

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE QUÍMICA

TRANSESTERIFICACIÓN DE ÉSTERES MEDIANTE EL USO
DE $t\text{-BuNH}_2/\text{MeOH}/\text{ÁCIDO DE LEWIS}/\text{RADIACIÓN DE}$
MICROONDAS Y SU APLICACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE
BIODIESEL

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN QUÍMICA
PRESENTA:

URIEL MALDONADO ORTEGA

ASESOR:
DR. OSCAR RODOLFO SUÁREZ CASTILLO



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

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO,
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.,
Presente:

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Uriel Maldonado Ortega**, quien presenta el trabajo de titulación "**Transesterificación de ésteres mediante el uso de $t\text{-BuNH}_2/\text{MeOH}/\text{ácido de Lewis}$ /radiación de microondas y su aplicación en la obtención de biodiesel**" 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:	Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
SEGUNDO VOCAL:	Dra. Susana Rojas Lima
TERCER VOCAL:	Dra. Ana María Herrera González
SECRETARIO:	Dra. Maricruz Sánchez Zavala
PRIMER SUPLENTE:	Dra. Myriam Meléndez Rodríguez
SEGUNDO SUPLENTE:	Dra. Rosa Ángeles Vázquez García

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

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hidalgo a 14 de enero de 2016.

Dra. Susana Rojas Lima
Coordinadora Adjunta de la Lic. en Química



Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química
Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 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 Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo bajo la dirección del Dr. Oscar Suárez Castillo.

Dedicatoria

Esta tesis la dedico a mis padres, Víctor Maldonado Oliver y Aurelia Ortega García por el apoyo incondicional que me han brindado no solo en mi carrera sino en toda mi vida, guiándome para seguir adelante, dándome un buen ejemplo de lucha y perseverancia, por creer en mí y darme un amor único e inigualable.

A mi hermana, Diana Maldonado Ortega, para que este pequeño trabajo sea inspiración en su vida y logre sus sueños y no se detenga en lograr sus propósitos.

A mis abuelos por haberme dado una familia maravillosa, por estar pendientes de mí y brindarme su afecto y cariño donde se encuentren.

A toda mi familia en general por estar al pendiente de mí y darme palabras de motivación y apoyo para la culminación de mi carrera.

A aquellas personas que fallecieron mientras culminaba la elaboración de la tesis, y especial dedicatoria al Hermano Roberto Ocadiz (†) por ser ejemplo a seguir de amor y caridad con la vida y los demás.

Por último dedico esta tesis a aquellas personas que indirectamente me ayudaron con sus comentarios, su apoyo ó su amistad.

Agradezco a Dios por permitirme esta gran oportunidad de elaborar una tesis, por guiarme en mi camino y rodearme de gente con mayor capacidad que yo para desarrollarme profesionalmente.

Este trabajo se llevó a cabo con el apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y forma parte del proyecto titulado “Hidrólisis de ésteres y monohidrólisis de diésteres mediante el uso de $t\text{-BuNH}_2/\text{H}_2\text{O}$ /disolvente/ácido de Lewis y radiación de microondas” (No de referencia 183481)

El CONACYT otorgó una beca de asistente de proyecto NIVEL I (No. de becario 22621) para el desarrollo del presente trabajo.

De manera muy especial y con profundo respeto, agradezco al Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo por permitirme trabajar en su equipo de investigación, por el apoyo para el desarrollo de mi experiencia en laboratorio así como la confianza que deposito en mí como estudiante, usted es un gran ejemplo a seguir de manera profesional y personal, es un placer trabajar con usted y, de todo corazón, muchas gracias.

La vida consiste no en tener buenas cartas, sino en jugar bien las que uno tiene

(Josh Billings, Humorista Estadounidense)

Un poco de ciencia aleja de Dios, pero mucha ciencia devuelve a Él.

(Louis Pasteur, químico y biólogo francés)

LISTA DE ABREVIATURAS

Acac	acetil acetato
<i>t</i> -Bu	grupo ter-butilo
cm	centímetro
cat.	catalizador
cuant.	cuantitativo
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undeceno
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DMTMD	<i>N,N</i> -dimetiltrimetilendiamina
equiv	equivalentes
Et	grupo etilo
Et ₃ N	triethylamina
GHz	Gigahertz
Hz	Hertz
h	horas
K	Kelvin
kPa	kilo pascales
m	metros
Me	grupo metilo
min	minutos
mL	mililitros
mm	milímetros
M.O.	microondas
4-MP	4-metilpiperidina
<i>i</i> -Pr	grupo isopropilo
T	temperatura
THF	tetrahidrofurano
TMAH	hidróxido de trimetilamina
<i>t</i> -BuNH ₂	ter-butilamina
W	Watts
λ	longitud de onda
Δ	delta
°C	grados centígrados

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Microondas y su aplicación en reacciones de transesterificación	1
2. ANTECEDENTES	9
2.1. Transesterificación de monoésteres	9
2.2. Transesterificación de aceites vegetales para la obtención de biodiesel	15
3. JUSTIFICACIÓN	21
4. OBJETIVO	22
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
6. CONCLUSIONES	37
7. PARTE EXPERIMENTAL	38
8. REFERENCIAS	40
9. APÉNDICE	43

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Microondas y su aplicación en reacciones de transesterificación

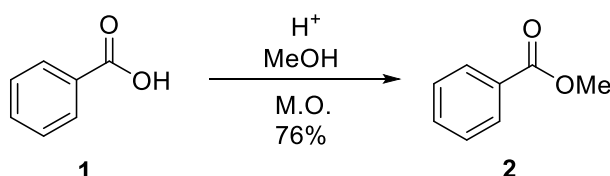
En la actualidad la síntesis orgánica se ha beneficiado de los avances logrados en la tecnología ya que continuamente se están modificando, mejorando y descubriendo nuevos métodos para llevar a cabo transformaciones químicas, las que en ocasiones requieren de tiempos de reacción prolongados. Debido a esto, la síntesis orgánica asistida por microondas ha adquirido un interés considerable en los últimos años.¹

Las microondas son radiación electromagnética no ionizante,² es decir, no causa cambios en la estructura molecular debido a que posee la energía que solo produce movimiento molecular por migración de iones o rotación de dipolos, lo cual genera fricción y colisiones moleculares provocando que el material se caliente.^{3,4}

La radiación de microondas tiene un intervalo de frecuencia entre 0.3 y 300 GHz, correspondientes a las longitudes de onda (λ) del orden de 1 cm a 1 m. En el espectro electromagnético se ubica entre la región de frecuencia del infrarrojo y de radio frecuencia.³ La radiación de microondas más usada a nivel industrial y doméstico es regulada a $\lambda = 12.2$ cm y corresponde a una frecuencia de 2.45 ($\pm$ 0.050) GHz.¹

El descubrimiento de la interacción de la radiación de microondas con la materia ocurrió durante el desarrollo del radar, antes y durante la segunda guerra mundial. Posteriormente, a finales de 1960 dicha radiación se utilizó como un modo de calentamiento para los experimentos con variación de temperatura.⁵

Desde los primeros experimentos realizados por Gedye, los científicos observaron que al promover las reacciones químicas mediante calentamiento por microondas, los tiempos de reacción disminuían en comparación con aquellos donde se utilizaba calentamiento convencional (Esquema 1).⁶



Esquema 1. Obtención del benzoato de metilo mediante irradiación con microondas.

La reacción del esquema 1 se llevó a cabo tanto en condiciones de calentamiento convencional (74% de rendimiento) como mediante irradiación con microondas en un horno de microondas doméstico (76% de rendimiento), observando que la reacción ocurre de manera más rápida utilizando la segunda técnica ya que el tiempo disminuye de 8 h a 5 min.⁶

El uso de la radiación de microondas en reacciones de síntesis orgánica comenzó a mediados de 1980, cuando se desarrollaron nuevos equipos que permitieron el control, la reproducibilidad y seguridad de las metodologías, además de que fue posible implementar técnicas “libres de disolventes”. Éstas fueron las principales razones del incremento del uso de microondas en síntesis orgánica.^{7,8} A partir de entonces el número de publicaciones relacionadas con la síntesis orgánica asistida por microondas se incrementó drásticamente, como se observa en la figura 1. Actualmente se siguen publicando una gran cantidad de artículos referentes a la síntesis orgánica asistida por microondas.¹

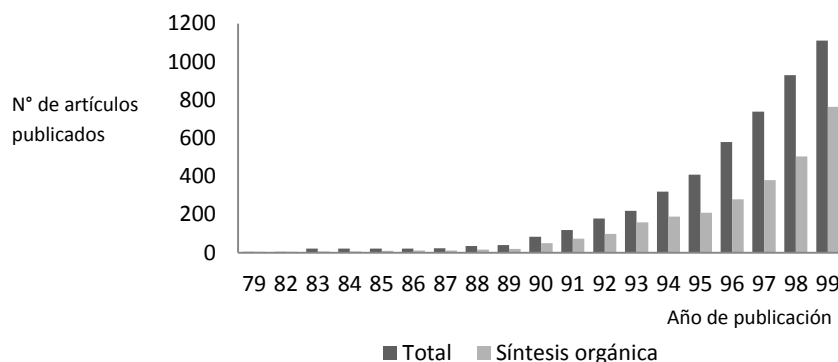
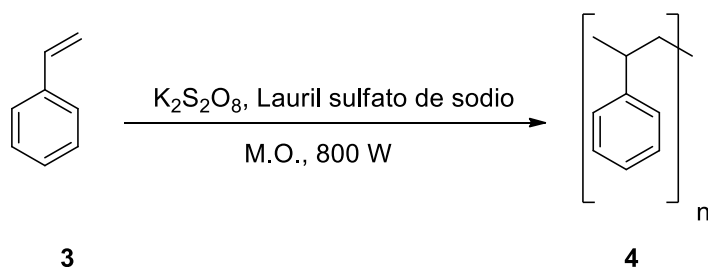


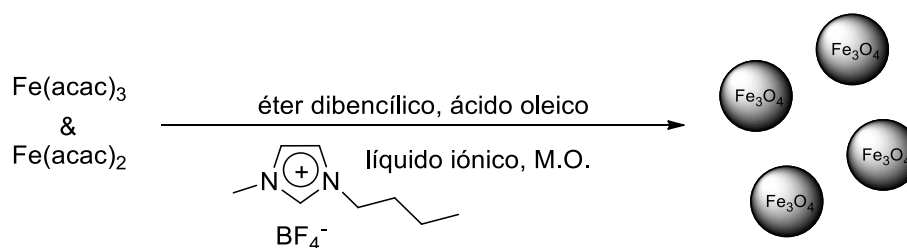
Figura 1. Número de artículos publicados en el periodo 1980-1999 que involucran la síntesis orgánica asistida por microondas.*

Las ventajas de esta tecnología pueden usarse en otros campos relacionados, como la síntesis de fármacos, síntesis de polímeros (Esquema 2)⁹, ciencias de los materiales, nanotecnología (Esquema 3)¹⁰ y procesos bioquímicos.



