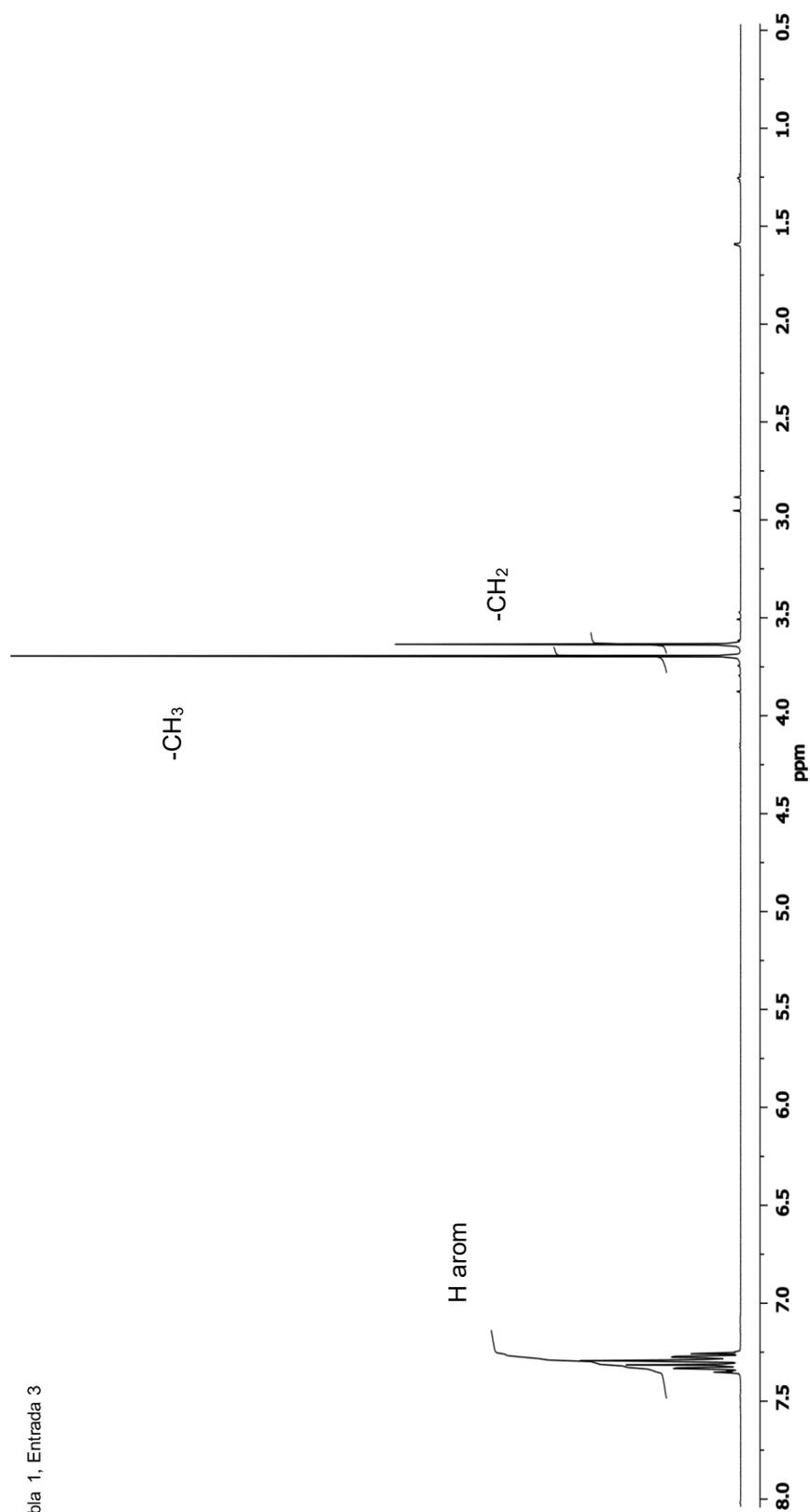


Figura 6. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

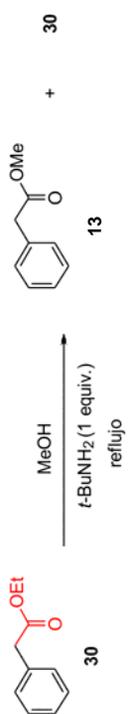


Tabla 1, Entrada 4

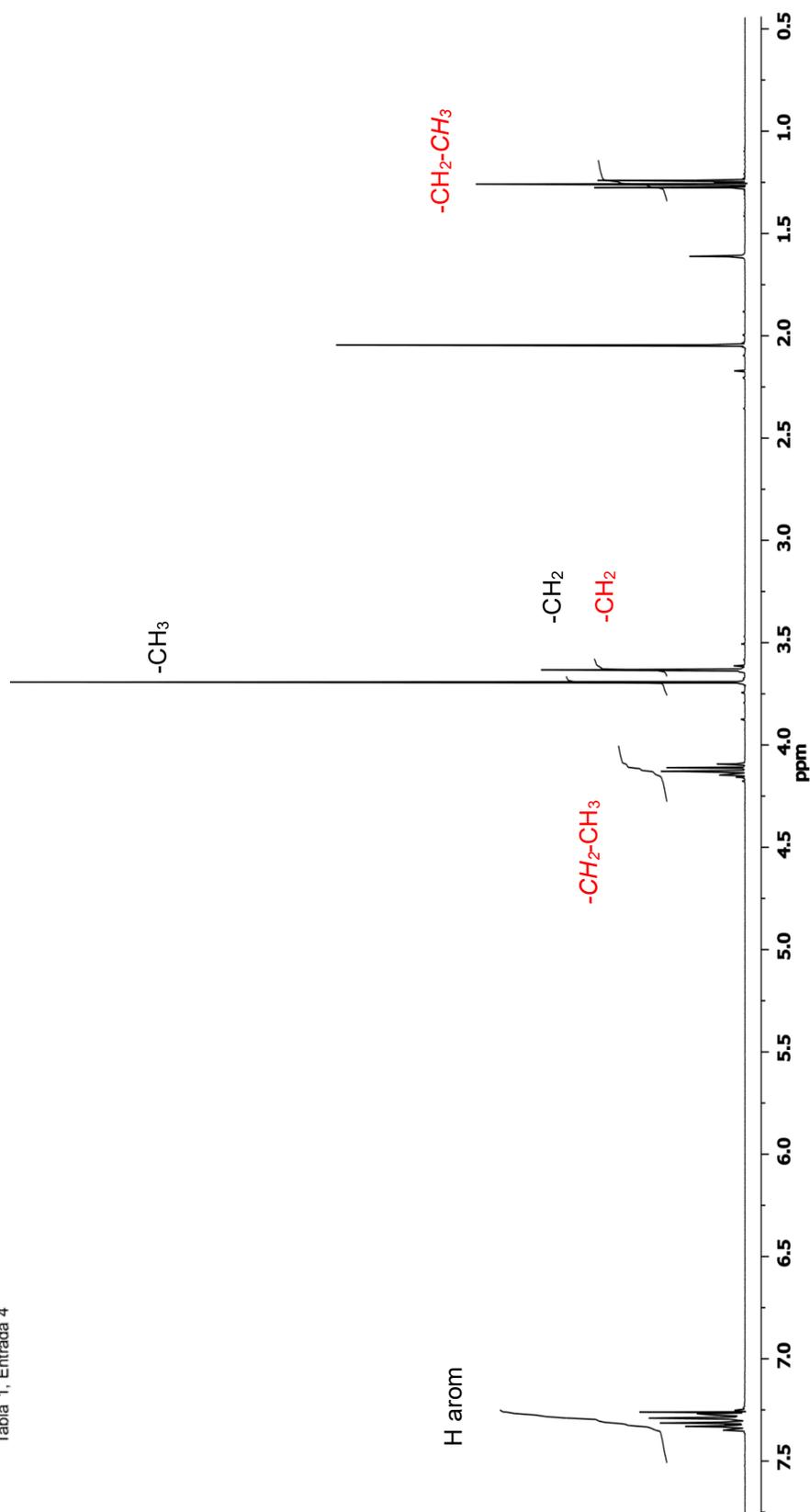


Figura 7. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

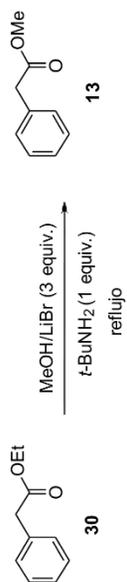


Tabla 1, Entrada 5

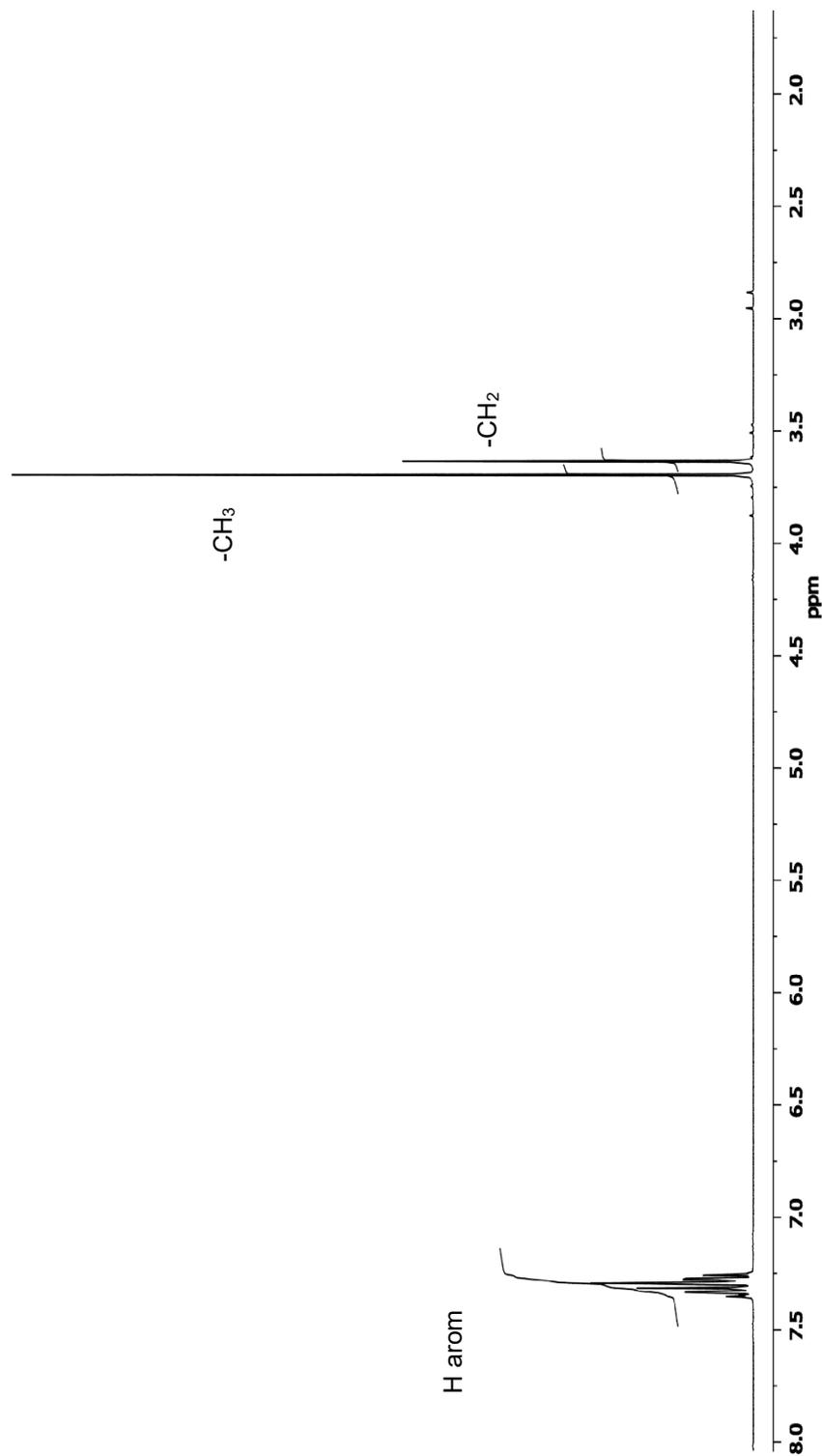


Figura 8. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

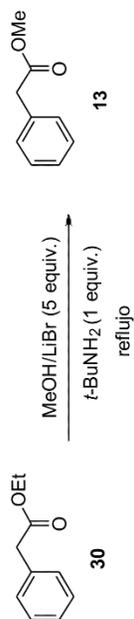


Tabla 1, Entrada 6

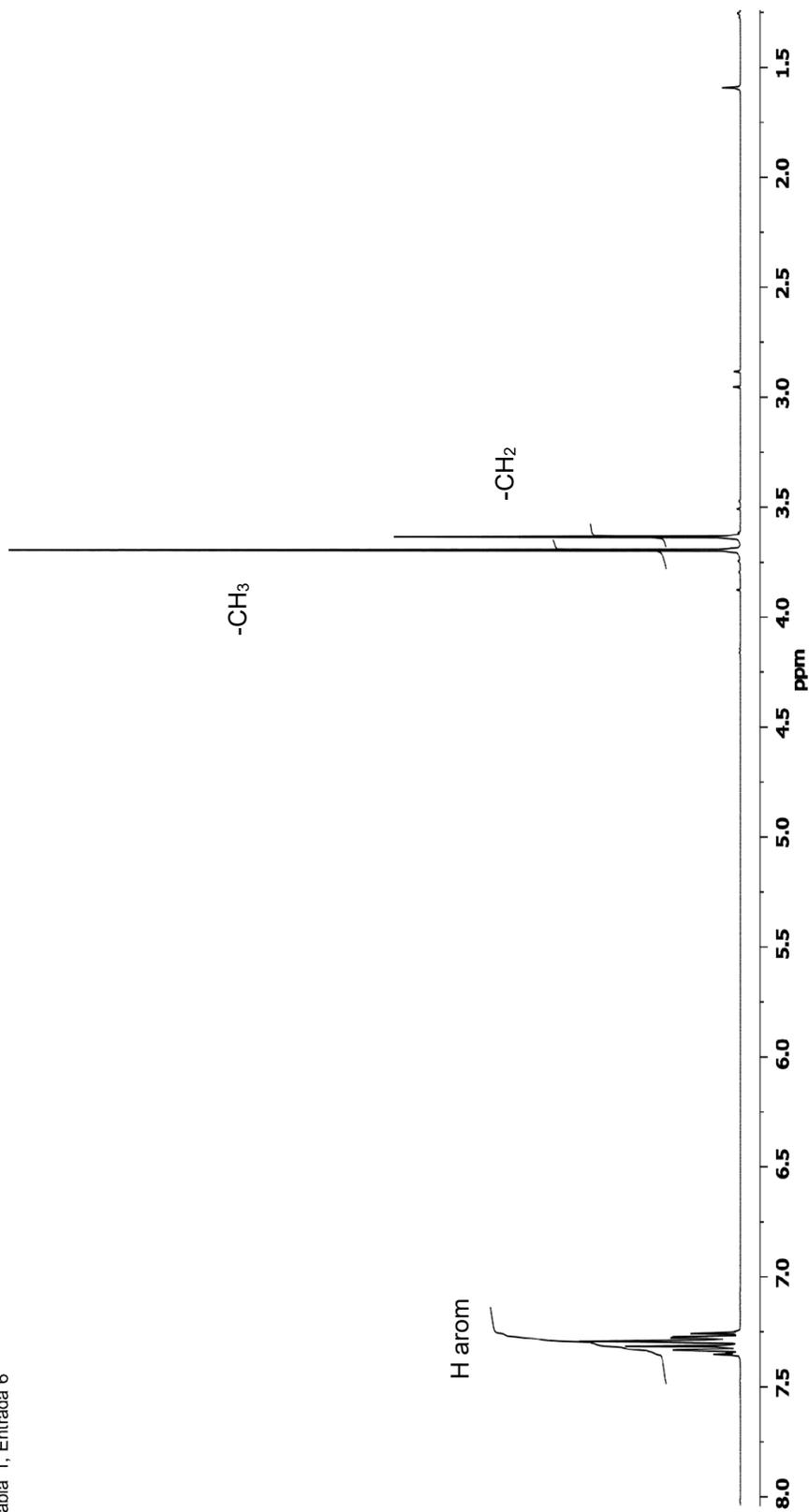


Figura 9. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