Esquema 2. Reacción de polimerización en emulsión mediante irradiación con microondas.

*Tomada de Lidström, P.; Tierney, J.; Wather, B; Westman, J. *Microwave assisted organic synthesis- a review*, *Tetrahedron* **2001**, 57, 9225.



Esquema 3. Obtención de nanopartículas de Fe_3O_4 mediante irradiación con microondas.

El uso de radiación de microondas tiene ventajas sobre las técnicas de calentamiento convencional empleadas para la síntesis orgánica, las cuales son ineficientes al transferir energía hacia el sistema. En contraste, la irradiación con microondas produce un calentamiento interno y eficiente debido a la interacción directa de la energía de microondas con las moléculas presentes en el medio de reacción.¹¹

Como se puede observar en la figura 2, al utilizar radiación de microondas el incremento de la temperatura comienza desde el interior del medio de reacción debido a la interacción de las moléculas con el campo electromagnético de dicha radiación. Esto se debe a que el recipiente que contiene la mezcla de reacción está hecho con materiales transparentes a la radiación de microondas (como vidrio de borosilicato, teflón o cuarzo). Por otro lado, los métodos convencionales de calentamiento transfieren calor por medio del recipiente hacia el interior del medio de reacción y en comparación con el uso de radiación de microondas es lento e ineficiente al transferir energía al sistema.¹¹

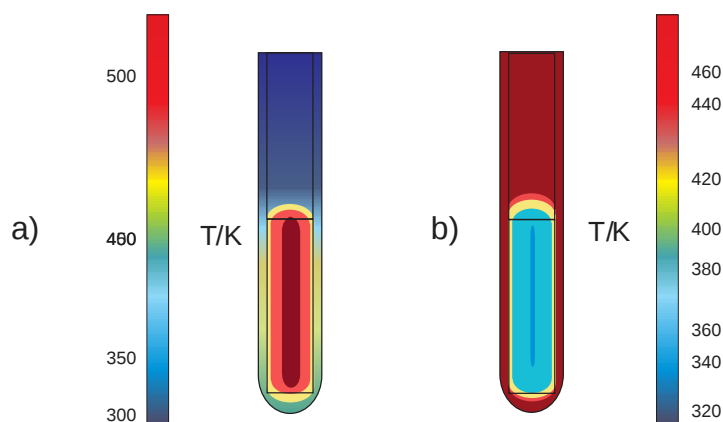


Figura 2. Gradientes de temperatura en a) microondas, b) calentamiento convencional.

El uso de recipientes cerrados en los experimentos asistidos por microondas permite al operador calentar la mezcla de reacción arriba del punto de ebullición del disolvente empleado. Cabe mencionar que este perfil de temperatura es casi imposible para ser reproducido bajo calentamiento convencional.¹¹

Para realizar los diferentes tipos de síntesis mediante irradiación con microondas se han diseñado diferentes tipos de reactores clasificados principalmente en reactores multimodales y monomodales (Figura 3).

Los reactores multimodales son generalmente simples y relativamente baratos, su cavidad es grande, lo que permite el procesamiento de varias muestras a la vez. Su principio es similar al horno de microondas convencional: las microondas que entran en la cavidad son reflejadas y se mantienen en el interior del reactor, lo que permite que las muestras sean irradiadas simultáneamente. Estos sistemas permiten mantener la homogeneidad de la distribución del campo electromagnético de la mezcla por medio de un sistema de agitación o discos rotatorios. Sin embargo, los volúmenes empleados son grandes y podría no haber reproducibilidad en los experimentos a pesar del óptimo diseño del reactor.^{11,12}

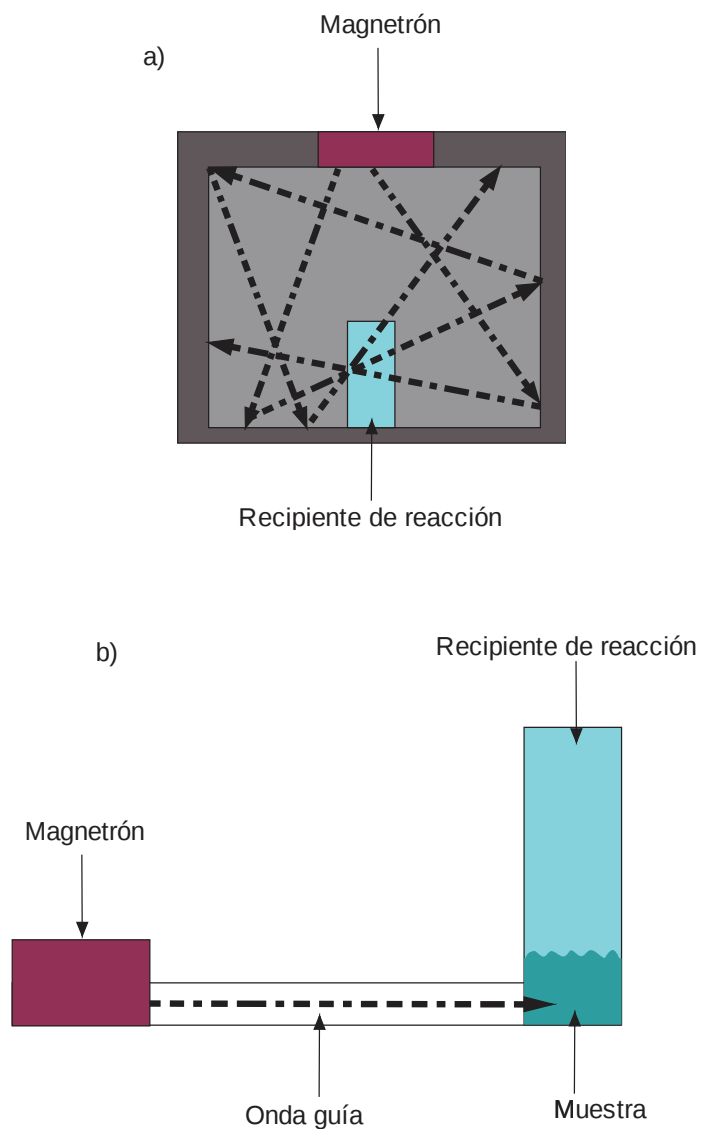
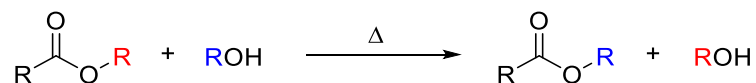


Figura 3. Tipos de reactores para síntesis química mediante irradiación con microondas: a) multimodal, b) monomodal.

En contraste, los sistemas monomodales emplean volúmenes pequeños (5 ml), la distribución del campo electromagnético puede controlarse y hay reproducibilidad en los experimentos. En cavidades más pequeñas como lo son las de un horno de microondas monomodal, la irradiación electromagnética es dirigida a través de una cavidad rectangular mediante una onda guía que circula dentro del recipiente de reacción a cierta distancia de la fuente de irradiación, para crear una onda estacionaria.^{11,12}

En síntesis orgánica, los ésteres son importantes debido a que permiten diversas transformaciones. Además son compuestos comunes en los laboratorios industriales y/o académicos utilizados en reacciones como la transesterificación, que es el proceso para la obtención de nuevos ésteres por medio del tratamiento de un éster con un alcohol, por lo general en exceso. A este proceso también se le conoce como alcoholisis (Esquema 4).^{13,14}

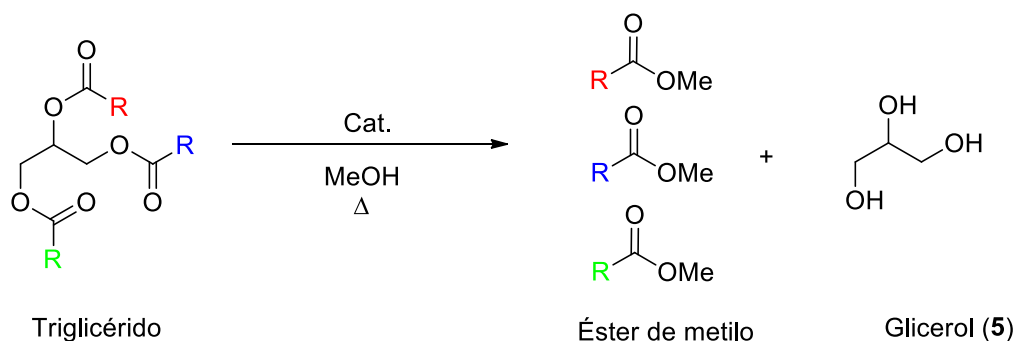


Esquema 4. Transesterificación general de ésteres.

Debido a los problemas ambientales como el calentamiento global, los gases de efecto invernadero y la lluvia ácida, se ha buscado una nueva fuente de energía para minimizar estos efectos que son nocivos para el ambiente.¹⁵ Así se ha encontrado que los combustibles alternativos son una propuesta para enfrentar los problemas ambientales y el agotamiento de recursos de petróleo. El biodiesel, el cual es sintetizado a partir de aceite vegetal, es una alternativa que provee un combustible cuyo origen es de recursos renovables, por lo que presenta diversas ventajas ya que no es tóxico, disminuye las emisiones de gases de efecto

invernadero y al ser renovable puede obtenerse de diferentes materias primas como aceites vegetales, animales o aceites de semillas.¹⁶

El biodiesel es el producto de la transesterificación de aceites vegetales con metanol y existen diferentes métodos para la obtención de biodiesel como lo es la pirólisis, microemulsiones y la transesterificación. Esta última provee ciertas ventajas comparada con las demás por ser una metodología simple y económica. Además, las características físicas del biodiesel obtenido son similares al diesel de petróleo (Esquema 5).¹⁷



Esquema 5. Reacción general de transesterificación de aceites vegetales.

Para la obtención de biodiesel mediante la reacción de transesterificación se pueden emplear codisolventes, catalizadores como ácidos próticos y de Lewis, bases de hidróxido y en ocasiones aminas. También se utiliza metanol en fase subcrítica sin catalizador y en algunas otras metodologías se utilizan procesos enzimáticos. Sin embargo, no todos los métodos son convenientes o pueden emplearse de forma segura, algunos requieren tiempos de reacción prolongados o son costosos debido al alto consumo de energía.