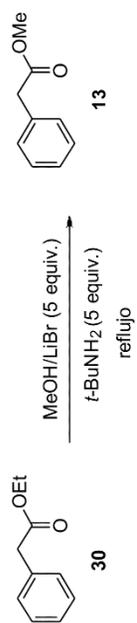


Tabla 1, Entrada 7

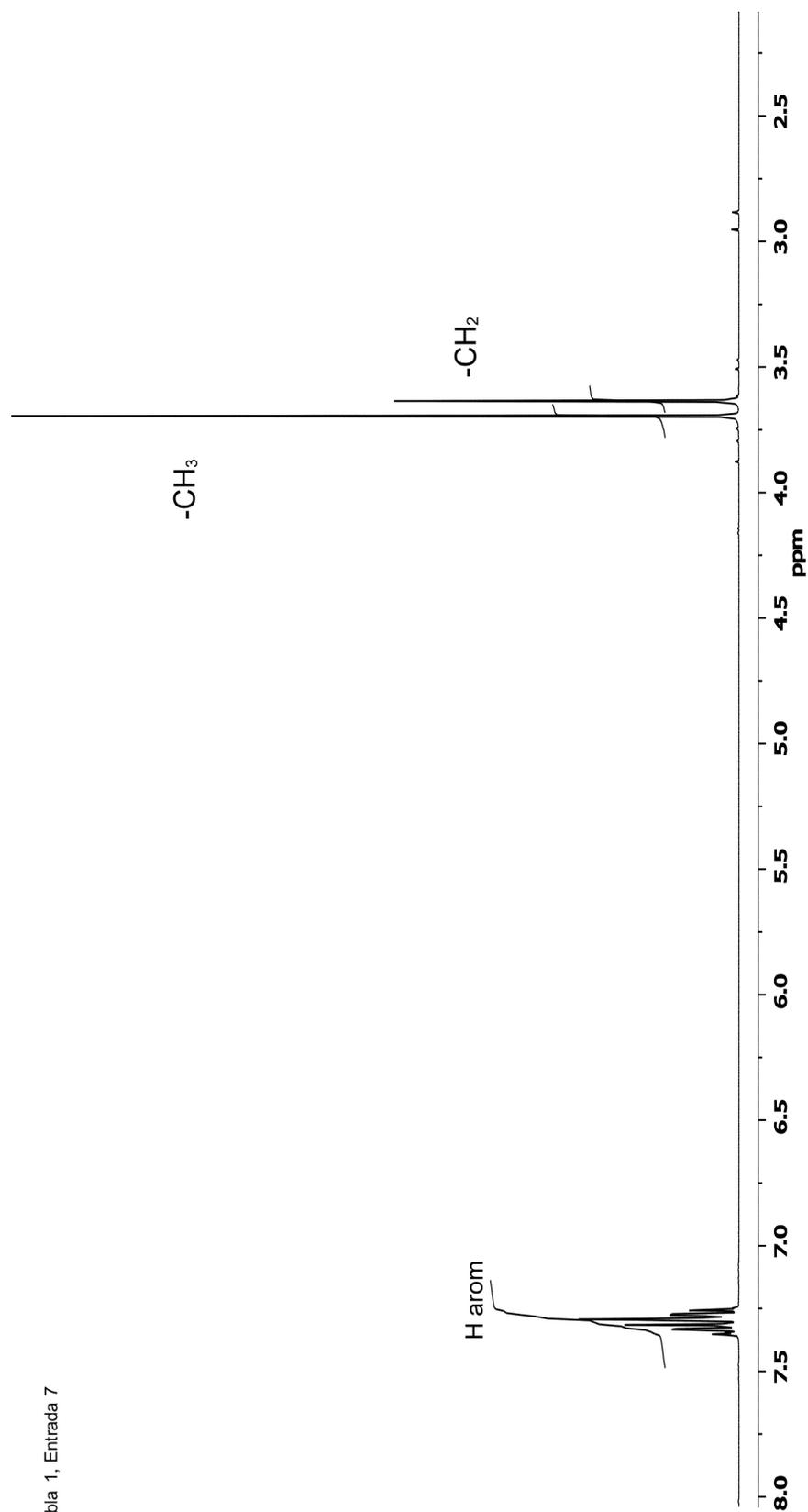


Figura 10. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

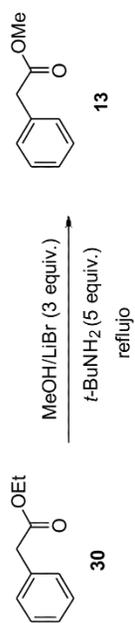


Tabla 1, Entrada 8

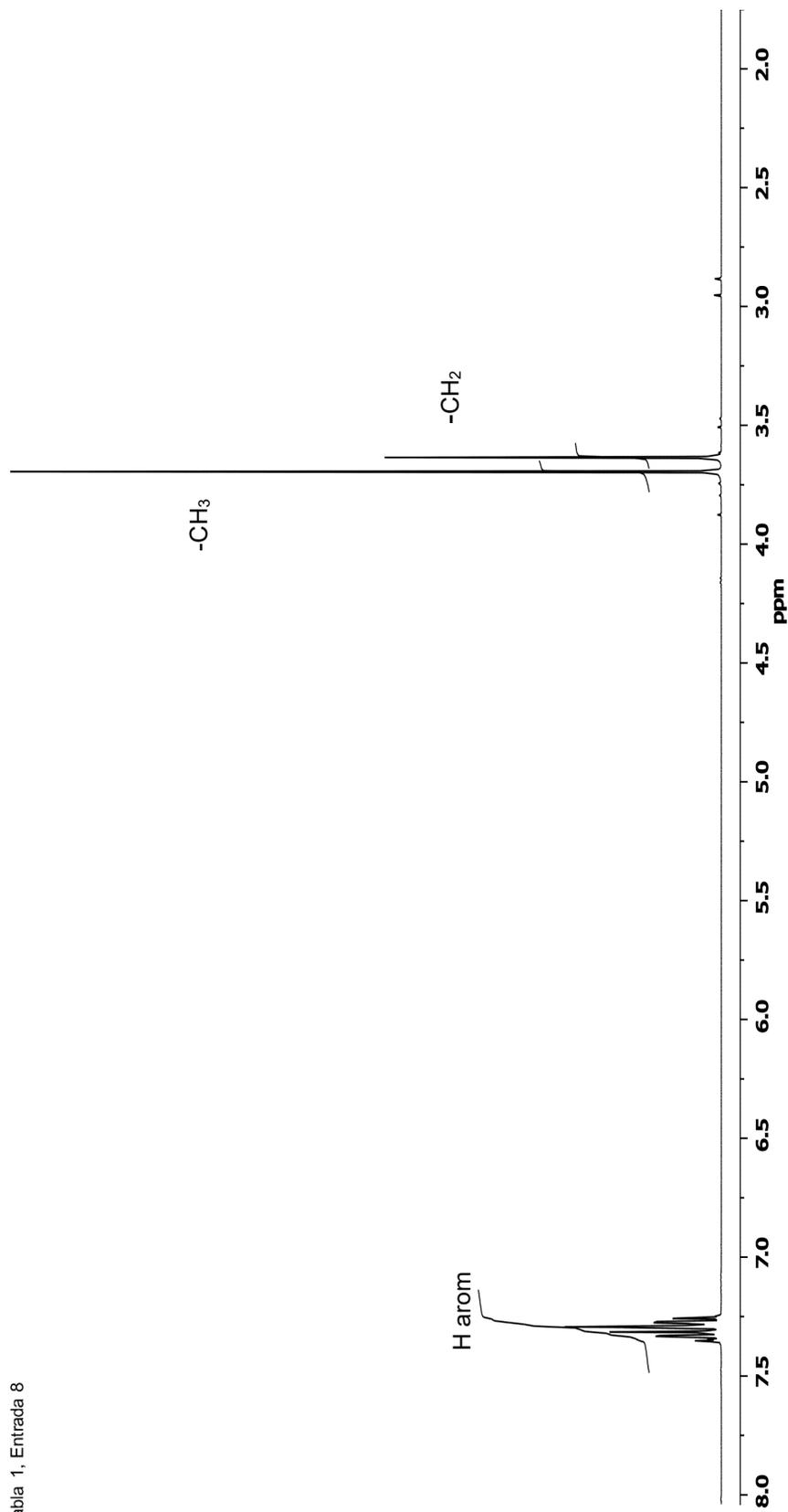


Figura 11. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

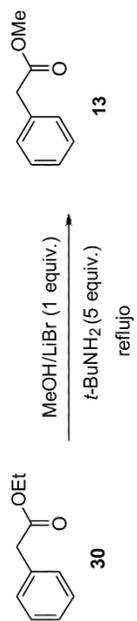


Tabla 1, Entrada 9

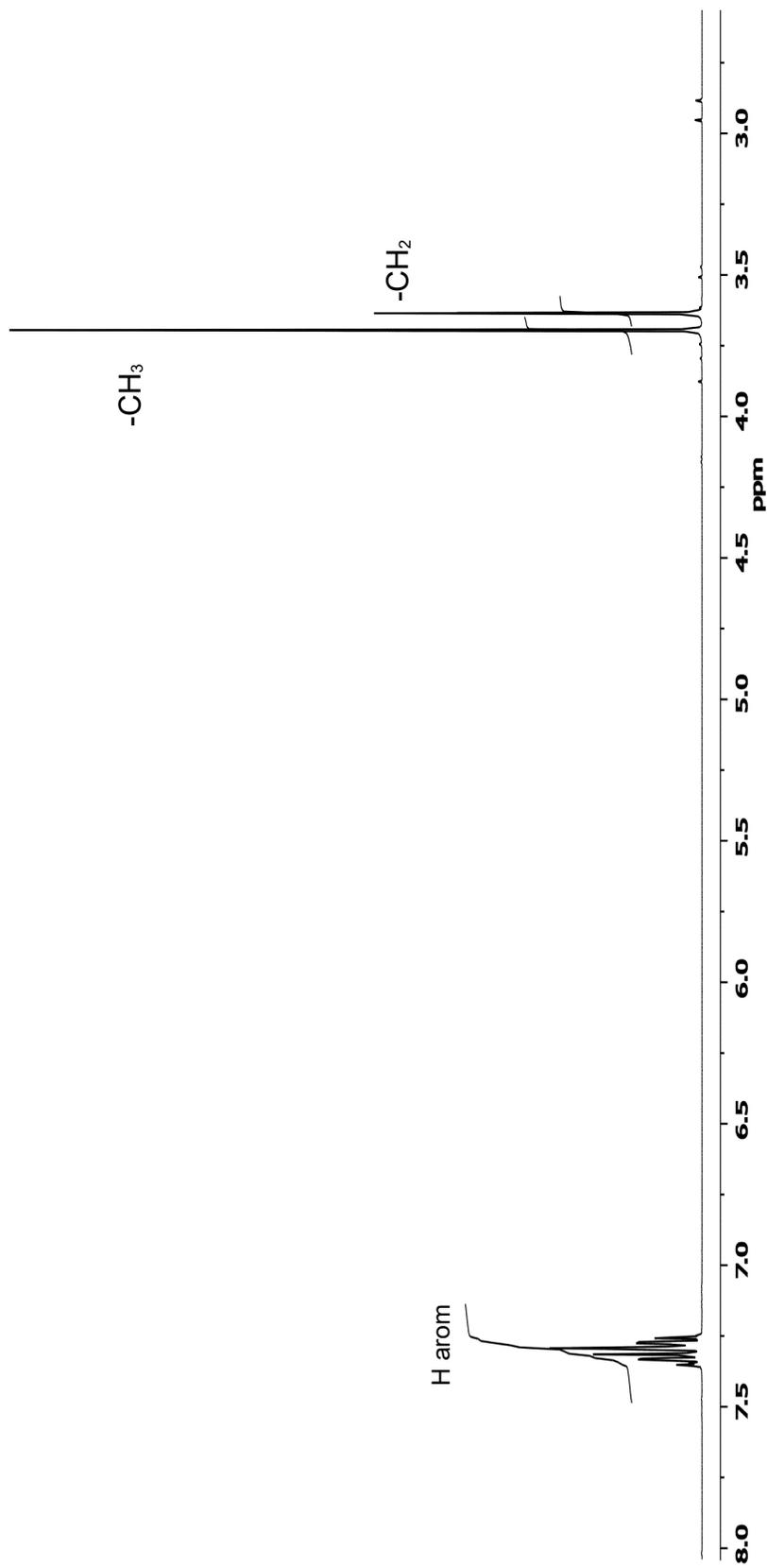


Figura 12. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

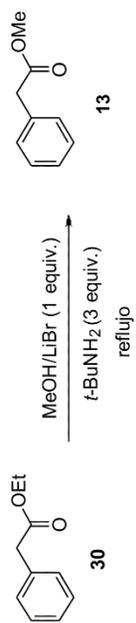


Tabla 1, Entrada 10

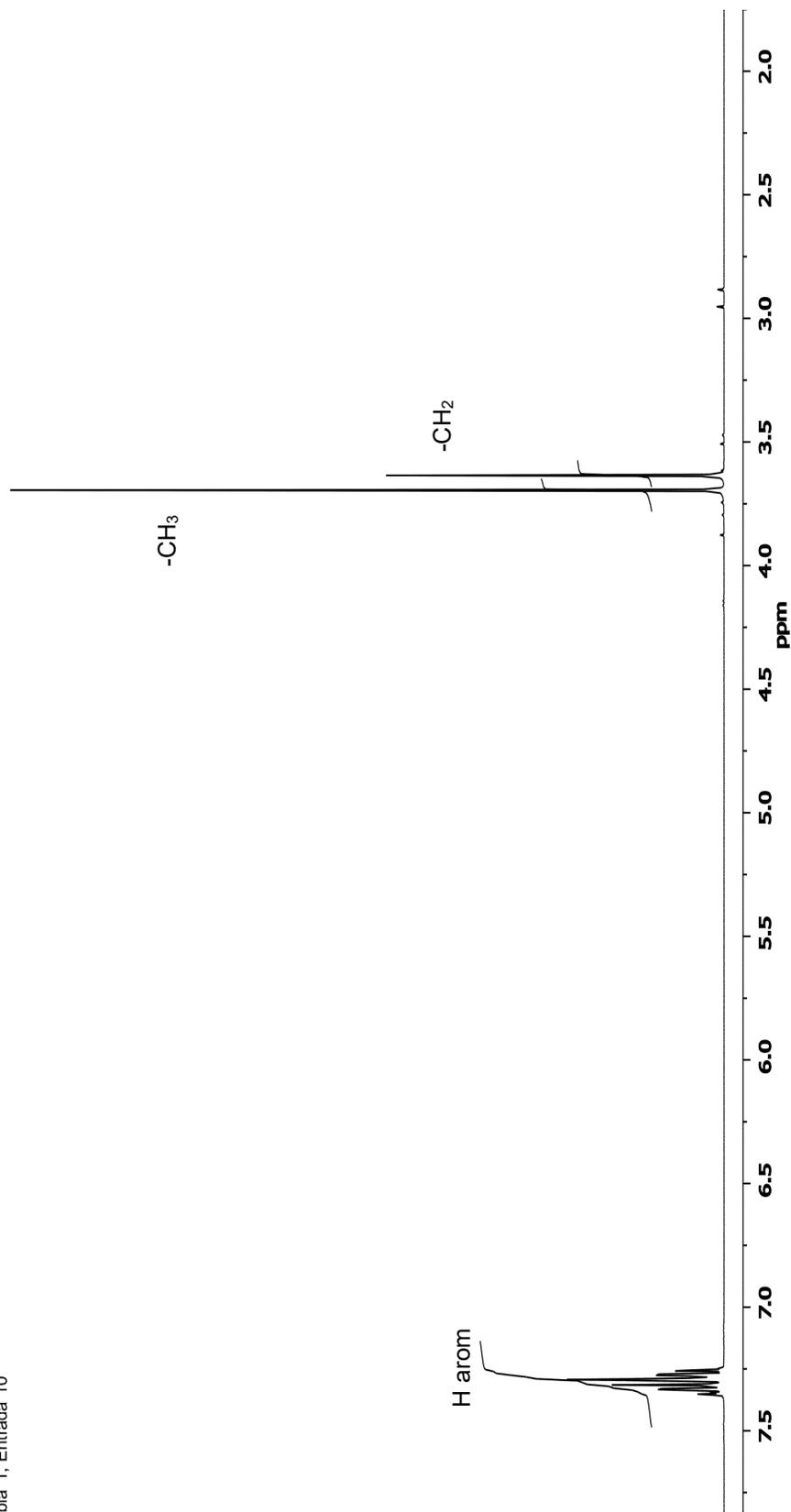