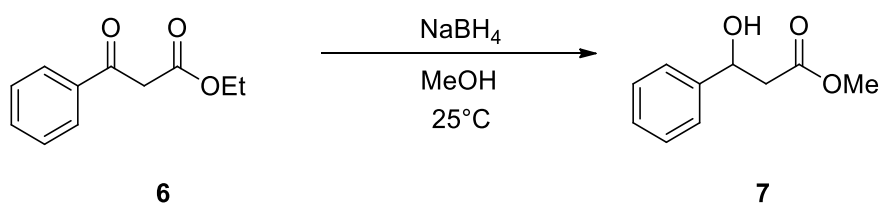
La transesterificación asistida por microondas es eficiente y rápida para la obtención de biodiesel con diversos tipos de aceites vegetales, ya que permite llevar a cabo la reacción a una temperatura superior al punto de ebullición del disolvente utilizado.^{1,11}

2. ANTECEDENTES

2.1. Transesterificación de monoésteres

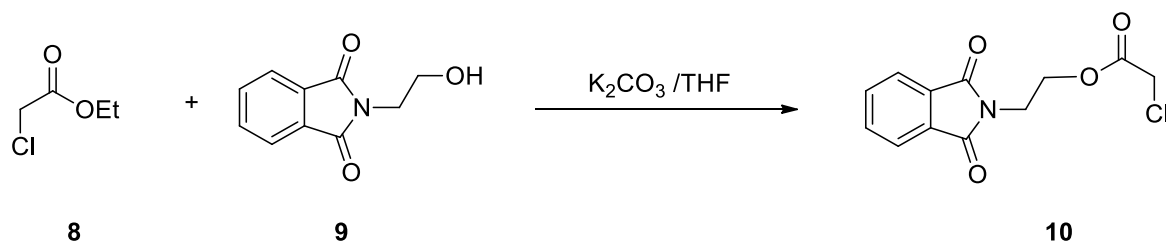
La reacción de transesterificación juega un papel muy importante en la síntesis orgánica debido a que permite la transformación de un éster a otro sin pasar por el ácido carboxílico. Esto nos permite disminuir algunos pasos dentro de la síntesis orgánica. La transesterificación catálisis básica es ampliamente utilizada para la obtención de nuevos ésteres, cada vez se investiga sobre nuevos catalizadores de este tipo.

El uso de NaBH_4 permite la transesterificación y reducción de β -ceto ésteres para la obtención de hidroxiésteres en un sólo paso de reacción, en condiciones suaves y a temperatura ambiente. Padhi y colaboradores realizaron esta transesterificación usando diferentes alcoholes. Este método les permitió una conversión selectiva además de ser una metodología simple para la obtención de diversos β -hidroxiésteres (Esquema 6).¹⁸



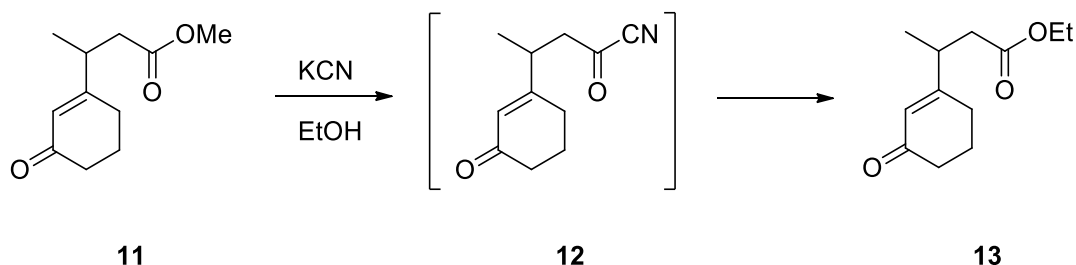
Esquema 6. Transesterificación de β -cetoésteres con NaBH_4 .

Synoradzky y colaboradores realizaron la transesterificación de α -cloroacetato de etilo (**8**) y la *N*-2-hidroxiethylftalamida (**9**) utilizando K_2CO_3 como catalizador. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente y en buenos rendimientos (Esquema 7).¹⁹



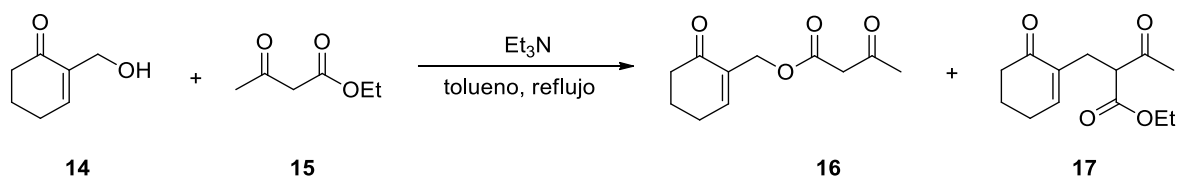
Esquema 7. Uso de K_2CO_3 para la transesterificación de α -cloro ésteres.

Para compuestos sensibles a condiciones ácidas o básicas se ha utilizado el cianuro de potasio como catalizador en las reacciones de transesterificación. Por ejemplo, el éster **11** con KCN en medio etanólico a 25°C dio como resultado el éster de etilo **13** (Esquema 8).²⁰



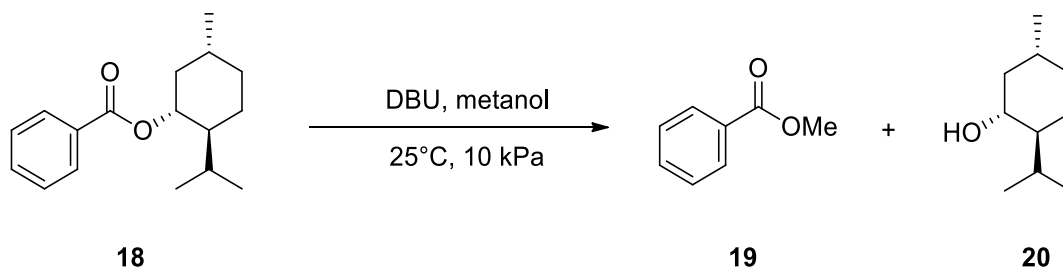
Esquema 8. Transesterificación con KCN.

Mhasni y Rezgui realizaron la transesterificación de β -cetoésteres con diferentes alcoholes, compararon dos catalizadores diferentes: DMAP y Et_3N observando que los rendimientos mayores en la transesterificación se obtuvieron con la Et_3N . Los autores proponen que la baja nucleofilidad del catalizador permite la obtención del éster (Esquema 9).²¹



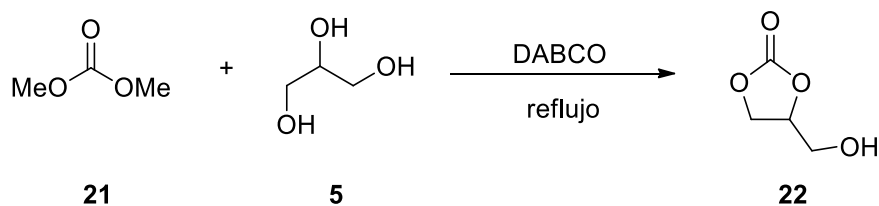
Esquema 9. Uso de Et_3N para la transesterificación de β -cetoésteres.

Para llevar a cabo la transesterificación de ésteres con impedimento estérico Romanski y colaboradores usaron el DBU para la transesterificación del éster **18**, con rendimientos cuantitativos (Esquema 10).²²



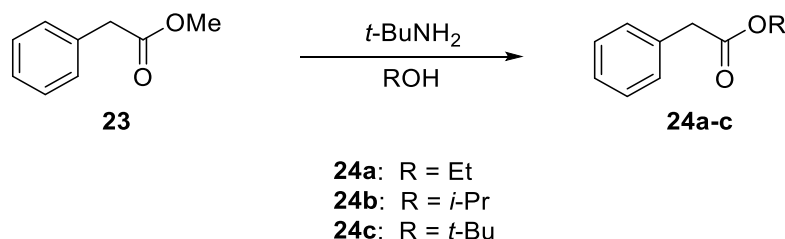
Esquema 10. Transesterificación de ésteres voluminosos con DBU como catalizador.

Choi y colaboradores usaron DABCO como catalizador para la transesterificación del dimetilcarbonato (**21**) con glicerol (**5**) para la obtención de carbonato de glicerol (**22**) (Esquema 11).²³



Esquema 11. Transesterificación de carbonato de dimetilo (**21**) con glicerol (**5**) usando DABCO como catalizador.

En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado una metodología eficiente y sencilla para la transesterificación de ésteres mediante el uso de *t*-BuNH₂/MeOH/LiBr (Esquema 12).²⁴



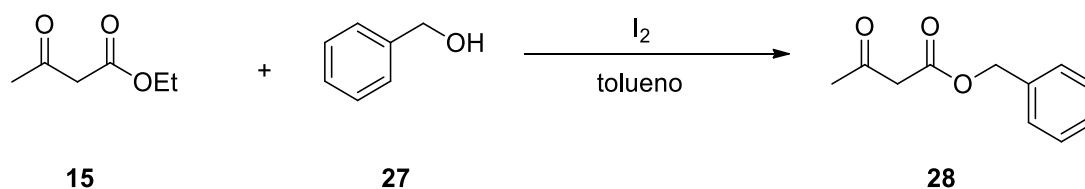
Esquema 12. Transesterificación del fenilacetato de metilo.

Inahashi y colaboradores proponen el uso de CsF para la transesterificación de β-cetoésteres. Además de obtener rendimientos cuantitativos, el catalizador fue recuperado y reutilizado sin una apreciable pérdida de actividad catalítica (Esquema 13).²⁵



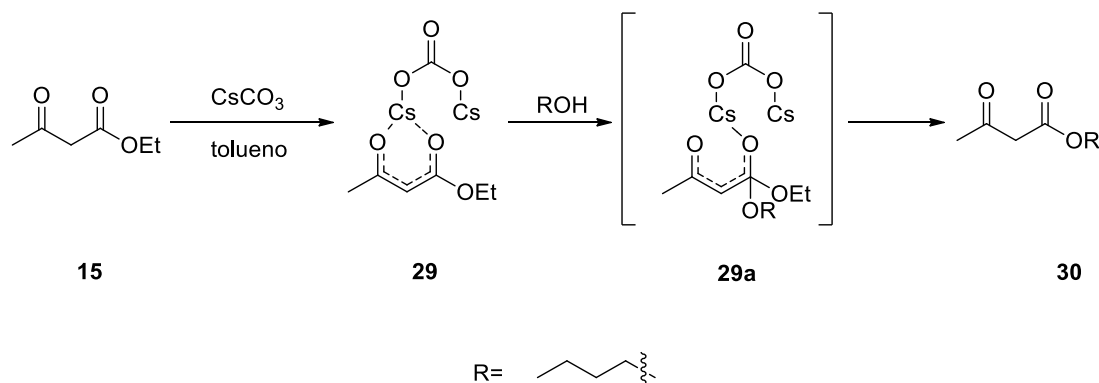
Esquema 13. Transesterificación de acetil acetato de etilo usando CsF como catalizador.

Por su parte, Chavan y colaboradores desarrollaron un método de transesterificación en donde utilizan yodo como catalizador. Con este método se llevó a cabo la transesterificación de β-cetoésteres con diferentes alcoholes. Así, cuando el acetil acetato de etilo (**15**) se trató con I₂ y fenilmetanol (**27**) bajo reflujo de tolueno, se obtuvo el éster bencílico **28** con 83% de rendimiento (Esquema 14).²⁶



Esquema 14. Transesterificación de acetil acetato de etilo (**15**) empleando yodo como catalizador.

Krishnaiah y colaboradores realizaron una metodología para la transesterificación del acetil acetato de etilo (**15**) con diversos alcoholes utilizando como catalizador el $CsCO_3$ (Esquema 15).²⁷ En esta reacción los autores proponen que el catalizador tiene dos funciones, la sustracción del protón ácido del alcohol y la enolización del acetil acetato, el cual es convertido en un intermediario cíclico lo que permite el ataque del alcóxido y la formación del producto de transesterificación. Es interesante que bajo estas condiciones de reacción la transesterificación es selectiva a los β -ceto ésteres y en rendimientos cuantitativos.

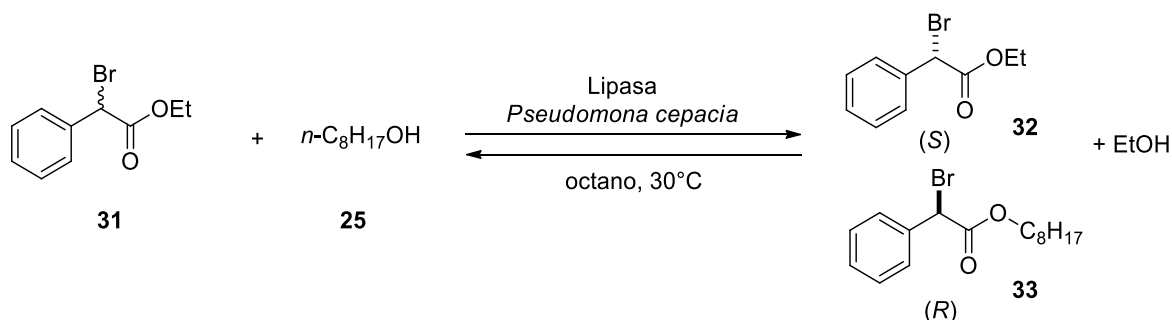


Esquema 15. Transesterificación de acetil acetato de etilo (**15**) empleando $CsCO_3$ como catalizador.

Los procesos enzimáticos tienen cierto interés debido a su alta quimio y estereoselectividad además de representar rutas de síntesis amigables con el medio ambiente.²⁸ La lipasa de *Pseudomona cepacia* se usó para llevar a cabo la transesterificación enantioselectiva de la mezcla (*R*)- y (*S*)-2-bromofenilacetato de

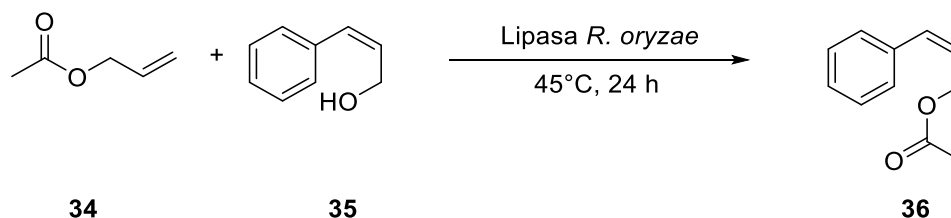
etilo (**31**) obteniéndose 49% de conversión y 77% de exceso enantiomérico (Esquema 16).²⁹

La selectividad de esta lipasa se comparó con las lipasas de *Rhizomucor miehei* y *Candida antartica*. La lipasa de *Pseudomona cepacia* mostró mayor eficiencia en la transesterificación con preferencia por el estereoisómero *R*.



Esquema 16. Transesterificación enantioselectiva con lipasa de *Pseudomona cepacia*.

Recientemente, Dhake y colaboradores propusieron la transesterificación de acetato de vinilo con diferentes alcoholes mediante el uso de la lipasa de *R. oryzae* inmovilizada en una película polimérica (Esquema 17). Esta metodología dio buenos rendimientos con diversos alcoholes y resultó ser amigable con el medio ambiente, además de la gran actividad enzimática de la lipasa ya que mostró capacidad a escala industrial.³⁰



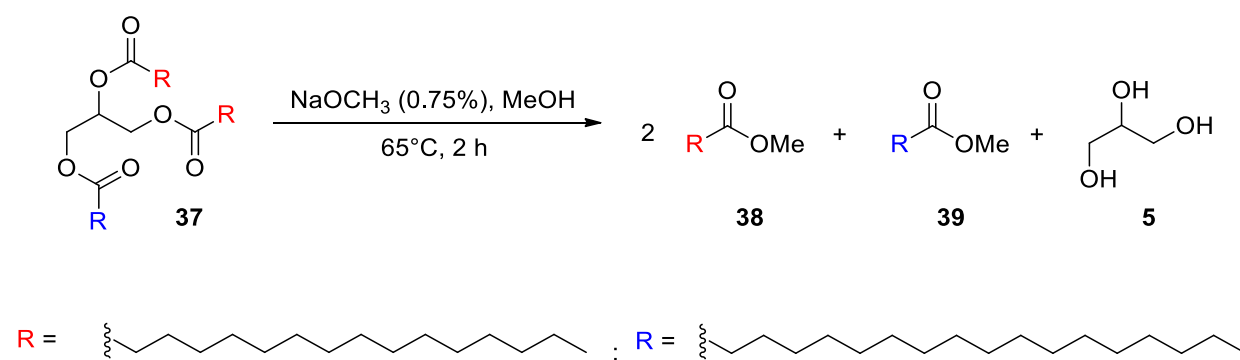
Esquema 17. Transesterificación con lipasa de *R. oryzae*.

2.2. Transesterificación de aceites vegetales para la obtención de biodiesel

Como se mencionó anteriormente, el producto obtenido de la transesterificación de aceites vegetales con metanol se denomina “biodiesel”. A continuación se describen algunas metodologías para su obtención empleando diferentes catalizadores.

Muchos de los procesos para la obtención de biodiesel comercial involucran la transesterificación homogénea con catalizadores básicos como NaOH y KOH. Este proceso es menos corrosivo que la catálisis ácida y procede en menores tiempos de reacción.³¹

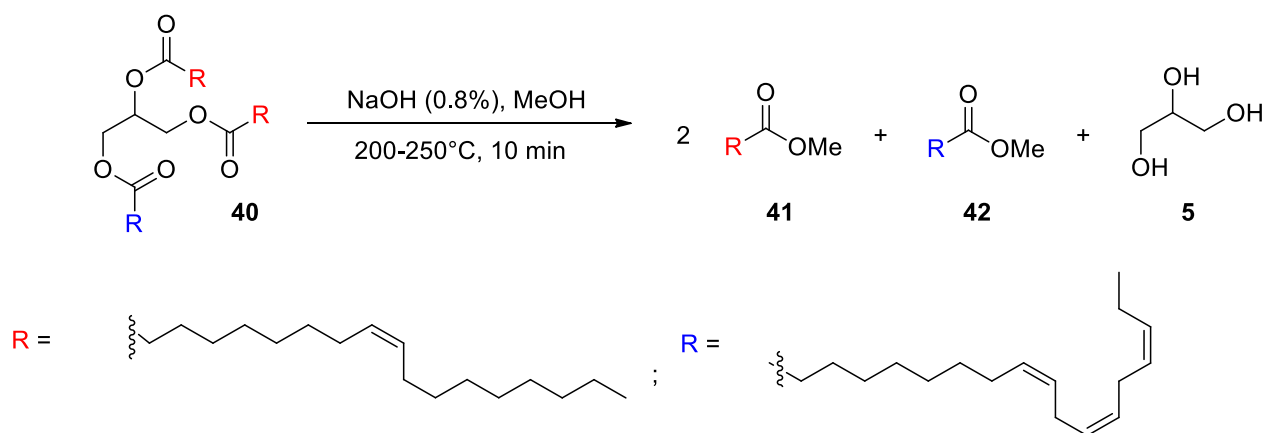
Rashid y colaboradores realizaron un estudio de la transesterificación de aceite de maíz con diversos catalizadores básicos (NaOMe, KOMe, NaOH y KOH), obteniendo mayores rendimientos al utilizar NaOMe y KOMe en comparación con los obtenidos con NaOH y KOH, debido a que al utilizar los hidróxidos hay emulsificación en la mezcla de reacción (Esquema 18).³²



Esquema 18. Transesterificación de aceite de maíz con NaOCH₃ como catalizador.