Figura 13. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

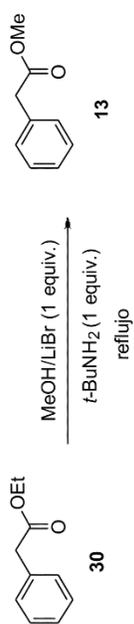


Tabla 1, Entrada 11

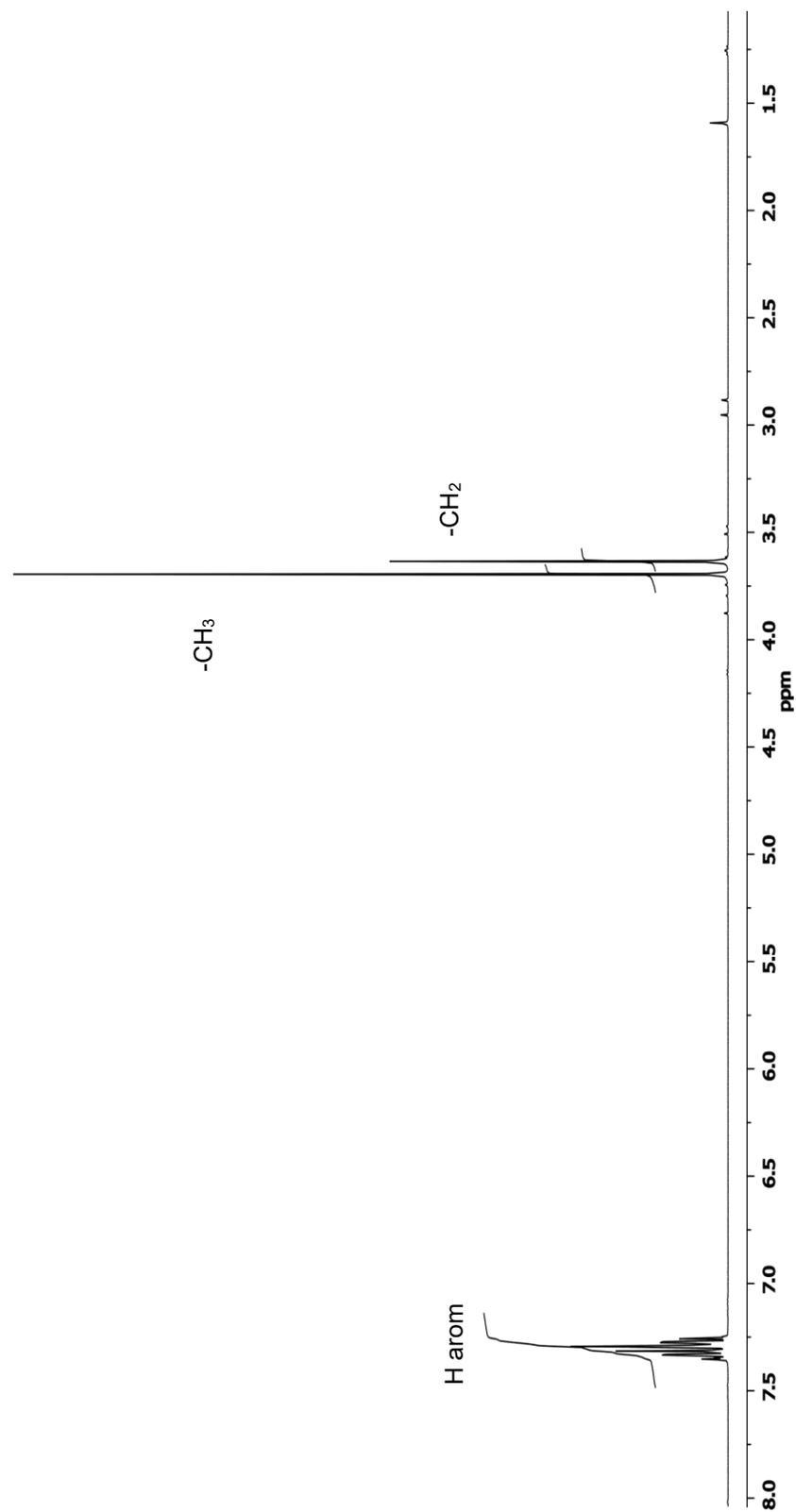


Figura 14. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

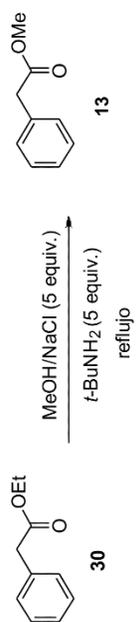


Tabla 2, Entrada 1

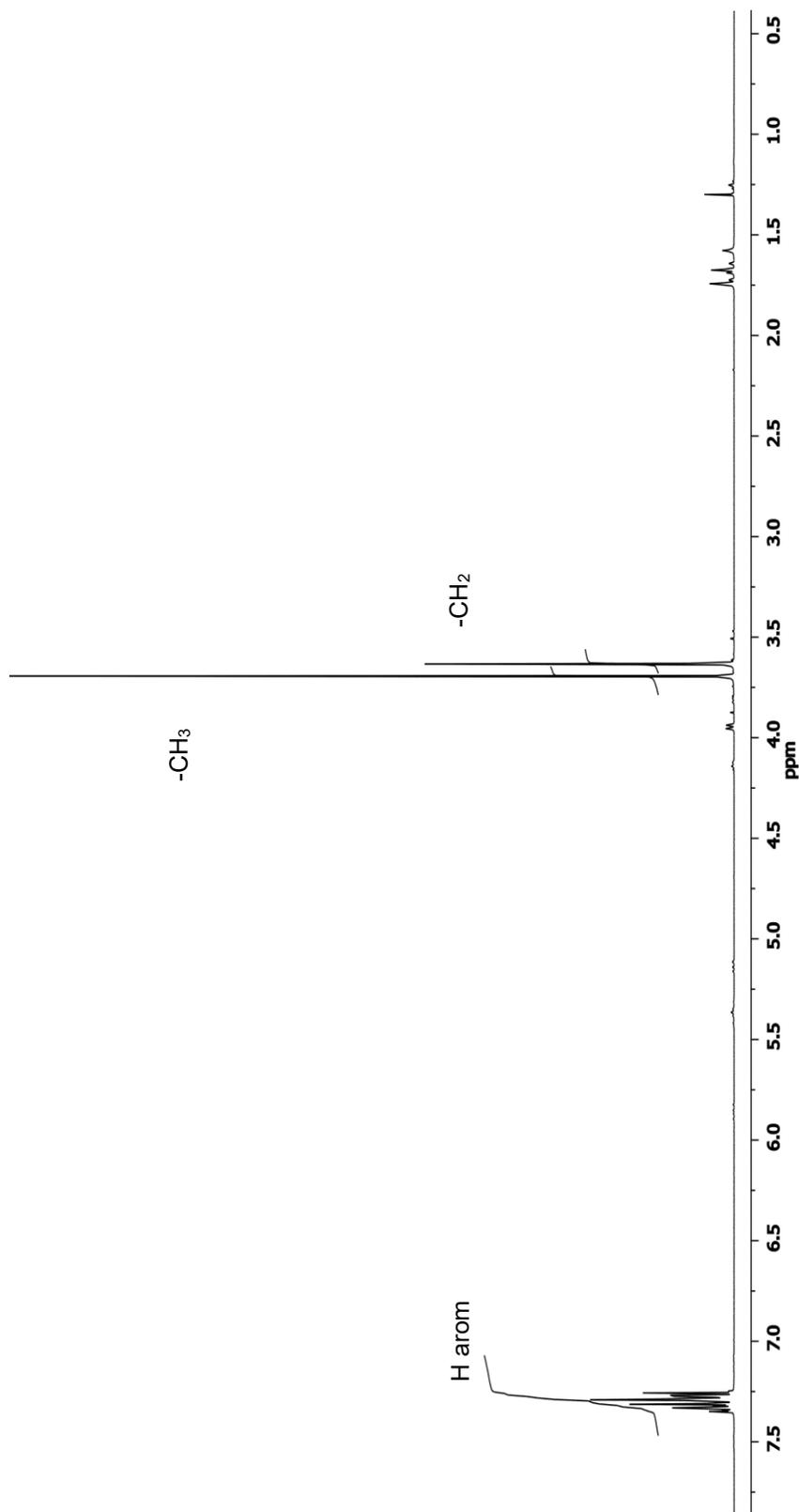


Figura 15. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

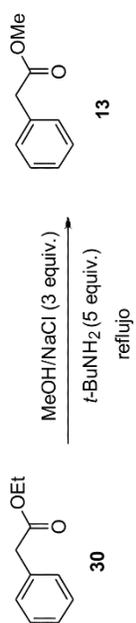


Tabla 2. Entrada 2

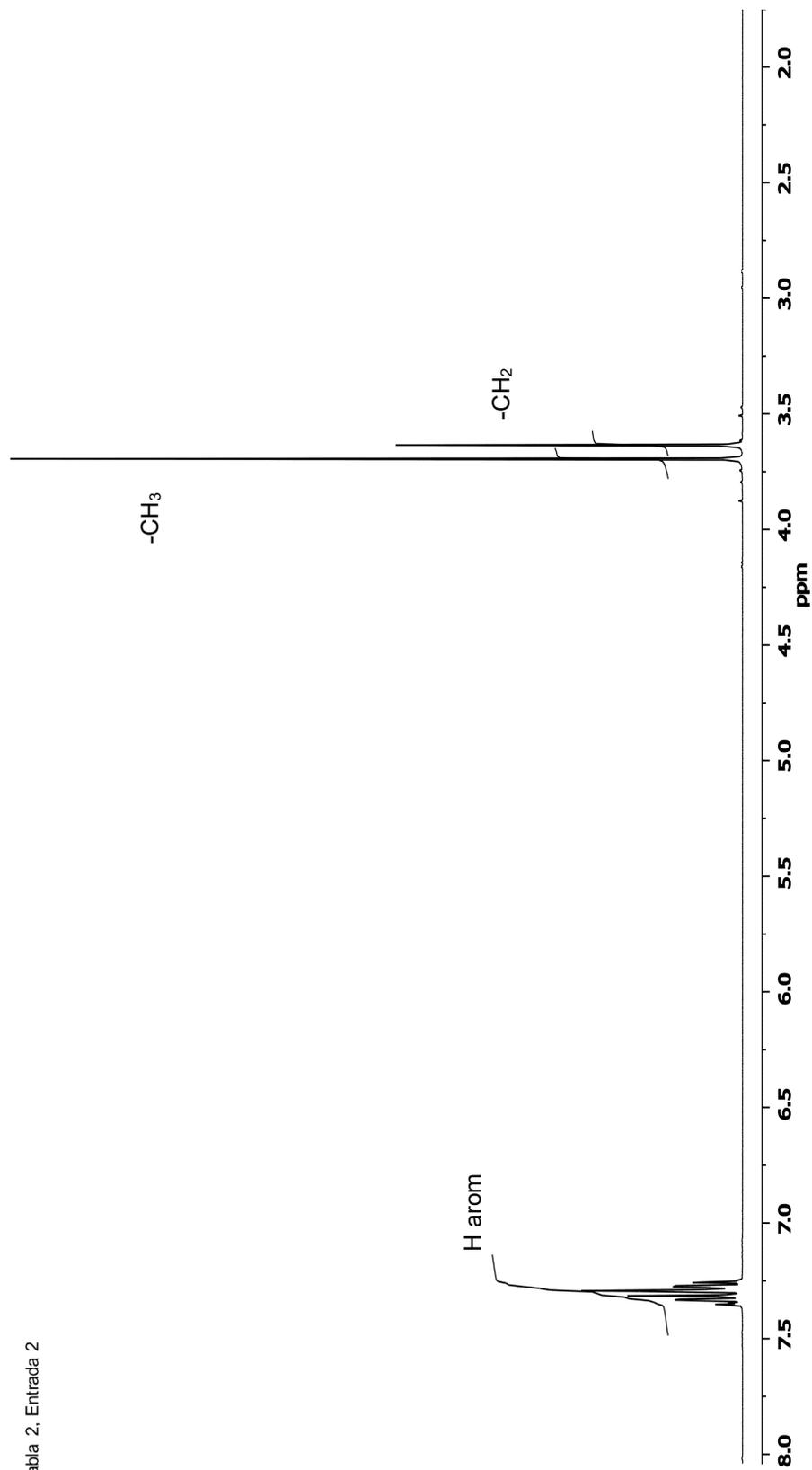


Figura 16. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de 30 a 400 MHz en CDCl_3 .