Recientemente Wang y colaboradores realizaron la transesterificación de aceite de cáñola con metanol bajo diferentes condiciones de reacción utilizando la mínima cantidad de NaOH. Con esta metodología se obtuvieron rendimientos

mayores al 90% y se evitó la saponificación en el medio de reacción (Esquema 19).³³



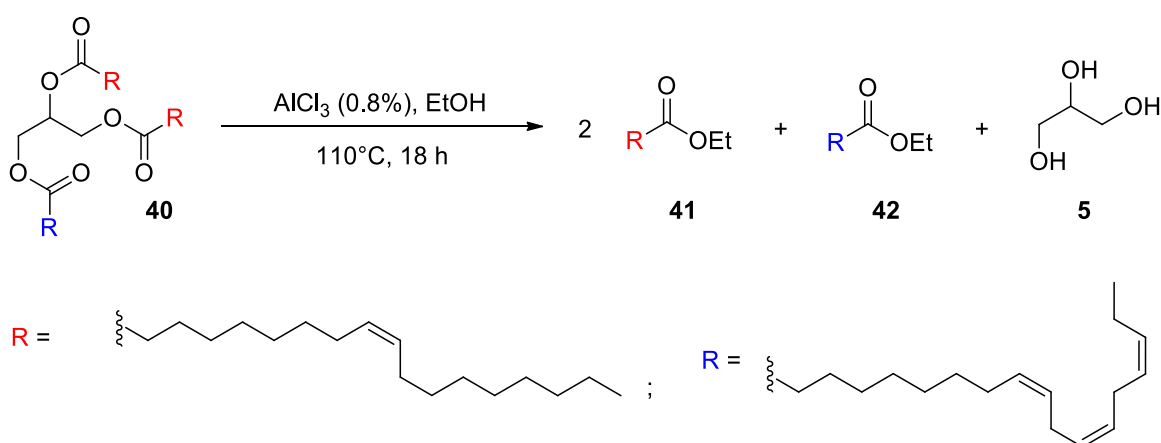
Esquema 19. Transesterificación de aceite de cáñola con NaOH como catalizador.

Se ha propuesto que el empleo de aminas como catalizadores para la producción de biodiesel acelera la reacción de transesterificación y evita procesos de lavados para remover el catalizador empleado, además de que la metodología es nueva y amigable con el medio ambiente.

Čerče y colaboradores realizaron un estudio sobre la transesterificación de diferentes aceites vegetales empleando DMTMD, 4-MP, TMAH como catalizadores.³⁴ La reacción se llevó a cabo utilizando un sistema de aceite de colza, metanol y el catalizador a 65°C para evaluar la solubilidad y rendimiento de transesterificación de los triglicéridos, observando que el mejor catalizador es el TMAH por que se obtienen rendimientos cuantitativos en un tiempo de reacción corto (Esquema 20). Los demás catalizadores requirieron tiempos de reacción prolongados o no se obtuvo el biodiesel.³⁴

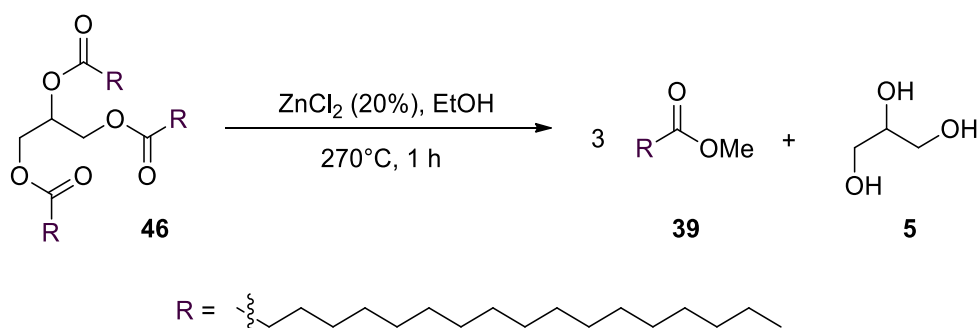
Una gran ventaja de la transesterificación catalizada con ácido de Lewis es que evita la saponificación en el medio de reacción, obteniendo el biodiesel de forma pura.³⁷

Soriano y colaboradores realizaron la transesterificación del aceite de cáñola por vía homogénea utilizando como catalizadores ácidos de Lewis (AlCl_3 y el ZnCl_2). Las condiciones óptimas de reacción se lograron con AlCl_3 obteniendo un 98% de conversión a 110°C por 18 h (Esquema 22).³⁸



Esquema 22. Transesterificación de aceite de cáñola con AlCl_3 como catalizador.

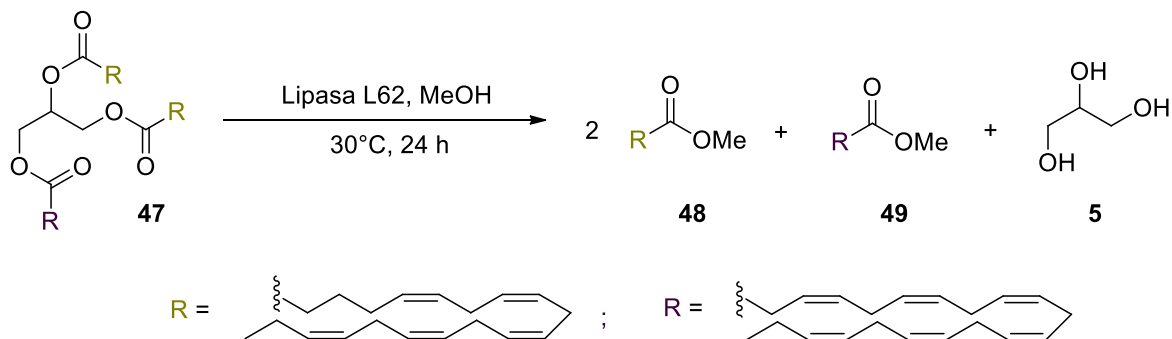
Jin B. y colaboradores realizaron la transesterificación del aceite de la microalga *Chlorella pyrenoidosa* en etanol, observando que el ZnCl_2 muestra un mejor rendimiento en la generación de biodiesel crudo comparado con otros ácidos de Lewis como el SnCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 y NbCl_5 . Además, el biodiesel obtenido es de mejor calidad comparado con la metodología en donde no se utiliza catalizador (Esquema 23).³⁹



Esquema 23. Transesterificación de aceite de microalga *Chlorella pyrenoidosa* con ZnCl_2 como catalizador.

Con respecto a las reacciones de transesterificación vía enzimática se han utilizado diversos tipos de lipasas debido a que presenta una gran eficiencia catalítica en la transesterificación de los triglicéridos en sistemas acuosos y no acuosos. Además, el glicerol (**5**), producto secundario de la transesterificación, puede ser recuperado fácilmente.⁴⁰

Natadiputri y colaboradores investigaron la actividad enzimática de la lipasa *Straphylococcus haemolyticus* estabilizada con metanol (L62) en la transesterificación de aceite de pescado (Esquema 24). El rendimiento obtenido fue del 92%.⁴⁰



Esquema 24. Transesterificación de los triglicéridos del aceite de pescado con *Straphylococcus haemolyticus* como catalizador.

3. JUSTIFICACIÓN

La reacción de transesterificación se ha convertido en un proceso frecuentemente utilizado en la síntesis total de diversos compuestos orgánicos como son: moléculas polifuncionales, aminoácidos, péptidos, productos naturales, biodiesel, entre otros. Aun cuando se han descrito diversos métodos para la transesterificación de ésteres, su utilización es limitada ya que la mayoría son para sustratos específicos, implican reactivos costosos, condiciones de reacción complejas, catalizadores tóxicos o tiempos de reacción prolongados.

Debido a esto, es importante el desarrollo de nuevas metodologías para llevar a cabo reacciones de transesterificación. Considerando las ventajas que presenta el utilizar la radiación de microondas en la síntesis orgánica, resulta interesante implementar dicha técnica en la transesterificación con el fin de observar alguna diferencia entre la técnica convencional de calentamiento y la radiación de microondas. Por esto, en el presente trabajo se desarrollará una metodología para la transesterificación de diversos monoésteres mediante el sistema *t*-BuNH₂/MeOH/ácidos de Lewis y radiación de microondas. Además dicha metodología se aplicará en la transesterificación de aceites vegetales con el fin de obtener biodiesel.

4. OBJETIVO

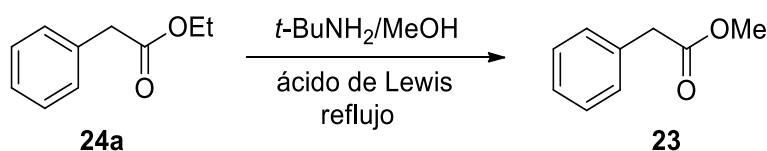
Desarrollar y optimizar una metodología eficiente para llevar a cabo la transesterificación de monoésteres de ácido carboxílico utilizando el sistema *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis e irradiación con microondas y aplicar la metodología para la obtención de biodiesel.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente trabajo se inició con la reacción de transesterificación del fenilacetato de etilo (**24a**) utilizando *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis bajo condiciones de calentamiento tradicional (parrilla) obteniendo el fenilacetato de metilo (**23**) (Tabla 1). Cabe señalar que los ácidos de Lewis usados se eligieron por su capacidad coordinante con grupos carbonilo.

De los diferentes ácidos de Lewis utilizados (LiBr, NaCl, NaI, NaF) se encontró que el que mejor cataliza la reacción de transesterificación es el LiBr (Tabla 1, Entrada 1). Se observó que una disminución en el número de equivalentes del ácido de Lewis resulta en tiempos de reacción más prolongados (Tabla 1, Entrada 1 vs Entradas 4 y 7). Es importante hacer notar que la mayor reactividad del NaI con respecto del NaCl podría deberse a la mejor solubilidad del primero en MeOH. Para el caso del NaF (Tabla 1, Entrada 10) se obtuvo un rendimiento del 40% después de un tiempo prolongado de reacción.

También se observa que tanto el NaI y el NaCl pueden utilizarse como catalizadores puesto que los rendimientos obtenidos son cuantitativos a pesar de los tiempos de reacción mayores comparados con el LiBr (Tabla 1, Entrada 2 y 3 vs Entrada 1), que mostró ser el catalizador mas eficiente.

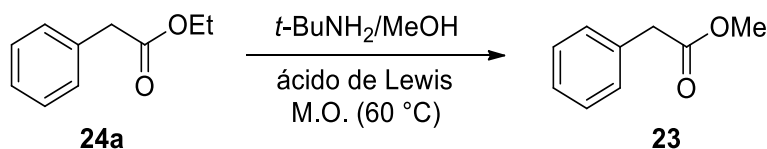
Tabla 1. Reacción de transesterificación de **24a** mediante el sistema *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis utilizando calentamiento convencional.

Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	5	15	Cuant.
2	NaCl	5	50	Cuant.
3	NaI	5	30	Cuant.
4	LiBr	3	30	Cuant.
5	NaCl	3	60	Cuant.
6	NaI	3	40	Cuant.
7	LiBr	1	90	Cuant.
8	NaCl	1	105	Cuant.
9	NaI	1	75	Cuant.
10	NaF	1	375	40%

^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de *t*-BuNH₂.

Con la finalidad de disminuir los tiempos de reacción de la transesterificación de **24a**, se decidió llevar a cabo dicha reacción mediante el uso de radiación de microondas. Para esto se tomó como punto de partida el mismo número de equivalentes de *t*-BuNH₂ y se hizo la misma variación de los equivalentes de ácidos de Lewis, con el objetivo de comparar en cada caso el beneficio del uso de la radiación de microondas. La temperatura se mantuvo a 60°C debido a que es la misma temperatura que se alcanzó bajo condiciones de reflujo.

Tabla 2. Reacción de transesterificación de **24a** mediante *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis e irradiación con microondas a 60°C.



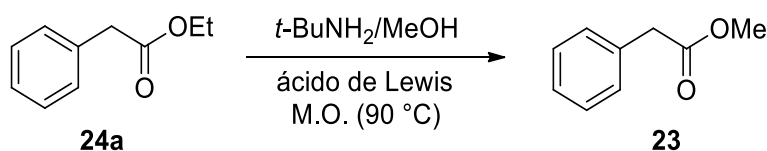
Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	5	10	Cuant.
2	NaCl	5	40	Cuant.
3	NaI	5	10	Cuant.
4	LiBr	3	15	Cuant.
5	NaCl	3	40	Cuant.
6	NaI	3	20	Cuant.
7	LiBr	1	30	Cuant.
8	NaCl	1	50	Cuant.
9	NaI	1	40	Cuant.
10	NaF	1	60	40%

^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de *t*-BuNH₂.

Como se puede apreciar en la tabla 2, los tiempos de reacción disminuyen significativamente cuando se usa irradiación de microondas respecto de aquellos en donde se hace uso del calentamiento convencional (Tabla 1 vs Tabla 2). Se observa que los mejores resultados se obtienen con LiBr y NaI como catalizadores (Tabla 2, Entrada 1 y 3). Llama la atención la disminución tan drástica en el tiempo para el caso del uso de NaF (Tabla 1, Entrada 10 vs Tabla 2, Entrada 10).

Al observar que las reacciones de transesterificación de **24a** se llevan a cabo en tiempos más cortos mediante el uso de radiación con microondas, se decidió evaluar la influencia de la temperatura en los tiempos de reacción, así los experimentos se llevaron a cabo a 90°C. Los resultados de las reacciones de transesterificación bajo las nuevas condiciones se muestran en la tabla 3, en donde se puede observar que los tiempos de reacción disminuyen respecto a las reacciones llevadas a cabo a 60°C (Tabla 2 vs Tabla 3).

Tabla 3. Reacción de transesterificación de **24a** mediante *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis e irradiación con microondas a 90°C.



Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	5	5	Cuant.
2	NaBr	5	5	Cuant.
3	NaCl	5	25	Cuant.
4	NaI	5	10	Cuant.
5	LiBr	3	10	Cuant.
6	NaBr	3	10	Cuant.
7	NaCl	3	25	Cuant.
8	NaI	3	15	Cuant.
9	LiBr	1	20	Cuant.
10	NaCl	1	30	Cuant.
11	NaI	1	25	Cuant.

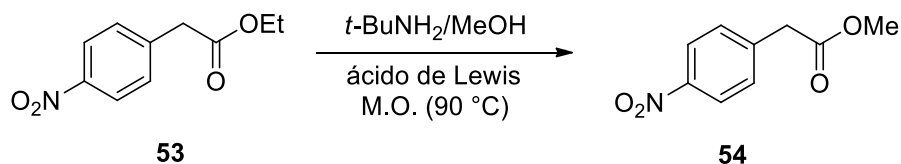
^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de *t*-BuNH₂.

Como se puede apreciar en la tabla 3, al disminuir los equivalentes de ácido de Lewis los tiempos de reacción aumentan (Tabla 3, Entradas 1 y 9). También vuelve a ser evidente que el LiBr y el NaBr son los ácidos de Lewis que mejor catalizaron la reacción de transesterificación al obtener rendimientos cuantitativos y tiempos de reacción menores en comparación con los demás ácidos de Lewis.

Es importante señalar que el catión Li^+ o Na^+ para el caso de los bromuros no altera la velocidad de reacción como queda demostrado en la tabla 3, entrada 1 vs. 2 y entradas 5 vs 6.

Una vez establecidas las condiciones óptimas para llevar a cabo la transesterificación de ésteres, se decidió evaluar la influencia de un grupo electroattractor o electrodonador sobre el tiempo de reacción (Tabla 4 vs Tabla 5).

Tabla 4. Reacción de transesterificación de **53** mediante $t\text{-BuNH}_2/\text{MeOH}$ /ácido de Lewis e irradiación con microondas a 90°C .

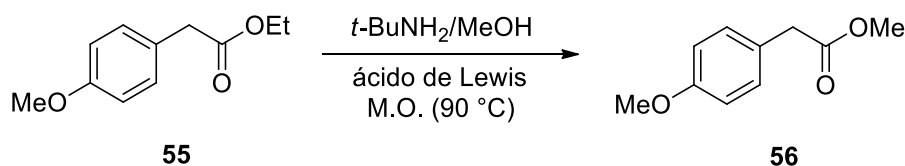


Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	3	3	Cuant.
2	NaCl	3	10	Cuant.
3	NaI	3	10	Cuant.
4	LiBr	1	5	Cuant.
5	NaCl	1	15	Cuant.
6	NaI	1	15	Cuant.

^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de $t\text{-BuNH}_2$.

Con base en los resultados de la tabla 4 se puede observar que los tiempos de reacción de transesterificación del *p*-nitrofenilacetato de etilo (**53**) disminuyen respecto a las reacciones llevadas a cabo con el fenilacetato de etilo (**24a**), en donde no se tiene ningún grupo sustituyente en posición *para* (Tabla 3, Entrada 5 vs Tabla 4, Entrada 1).

Tabla 5. Reacción de transesterificación de **55** mediante *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis e irradiación con microondas a 90°C.



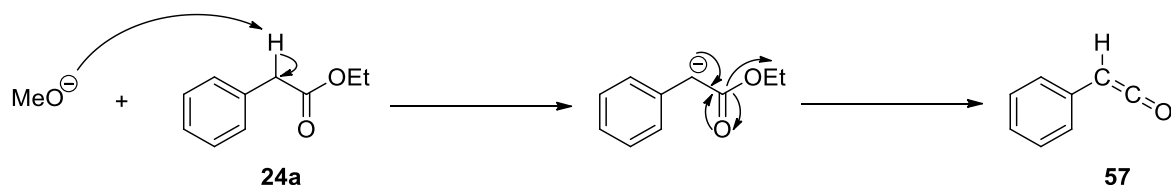
Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	3	30	Cuant.
2	NaCl	3	50	Cuant.
3	NaI	3	40	Cuant.
4	LiBr	1	40	Cuant.
5	NaCl	1	60	Cuant.
6	NaI	1	50	Cuant.

^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de *t*-BuNH₂.

Como se puede observar en la tabla 5, los tiempos de reacción para la transesterificación del *p*-metoxifenilacetato de etilo (**55**) son mayores en comparación con aquellas donde el fenilacetato de etilo (**24a**) no contiene grupo sustituyente en posición *para* (Tabla 3, Entrada 5 vs Tabla 5, Entrada 1). Al comparar los resultados de las tablas 4 y 5 se observa que los tiempos de

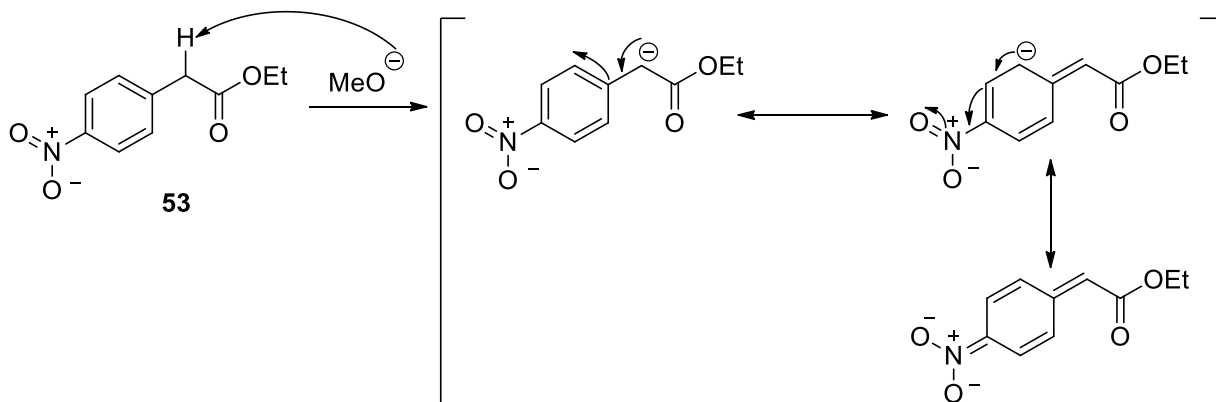
reacción son mayores cuando se tiene un grupo electrodonador (OMe) comparados con aquellos donde el grupo sustituyente es un grupo electroatractor (NO_2). Por ejemplo, al comparar la entrada 4 de la tabla 4 contra la entrada 4 de la tabla 5 se observa que el tiempo de reacción es de 40 minutos para la primera (grupo *p*-OMe) mientras que para la segunda (grupo *p*- NO_2) el tiempo de reacción es de sólo 5 min.

Con base en este resultado es posible proponer que el mecanismo de la reacción de transesterificación podría implicar la formación de una cetena de acuerdo a como se ilustra en el esquema 26, donde el primer paso de reacción implica la eliminación del protón ácido de la posición alfa respecto del grupo carbonilo del éster.

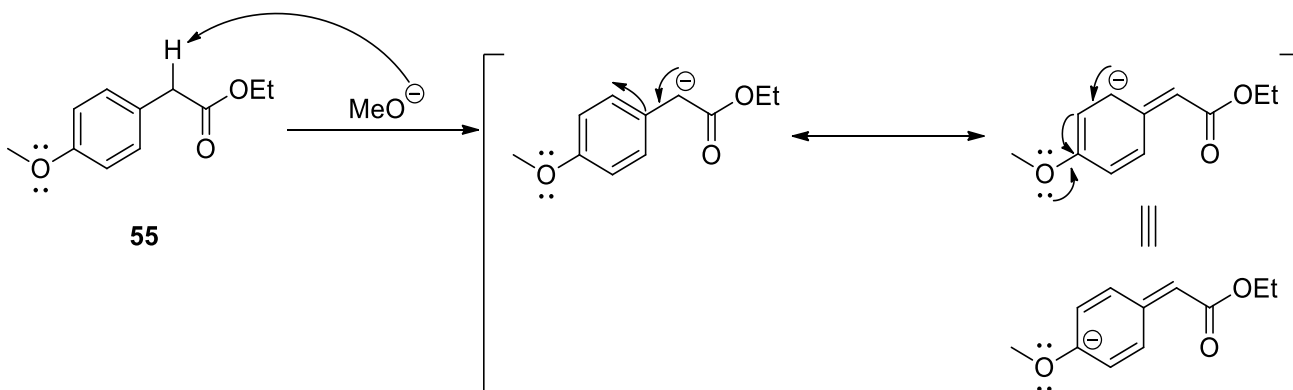


Esquema 26. Formación de la cetena **57** a partir del fenilacetato de etilo (**24a**).