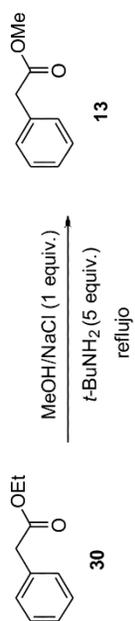


Tabla 2, Entrada 3

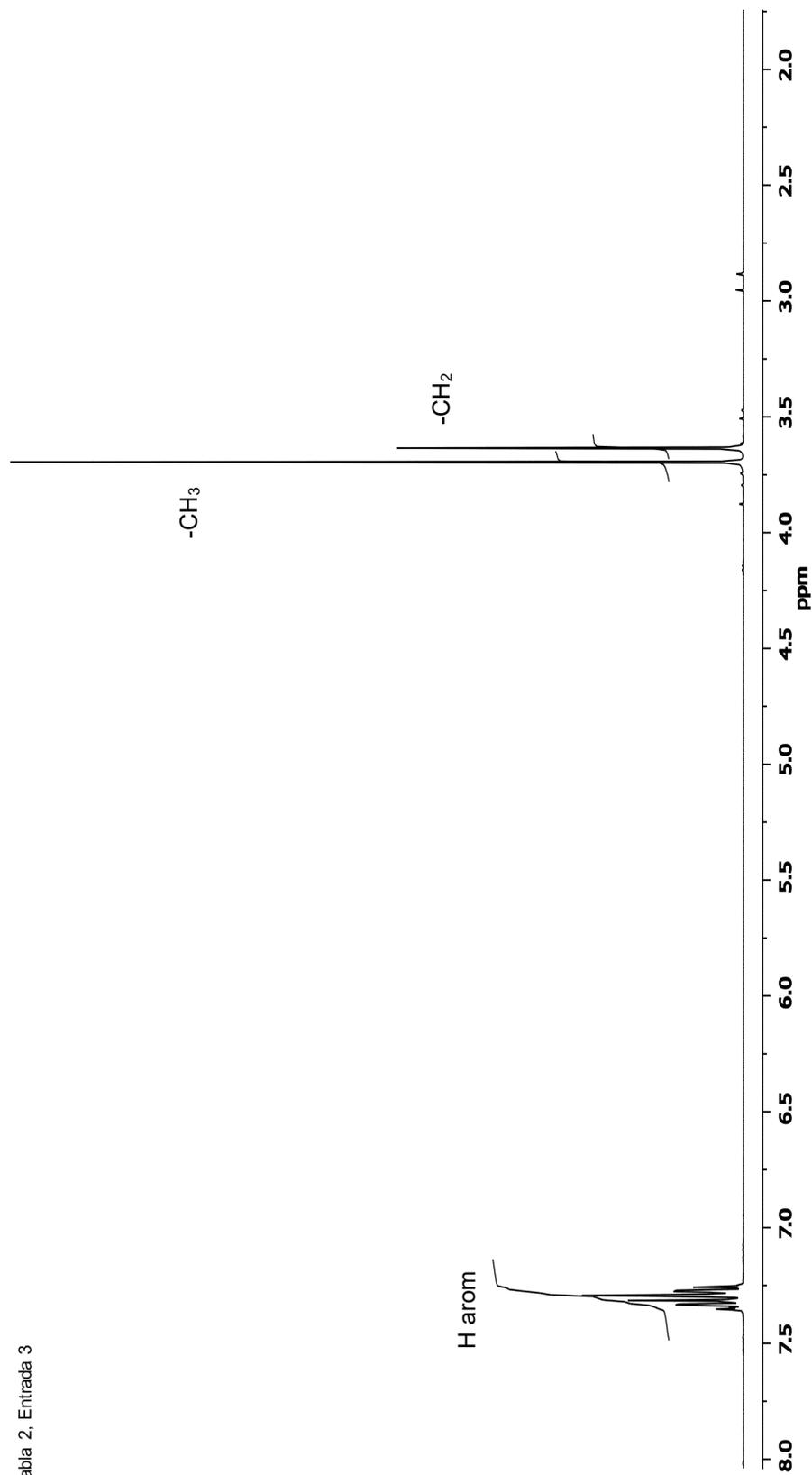


Figura 17. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

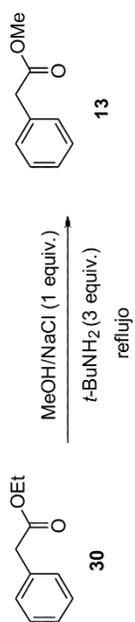


Tabla 2, Entrada 4

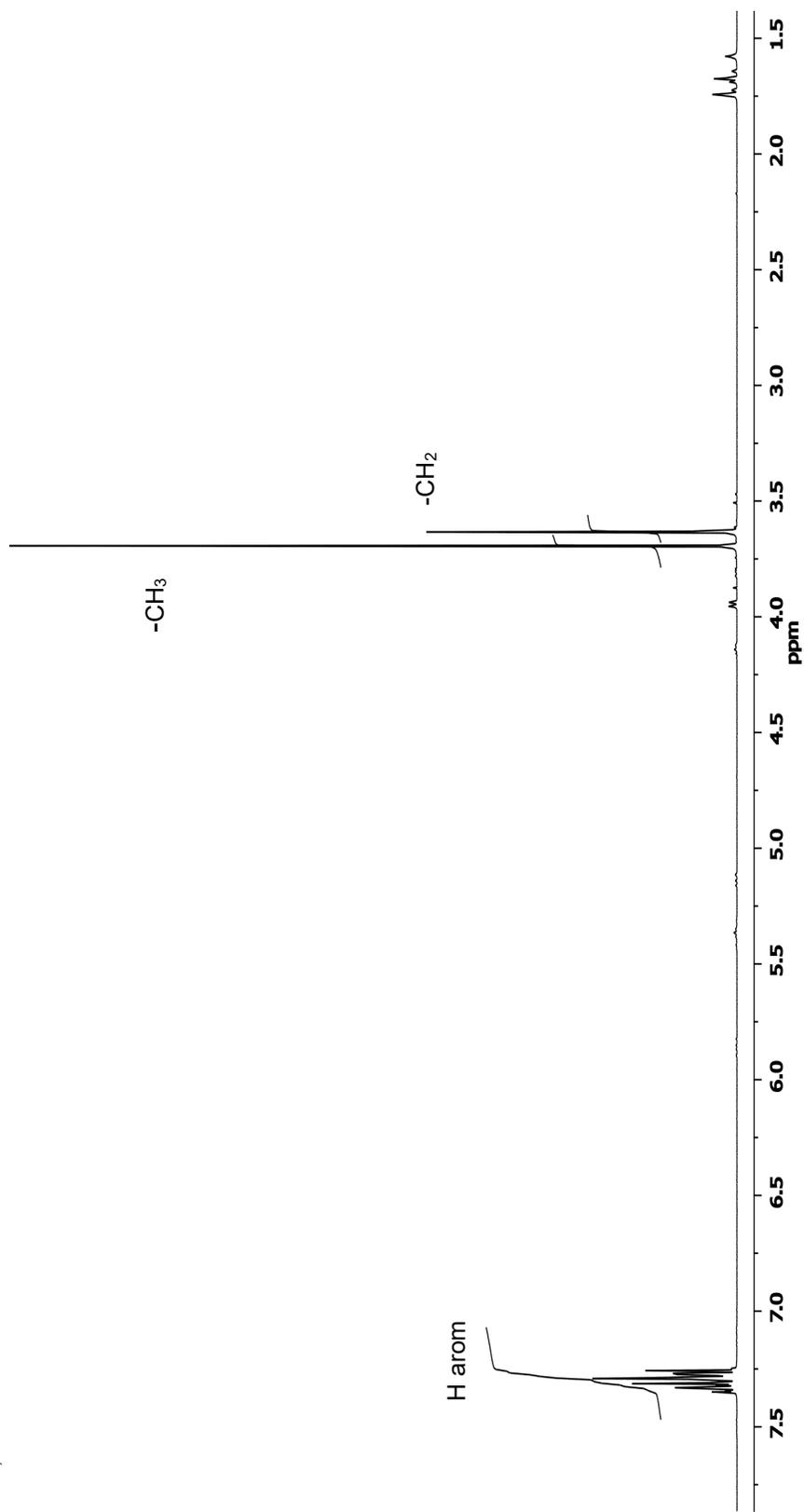


Figura 18. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

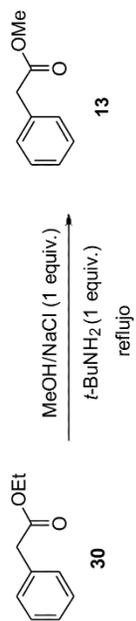


Tabla 2, Entrada 5

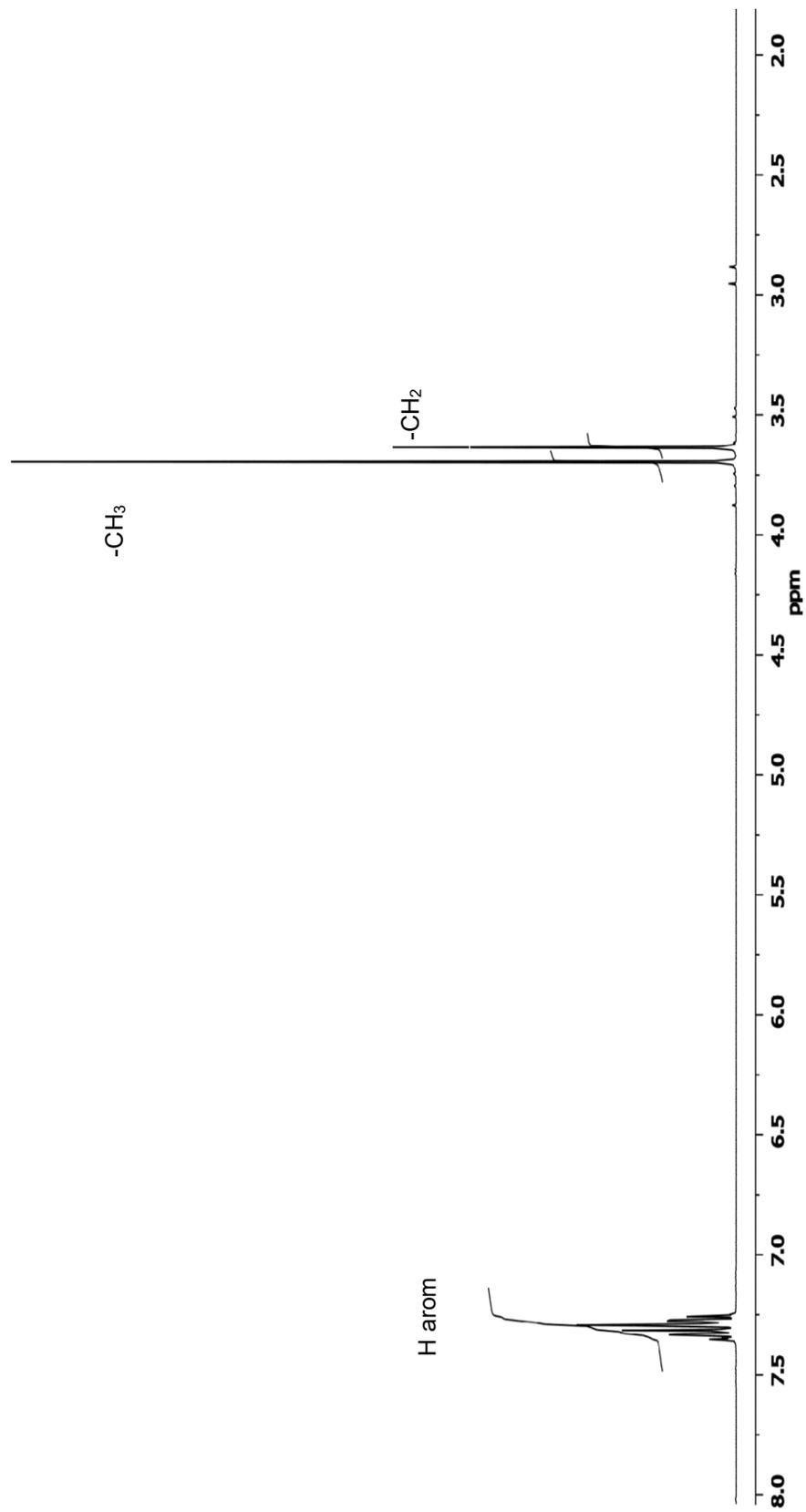


Figura 19. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

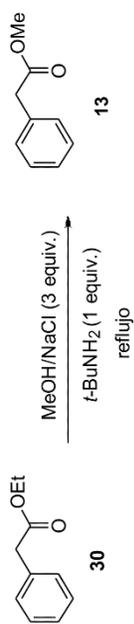


Tabla 2, Entrada 6

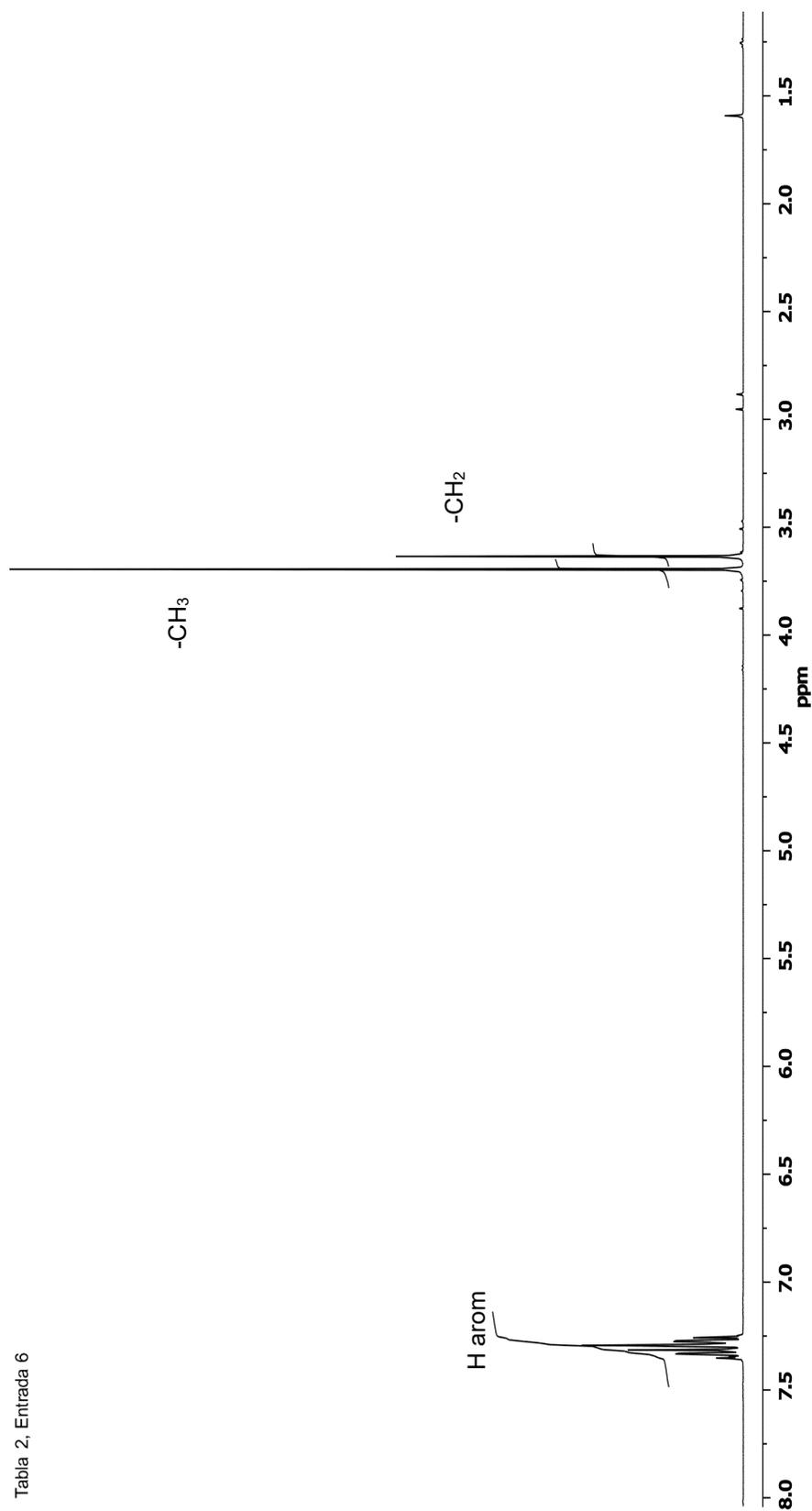