La formación del carbanión de **24a** estaría favorecida por sustratos con grupos electroattractores y desfavorecida en aquellos con grupos electrodonadores de acuerdo con las estructuras en resonancia para **53** y **55** mostradas en los esquemas 27 y 28, lo cual concuerda adecuadamente con los tiempos de reacción mostrados en las tablas 3-5.



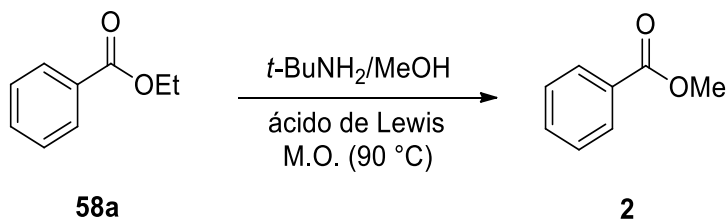
Esquema 27. Formación y estructuras resonantes del carbanión de **53**.



Esquema 28. Formación y estructuras resonantes del carbanión de **55**.

Para comprobar esta hipótesis se prepararon los ésteres **58a** y **58b** mediante técnicas descritas en la literatura y posteriormente se llevó a cabo la transesterificación de ambos como se muestra en las tablas 6 y 7. Cabe señalar que dichos ésteres no contienen hidrógenos alfa ácidos.

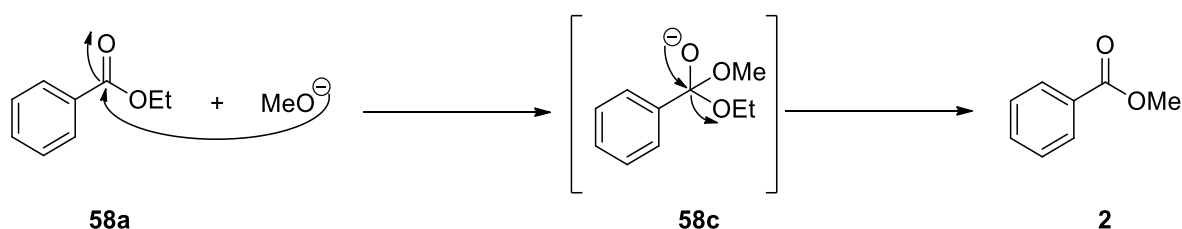
Tabla 6. Reacción de transesterificación del benzoato de etilo **58a** mediante *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis e irradiación con microondas a 90°C.



Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	3	20	Cuant.
2	NaCl	3	60	Cuant.
3	NaI	3	75	Cuant.
4	LiBr	1	65	Cuant.
5	NaCl	1	95	Cuant.
6	NaI	1	100	Cuant.

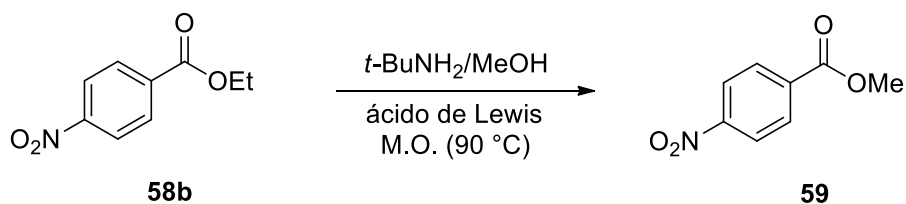
^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de *t*-BuNH₂.

Al comparar los tiempos de reacción de las entradas 5-11 de la tabla 3 con respecto a las entradas 1-6 de la tabla 6 y los tiempos de reacción de las entradas 1-6 de la tabla 4 con respecto de las entradas 1-6 de la tabla 7 se puede concluir que existe una competencia entre dos mecanismos de reacción para la transesterificación de **24a**, aquel que involucra la formación de una cetena mostrado en el esquema 26 y otro que involucra la adición-eliminación del grupo acilo (Esquema 29).



Esquema 29. Mecanismo de reacción de adición-eliminación de **58a**.

Tabla 7. Reacción de transesterificación de **58b** mediante *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis e irradiación con microondas a 90°C.



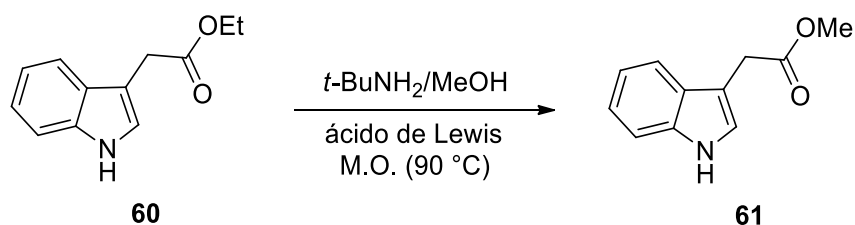
Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	3	5	Cuant.
2	NaCl	3	10	Cuant.
3	NaI	3	20	Cuant.
4	LiBr	1	30	Cuant.
5	NaCl	1	60	Cuant.
6	NaI	1	70	Cuant.

^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de *t*-BuNH₂.

De acuerdo con los tiempos de reacción se puede concluir que el mecanismo de reacción predominante es el que involucra la formación de una cetena (Tabla 3, Entrada 5 vs Tabla 6, Entrada 1).

Para confirmar los resultados obtenidos en las tablas 3-7 y analizar si el mecanismo de reacción a través de la formación de una cetena opera en otros sustratos, se decidió llevar a cabo la reacción de transesterificación de los indoles **60** y **62** tablas 8 y 9 respectivamente, donde la diferencia entre éstos es la presencia de un grupo carbamato (electroatractor) en la posición N1.

Tabla 8. Reacción de transesterificación del éster **60** mediante $t\text{-BuNH}_2/\text{MeOH}/\text{ácido de Lewis}$ e irradiación con microondas a 90°C .



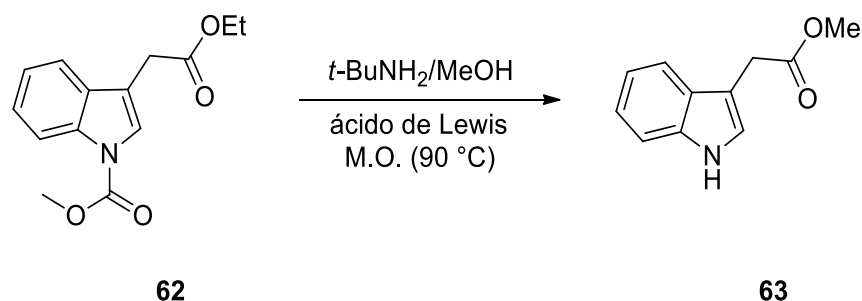
Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	3	50	Cuant.
2	NaCl	3	60	Cuant.
3	NaI	3	60	Cuant.
4	LiBr	1	70	Cuant.
5	NaCl	1	80	Cuant.
6	NaI	1	70	Cuant.

^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de $t\text{-BuNH}_2$.

Podemos observar en la tabla 9 que el éster **62** requiere menores tiempos de reacción que el éster **60**. Al transesterificar el éster **60** en **61** con 1 equivalente de LiBr el tiempo de reacción es de 70 min, mientras que cuando se transesterifica el

éster **62** en **63** el tiempo de reacción es de 30 min (Tabla 8, Entrada 4 vs Tabla 9, Entrada 4).

Tabla 9. Reacción de transesterificación de **62** mediante $t\text{-BuNH}_2/\text{MeOH}$ /ácido de Lewis e irradiación con microondas a 90°C .

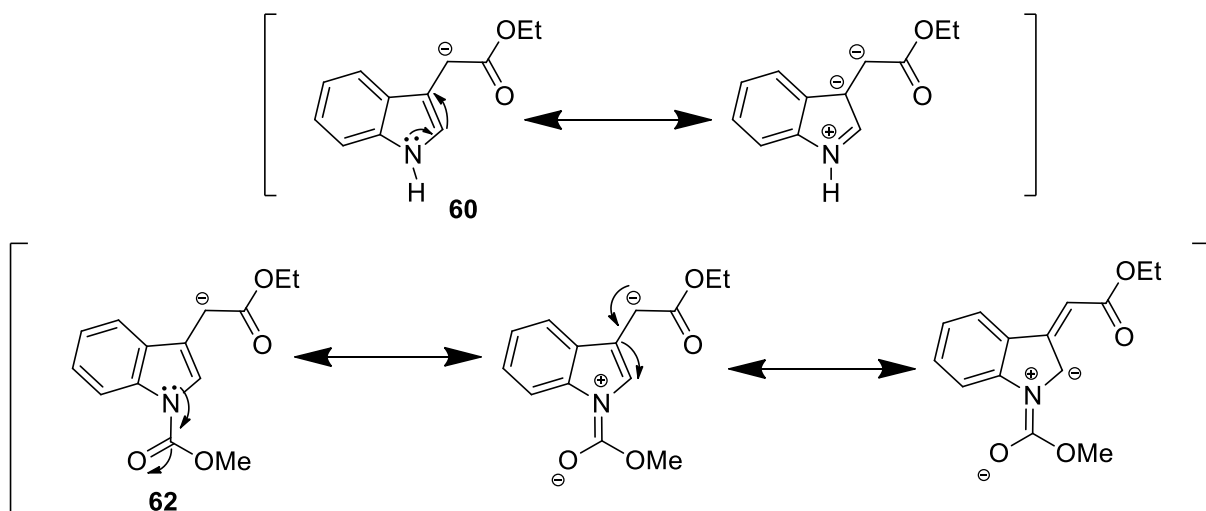


Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	3	20	Cuant.
2	NaCl	3	40	Cuant.
3	NaI	3	40	Cuant.
4	LiBr	1	30	Cuant.
5	NaCl	1	50	Cuant.
6	NaI	1	50	Cuant.