Figura 20. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

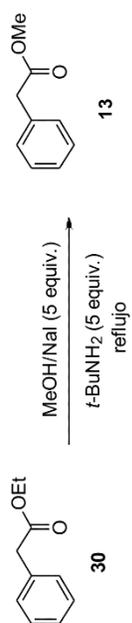


Tabla 3, Entrada 1

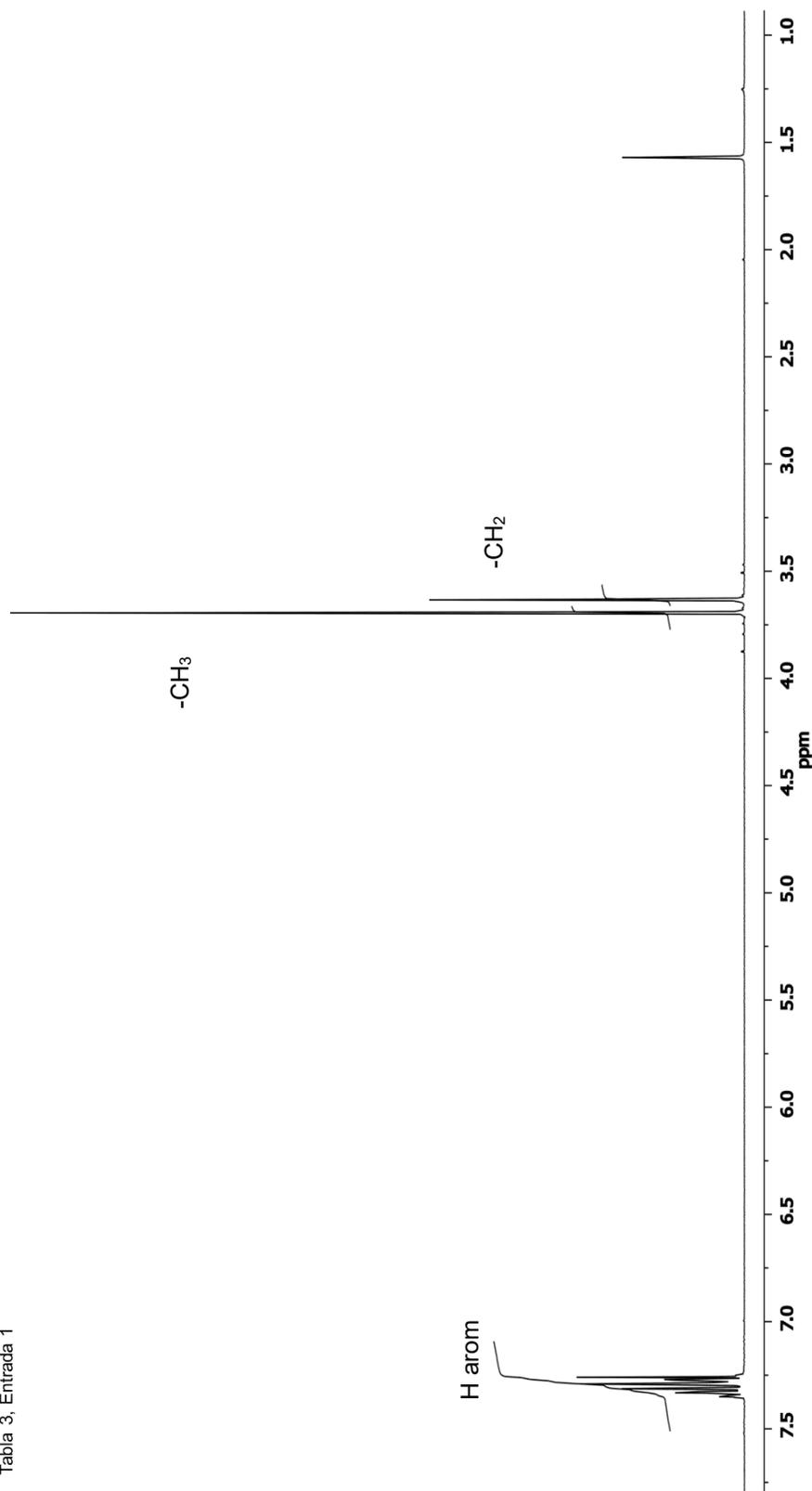


Figura 21. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

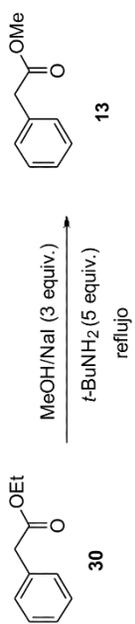


Tabla 3, Entrada 2

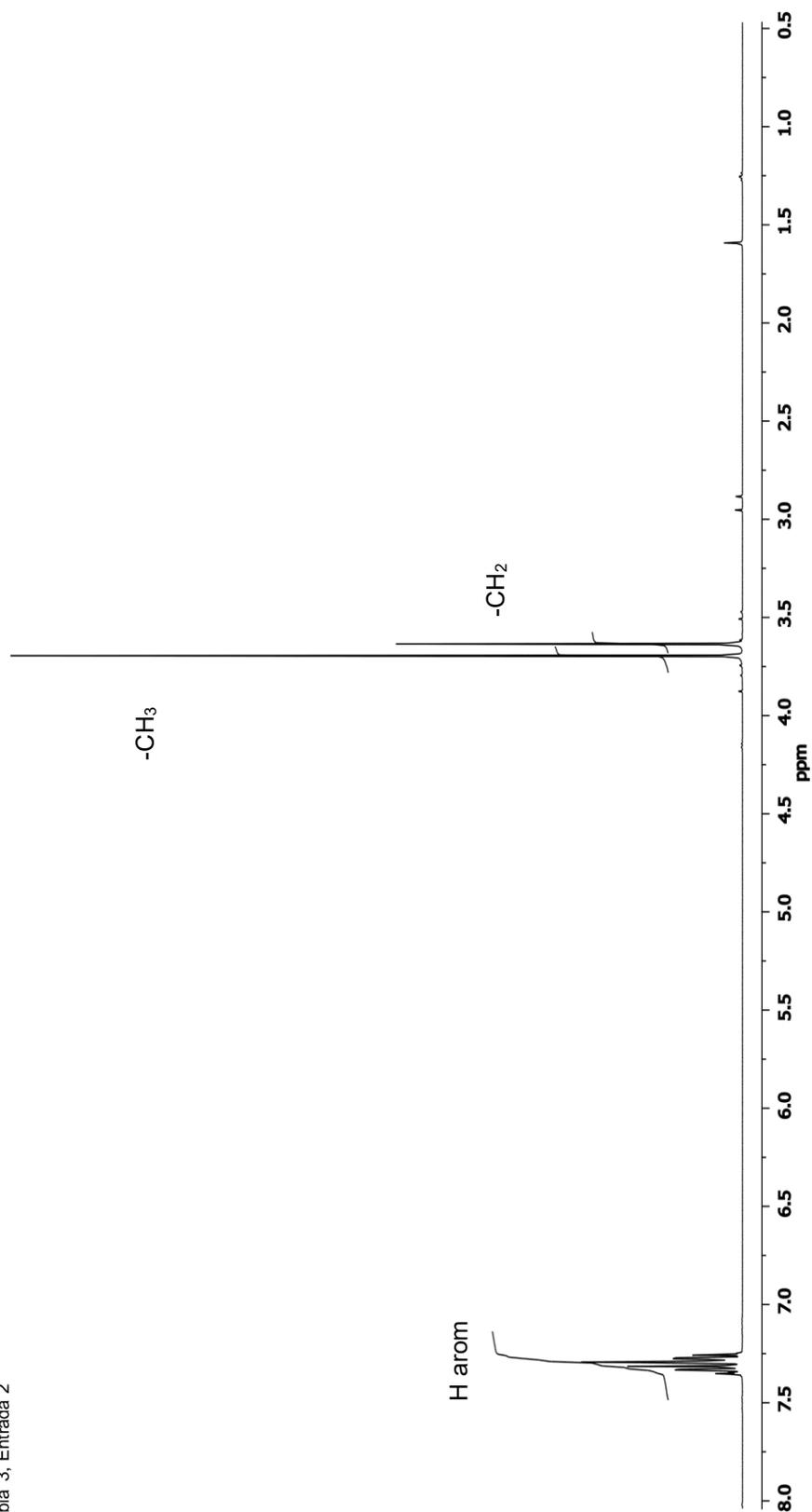


Figura 22. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

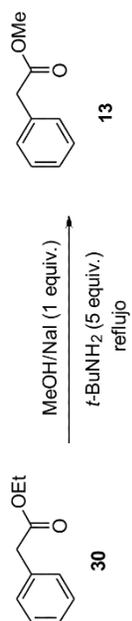


Tabla 3, Entrada 3

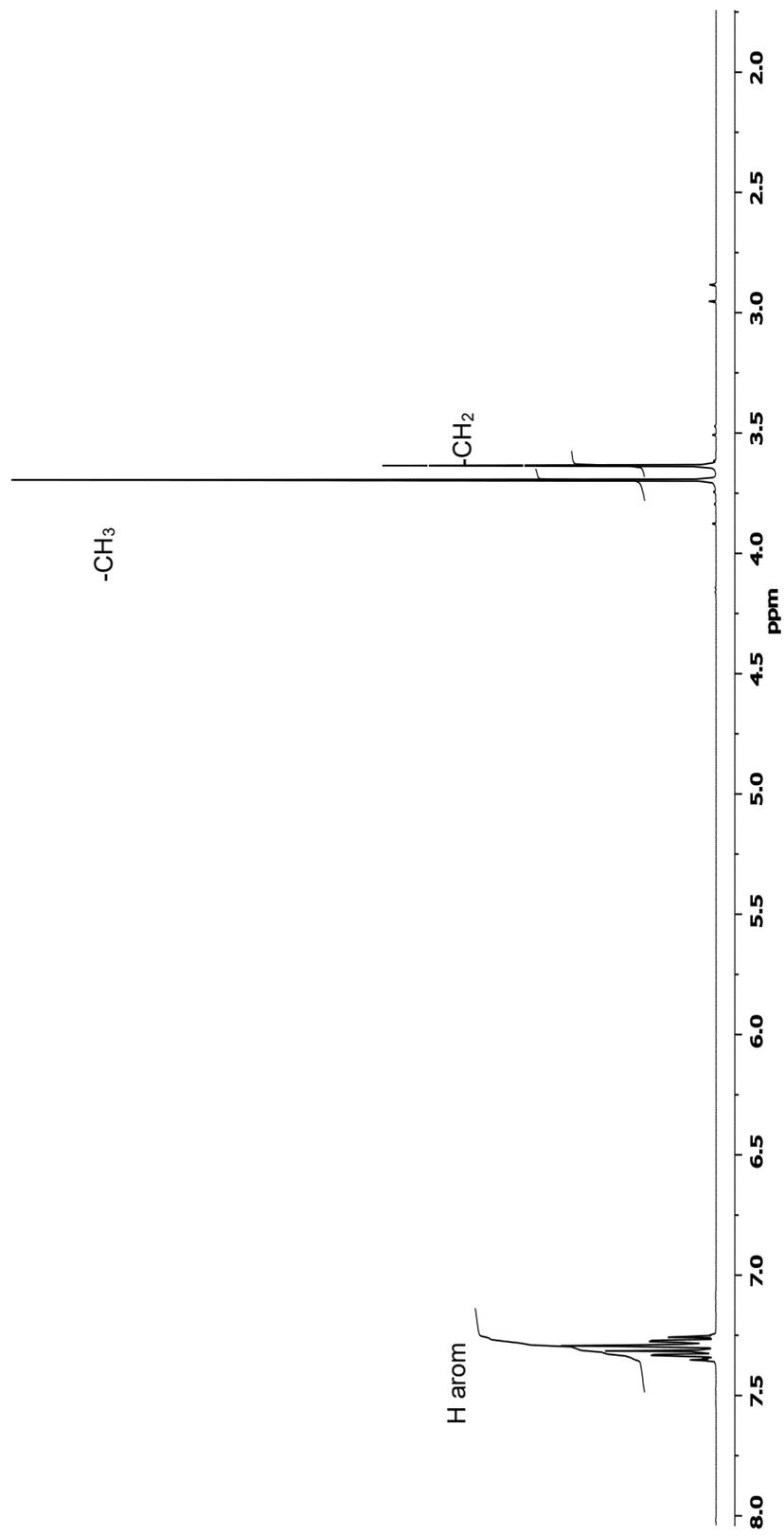


Figura 23. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

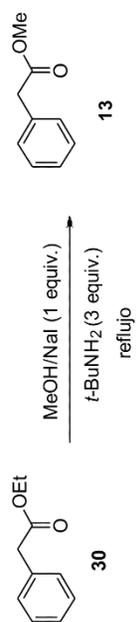


Tabla 3, Entrada 4

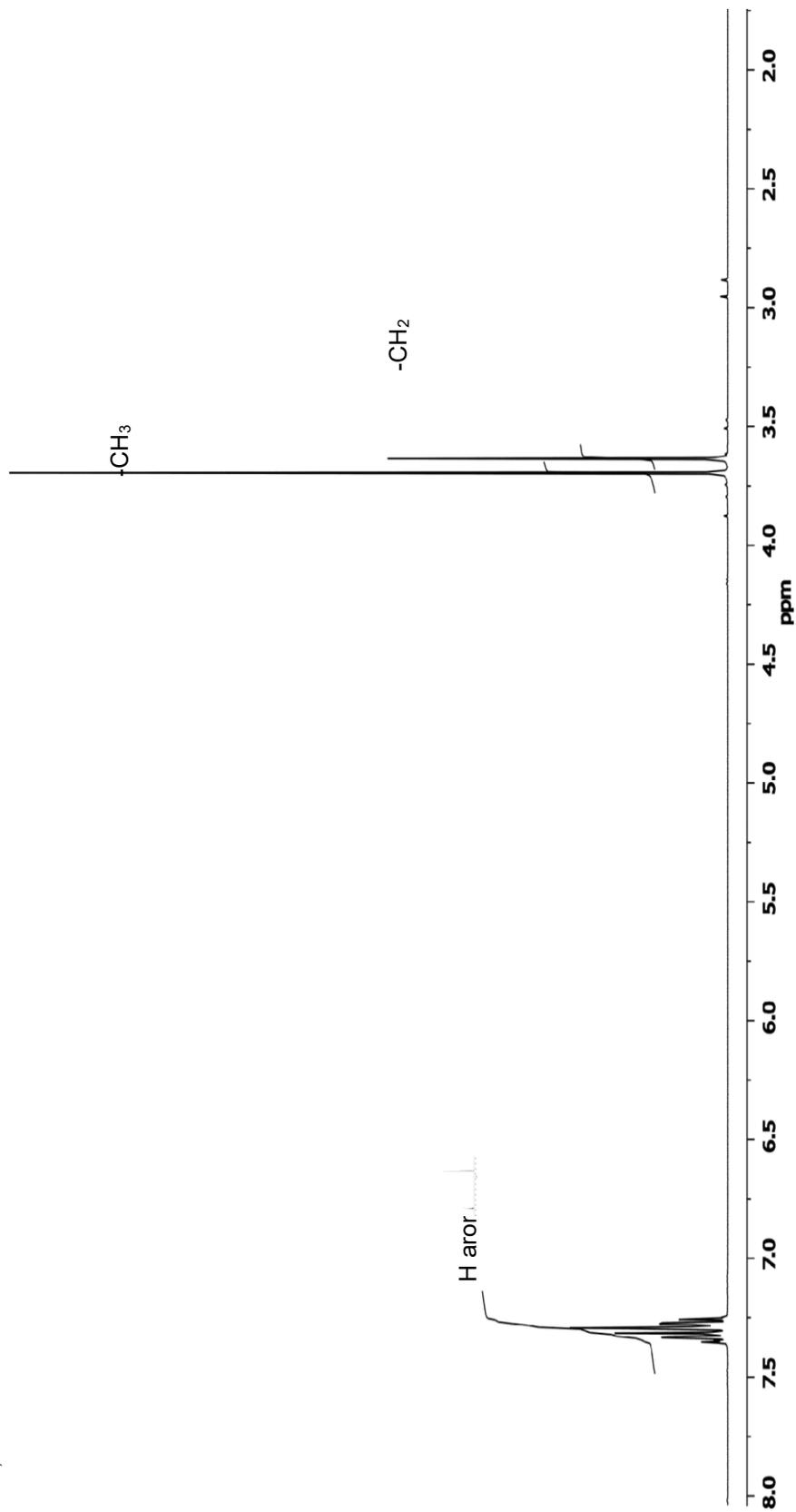


Figura 24. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

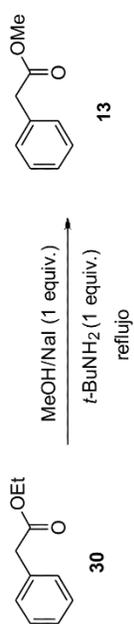


Tabla 3, Entrada 5

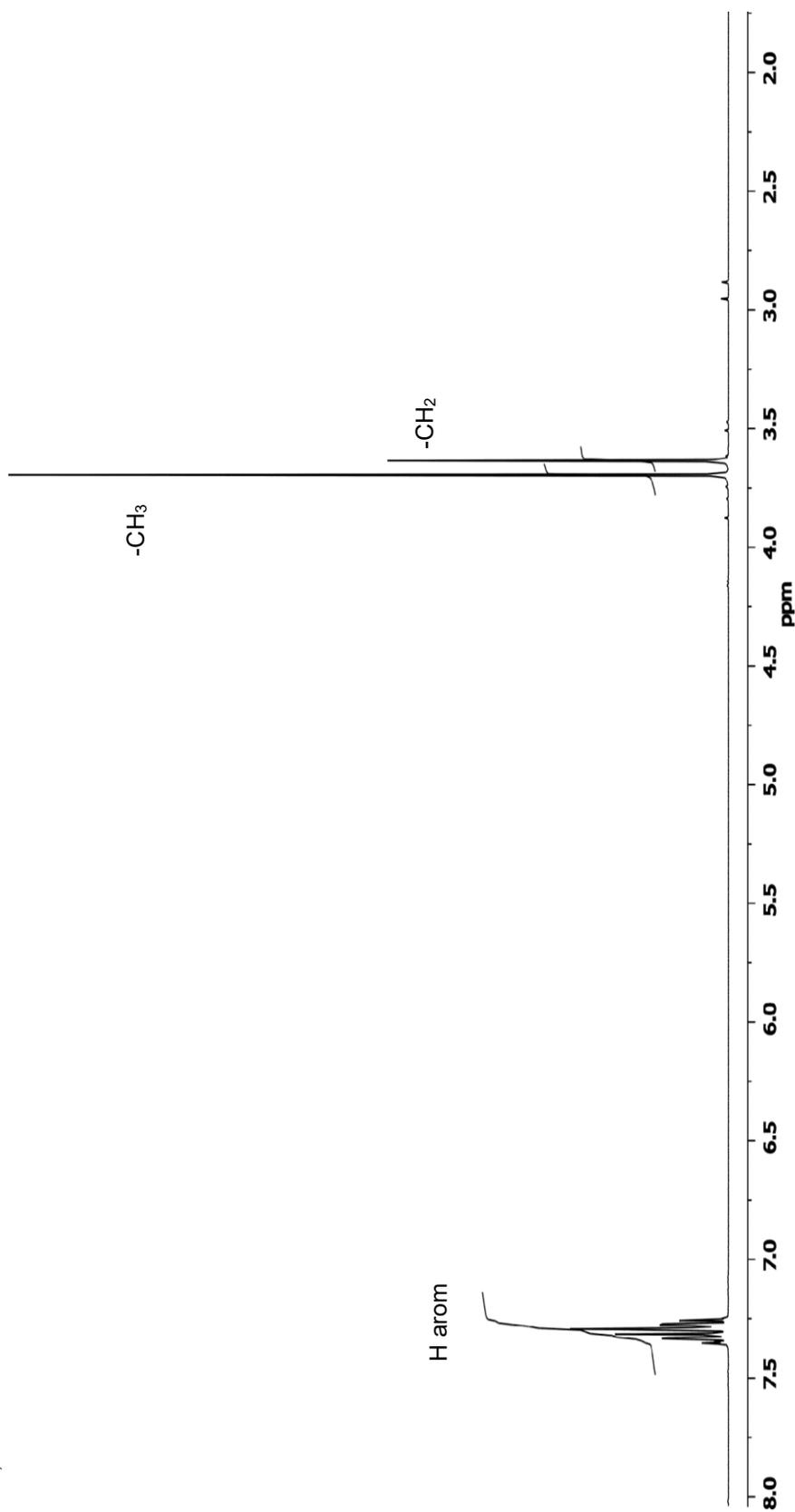


Figura 25. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

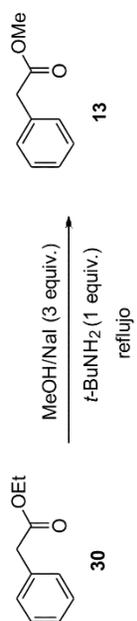


Tabla 3, Entrada 6

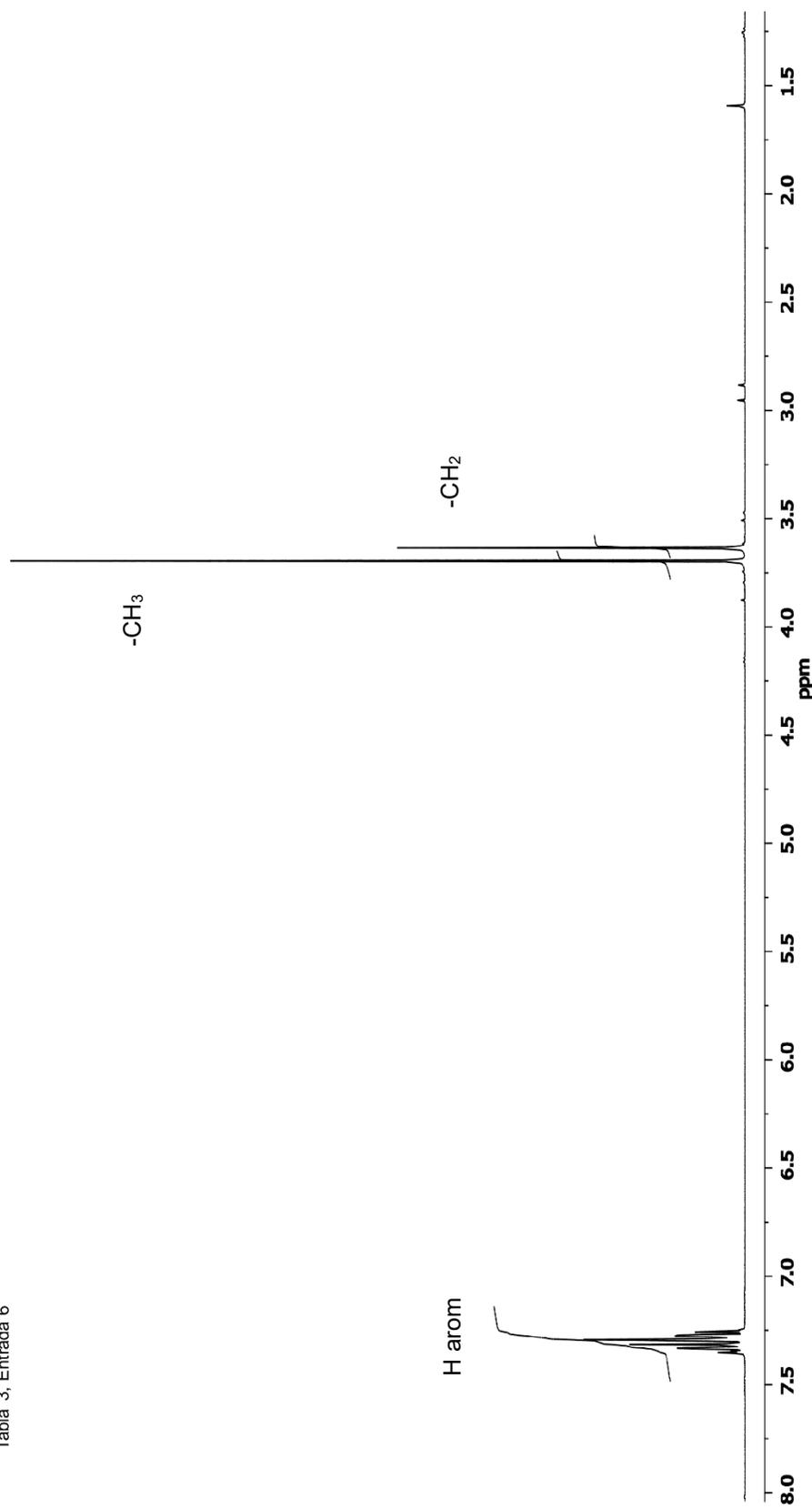


Figura 26. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

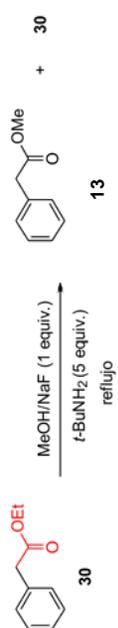


Tabla 3. Entrada 7

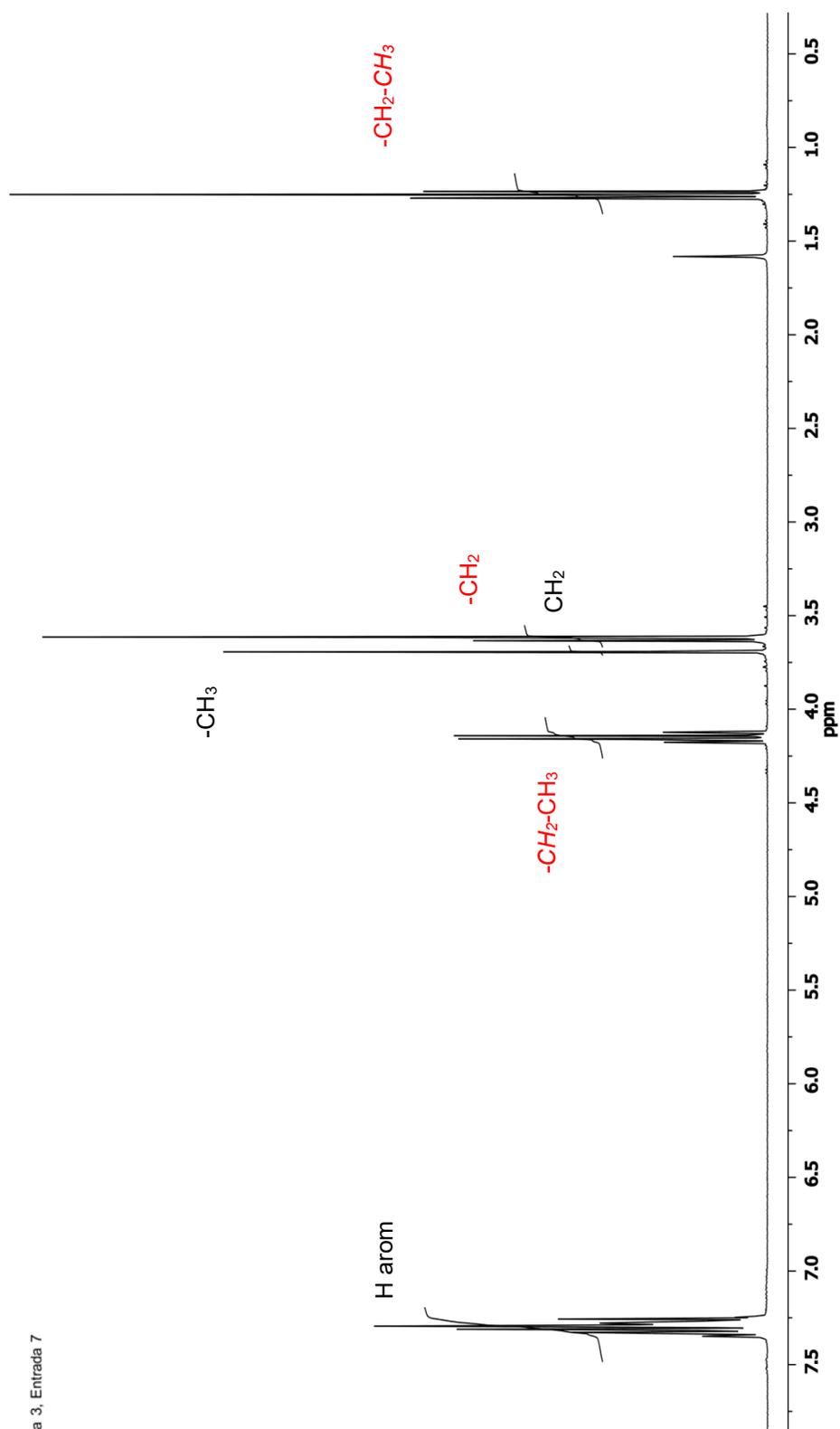


Figura 27. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

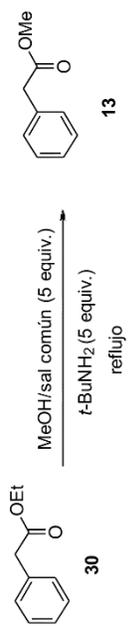


Tabla 4, Entrada 1

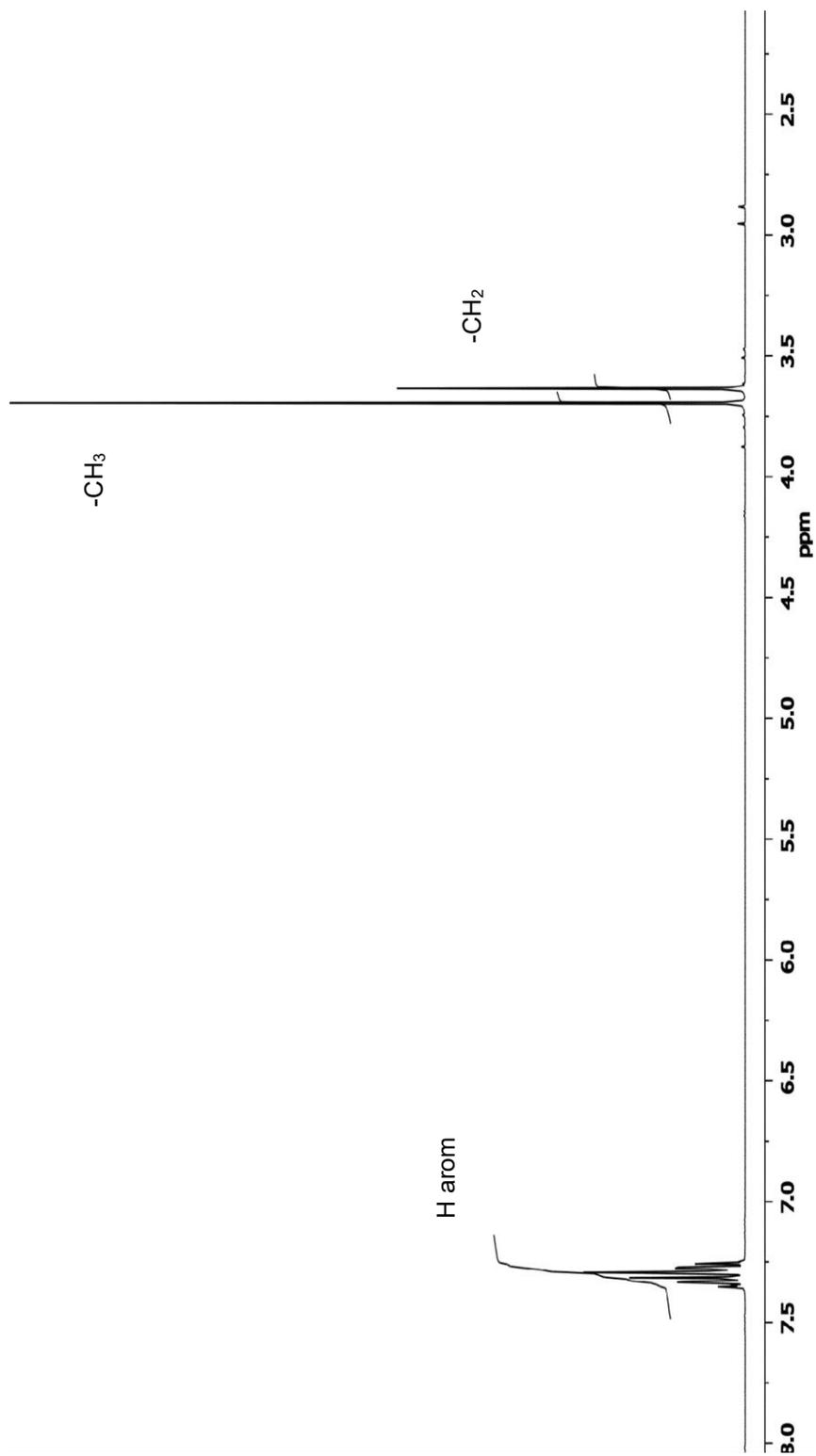


Figura 28. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

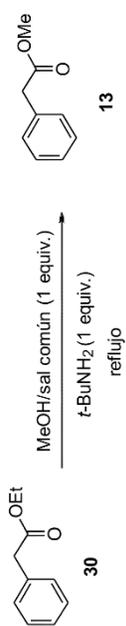


Tabla 4, Entrada 2

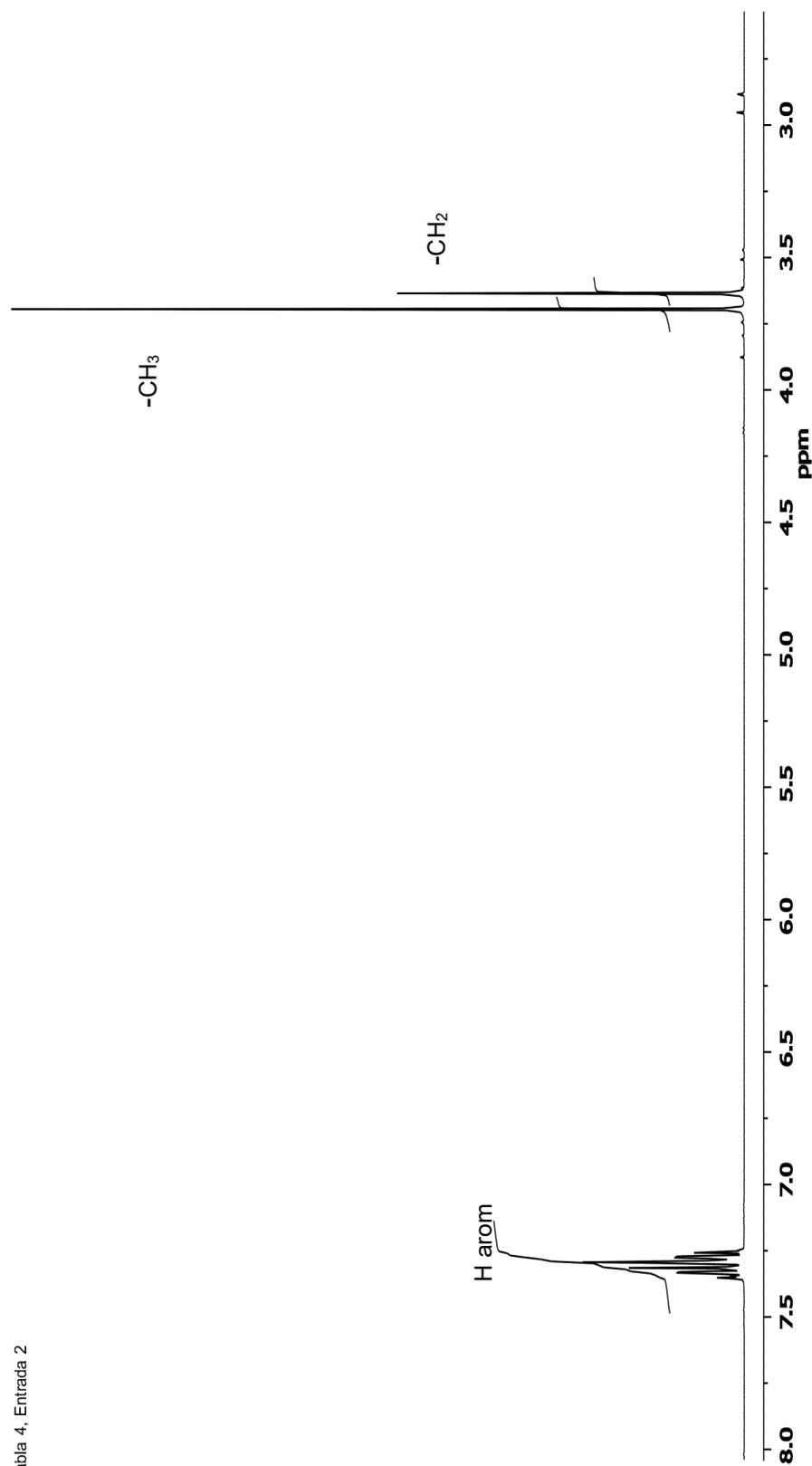


Figura 29. Espectro de RMN ^1H de la transesterificación de **30** a 400 MHz en CDCl_3 .

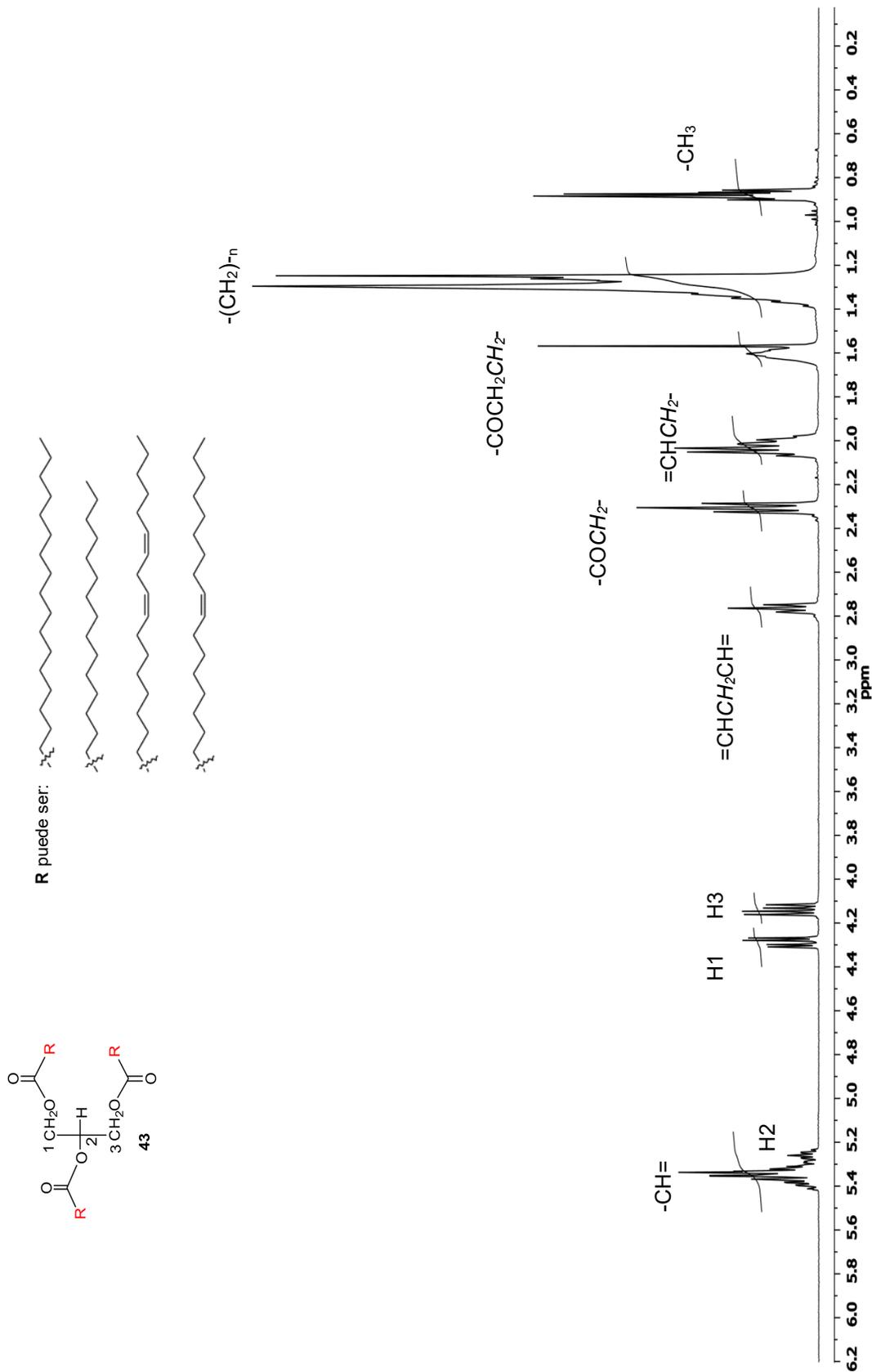
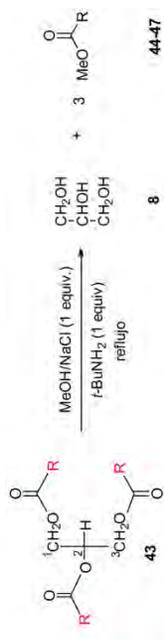


Figura 30. Espectro de RMN ^1H del aceite de maíz (43) (marca Patrona) a 400 MHz en CDCl_3 .



44-47

8

Tabla 6, Entrada 2

R puede ser:

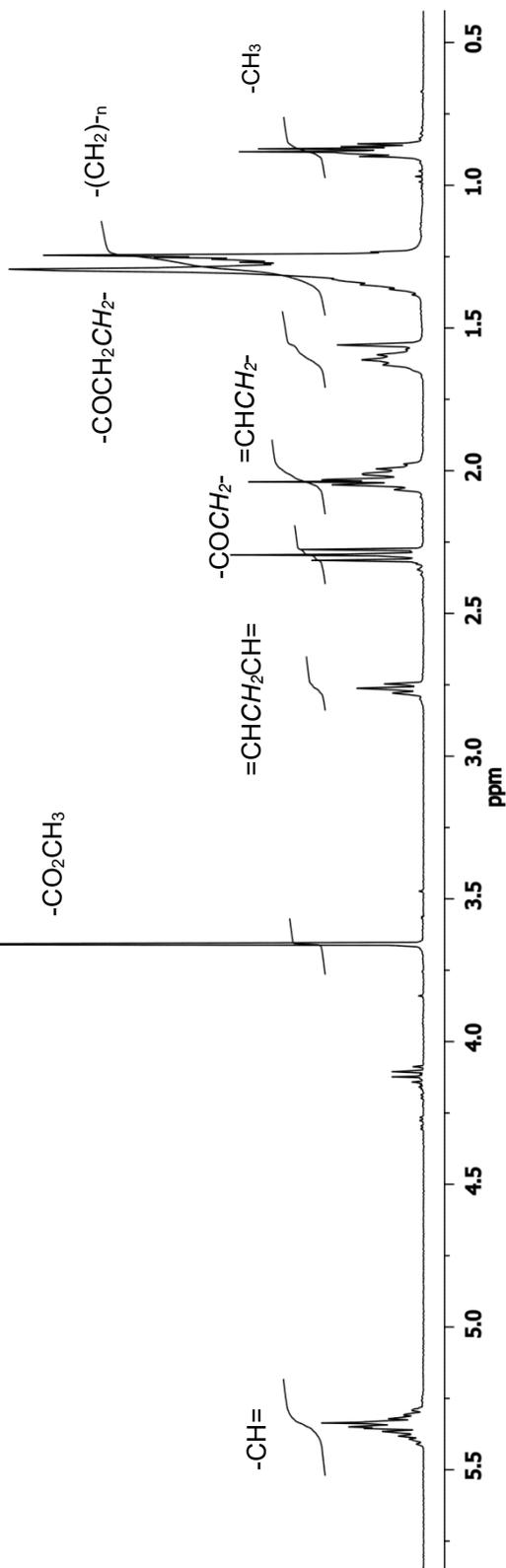
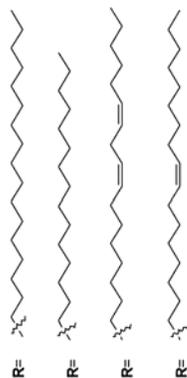


Figura 32. Espectro de RMN ¹H de la transesterificación del aceite 43 a 400 MHz en CDCl₃.

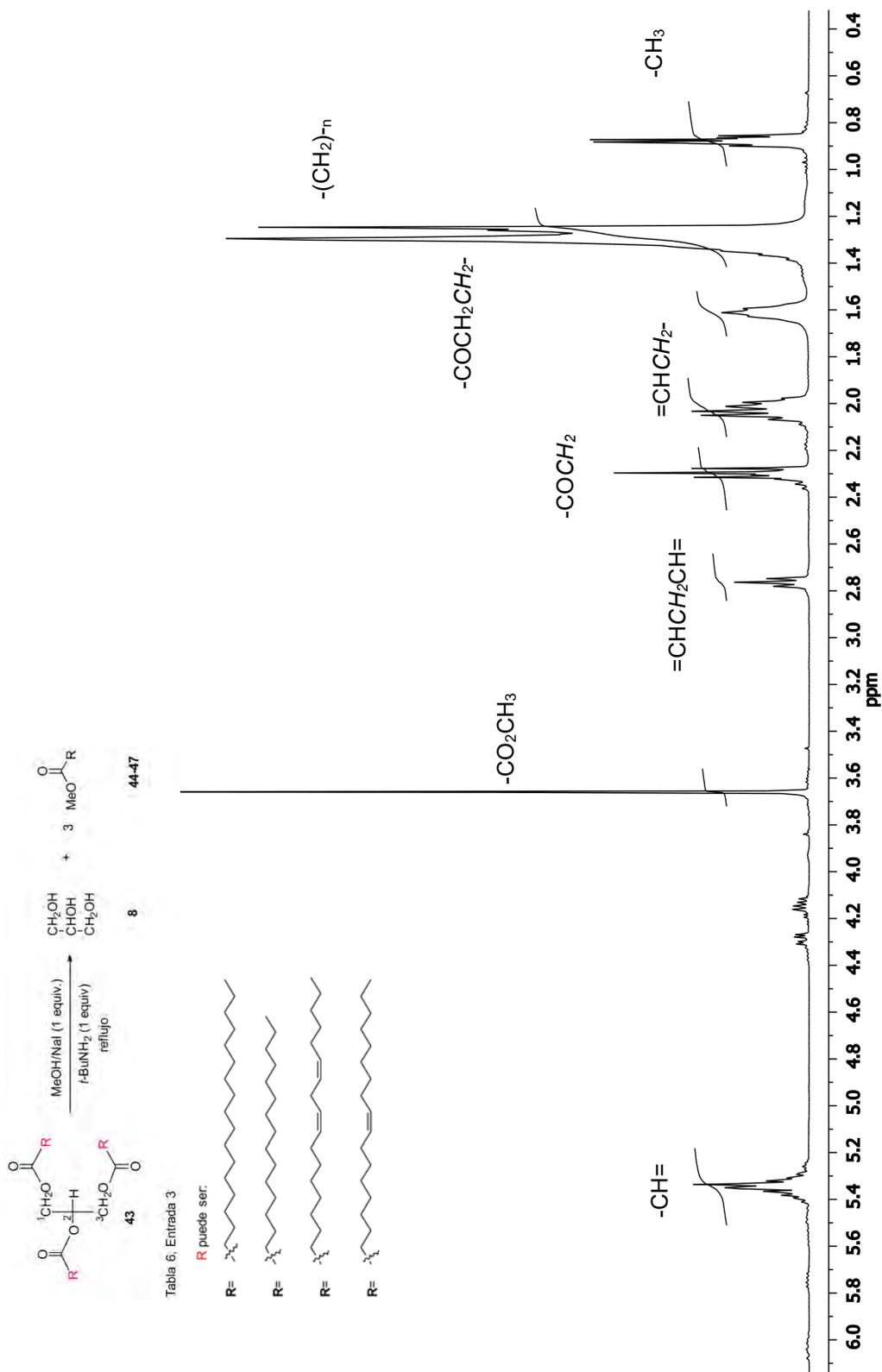


Figura 33. Espectro de RMN ¹H de la transesterificación del aceite 43 a 400 MHz en CDCl₃.

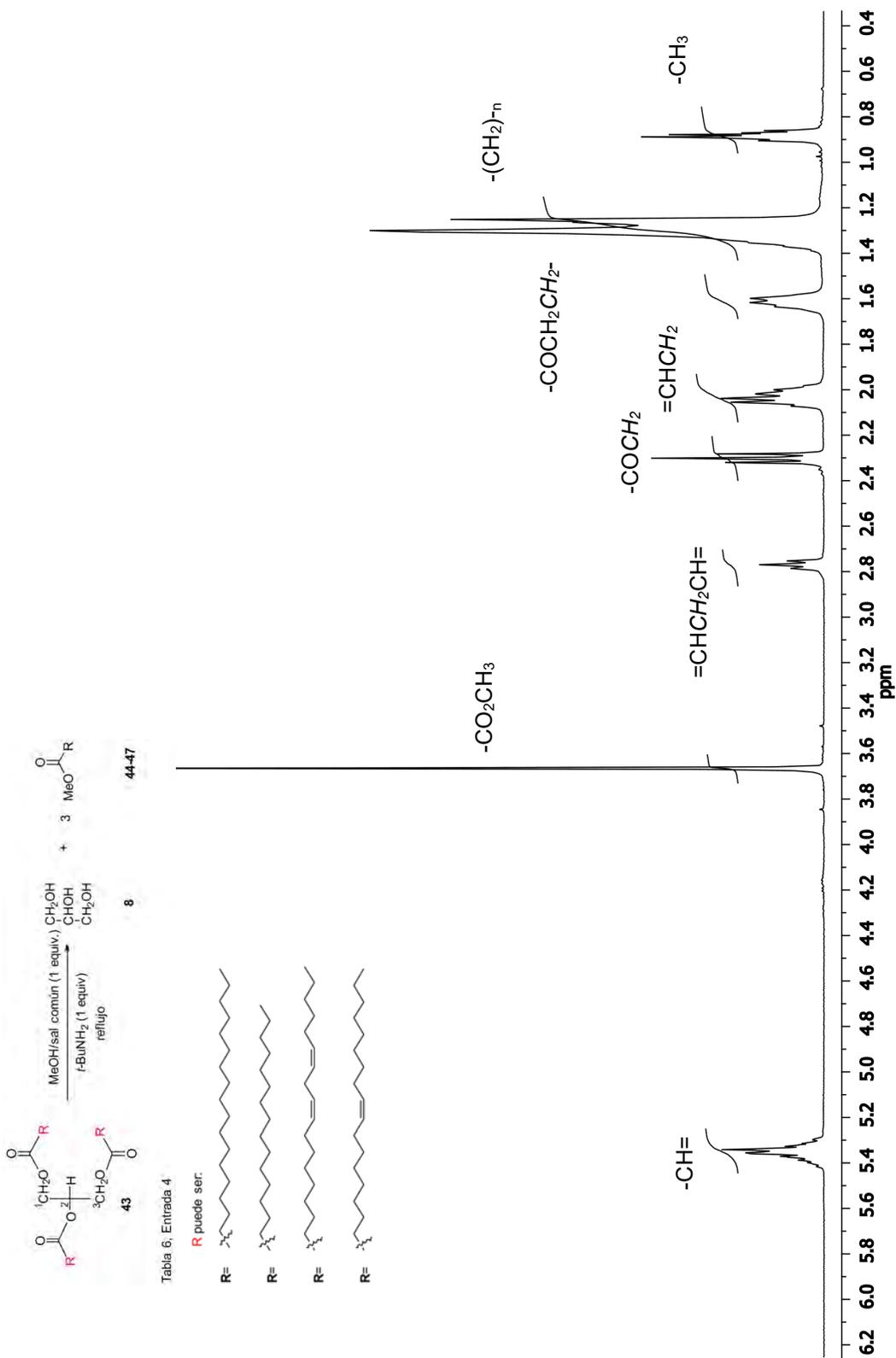


Figura 34. Espectro de RMN ¹H de la transesterificación del aceite 43 a 400 MHz en CDCl₃.

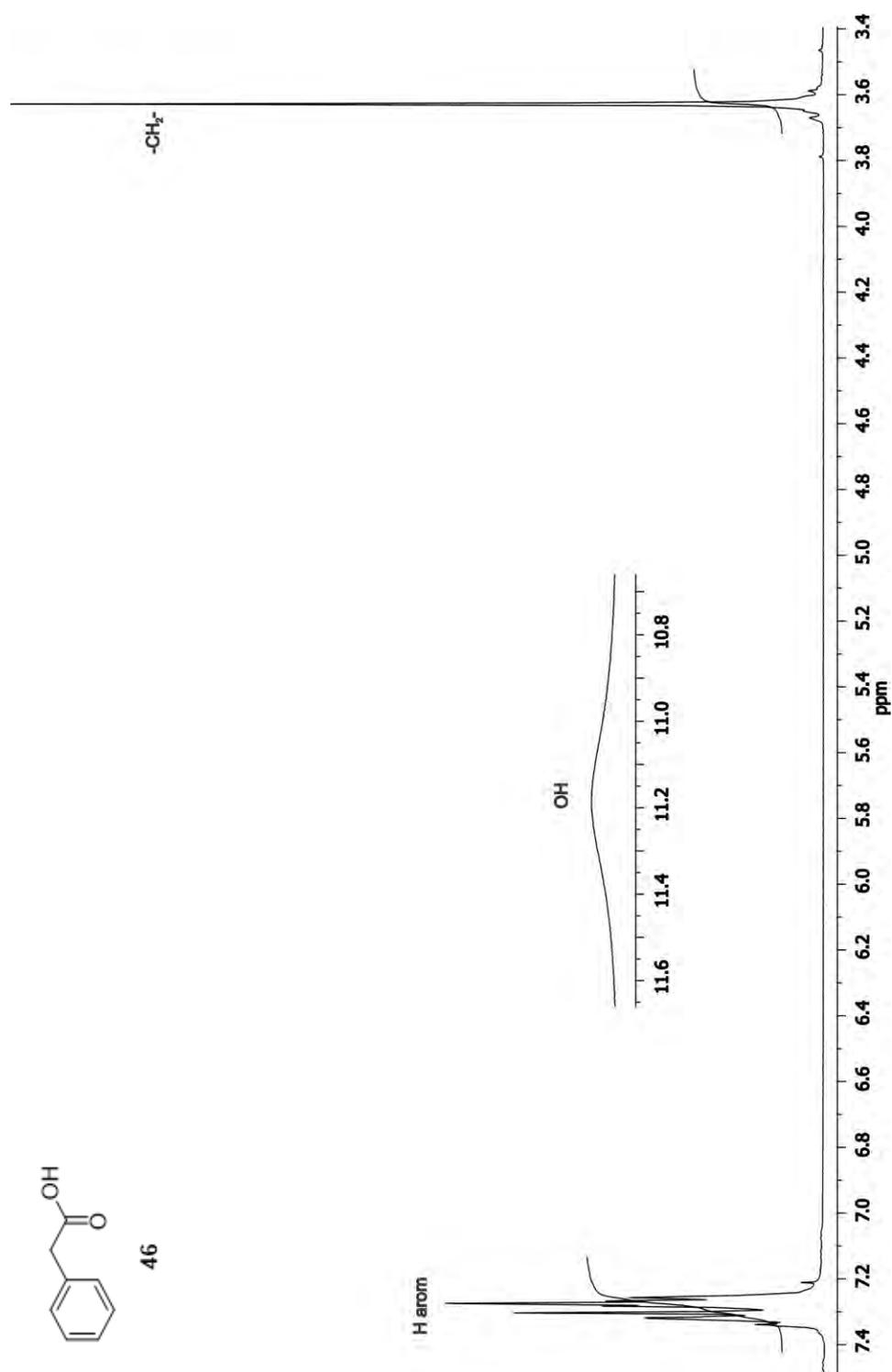


Figura 35. Espectro de RMN ¹H del ácido fenil acético (46) a 400 MHz en CDCl₃.