^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de $t\text{-BuNH}_2$.

Los resultados mostrados en las tablas 8 y 9 evidencian contundentemente que el mecanismo implica la formación de una cetena y de acuerdo con los tiempos de reacción la transesterificación ocurre más rápidamente que la remoción del grupo carbamato. Por ejemplo, la comparación de los experimentos de la tabla 8 con respecto a los obtenidos en la tabla 9 evidencia que la presencia del grupo electroatractor en **62** favorece la formación del ión enolato en C8.

Las estructuras en resonancia en **60** impiden la correcta estabilización del ión enolato en el anillo del indol, mientras que en **62** el grupo electroatractor la favorece.



Esquema 30. Estructuras resonantes de **60** y **62**.

Debido a que el LiBr fue el mejor catalizador para las reacciones de transesterificación de monoésteres de acuerdo a los resultados mostrados en las tablas 1 y 2 se decidió utilizarlo para la reacción de transesterificación de diversos aceites comerciales como son el aceite de olivo, maíz, cáñola, soya y girasol. Cada aceite se trató con 5 equivalentes de *t*-BuNH₂, 1 equivalente de LiBr en 5 mL de MeOH bajo radiación de microondas en diferentes tiempos de reacción.

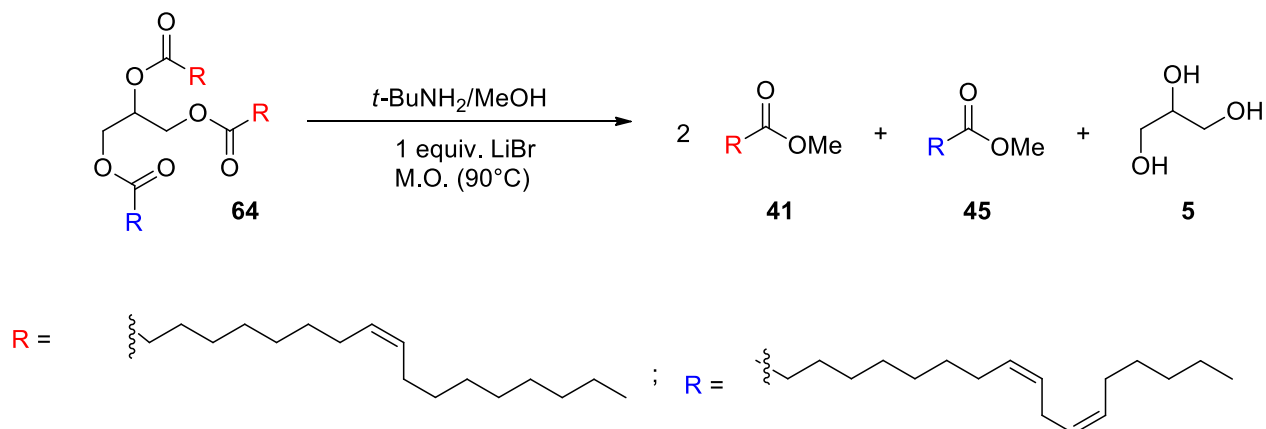
Respecto a los aceites de oliva y maíz, se obtiene la completa conversión a los 5 minutos de reacción como se puede observar en los espectros de las figura 58-61 del apéndice, mientras que el aceite de cáñola requiere 15 minutos, como puede comprobarse en la figura 69 del apéndice.

El porcentaje de conversión a los ésteres de metilo (C_{ME}) se calculó mediante la ecuación mostrada abajo que involucra información obtenida a partir del espectro de RMN de ¹H del producto de transesterificación⁴² donde I_{3.7} e I_{2.2-2.4} son las integrales para el grupo metilo del éster y para el grupo CH₂ unido al carboxilo, respectivamente.

$$C_{ME} = 100 \times \frac{2I_{3.7}}{3I_{2.2-2.4}}$$

Los resultados para los diferentes aceites se dan en las tablas 10 y 11.

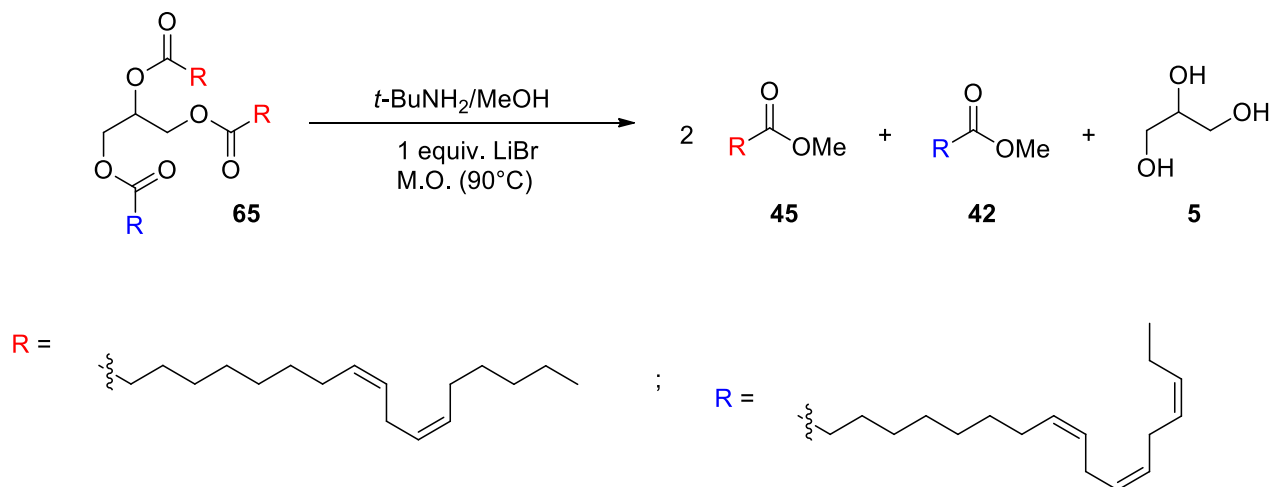
Tabla 10. Reacción de transesterificación de aceite de soya mediante *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis e irradiación con microondas a 90°C.



Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	1	10	47%
2	LiBr	1	15	Cuant.

^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de *t*-BuNH₂.

Tabla 11. Reacción de transesterificación de aceite de girasol mediante *t*-BuNH₂/MeOH/ácido de Lewis e irradiación con microondas a 90°C.



Entrada ^a	Ácido de Lewis	Equiv de ácido de Lewis	Tiempo (min)	Rendimiento (%)
1	LiBr	1	10	38%
2	LiBr	1	15	Cuant.

^aLas reacciones se llevaron a cabo utilizando 5 equivalentes de *t*-BuNH₂.

6. CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología para la transesterificación de diversos monoésteres empleando condiciones de reacción suaves y reproducibles.

El LiBr es el mejor catalizador para la reacción de transesterificación debido a que los tiempos de reacción fueron menores que los obtenidos con NaI, NaCl, NaF y se obtuvieron rendimientos cuantitativos.

La presencia de grupos electroattractores o eletrodonadores influyen en los tiempos de reacción, lo que sugiere que el mecanismo para la transesterificación involucra la formación de una cetena y un grupo electroattractor tiende a favorecerla.

Se aplicó dicha metodología en reacciones de transesterificación de aceites vegetales para la obtención de biodiesel, obteniéndose rendimientos cuantitativos en tiempos de reacción cortos.

7. PARTE EXPERIMENTAL

Generalidades

La purificación de los compuestos se hizo por cromatografía en columna rápida (flash) utilizando sílica gel 60 de Merck de 230-400 mallas. La cromatografía analítica en capa fina (CCF) se hizo usando placas de aluminio con sílica gel 60 F₂₅₄ (0.25 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 MHz empleando CDCl₃ como disolvente.

Para las reacciones que se llevaron a cabo con radiación de microondas se utilizó un horno de microondas monomodal CEM Discover BenchMate, United States of America equipado con un sensor de infrarrojo a una potencia de trabajo de 45 W. Las reacciones de transesterificación se llevaron a cabo a una temperatura controlada de 90 °C.

Los aceites utilizados en este trabajo se obtienen comercialmente.

Método general para la transesterificación de ésteres

Al éster seleccionado (0.6 mmol) en metanol (5 ml) se le adicionaron 5 equiv de *t*-BuNH₂ y los equivalentes (1, 3 y 5) del correspondiente ácido de Lewis (LiBr, NaI, NaCl, NaF) como se indica en las tablas 1-10. La mezcla de reacción se agitó bajo irradiación de microondas a 90°C hasta la completa conversión, según lo observado mediante cromatografía en capa delgada, se enfrió a temperatura ambiente, se diluyó con acetato de etilo (50 ml), se lavó con una solución saturada de NH₄Cl (2 x 20 ml), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó para obtener el producto puro de transesterificación.

Método general para la transesterificación de aceites vegetales

Al aceite apropiado (500 mg) en metanol (5 ml) se le adicionaron 0.22 g de *t*-BuNH₂ y 52 mg de LiBr. La mezcla de reacción se agitó bajo irradiación de microondas a 90°C durante 5 minutos, se enfrió a temperatura ambiente y se decantó el biodiesel para separar el glicerol formado, el biodiesel se diluyó con acetato de etilo (50 ml), se lavó con una solución saturada de NH₄Cl (2 x 20 ml), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó para obtener el producto puro de transesterificación.

La identificación de los compuestos sintetizados en esta tesis se estableció por la asignación de los espectros obtenidos por RMN de ¹H.

8. Referencias

1. Lindström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. *Tetrahedron* **2001**, 57, 9225.
2. Brown, T. L.; Lemay, H. E.; Bursten, B. E.; Burdye J. R. en *Química: La ciencia Central*, 9ª ed.; Pearson, Pentice Hall, México, **2004**.
3. a) Nuchter, M.; Ondruschk, B.; Bonrath, W.; Gum, A. *Green Chem.* **2004**, 6, 128. b) Fang, Z.; Smith, R. L.; Qi, X. en *Production of biofuels and chemicals with microwave*, Springer Dordrecht Heidelberg New York London, **2015**.
4. a) Bose, A. K.; Manhas, M. S.; Ganguly, S. N.; Sharma, A. H.; Banik, B. K. *Synthesis* **2002**, 11, 1578. b) Mazo, P. C.; Restrepo, G.; Ríos, L. A. en *Ingeniería Química* **2007**, 451, 70.
5. a) Galema, S. A. *Chem. Soc.* **1997**, 26, 233. b) Sifuentes, G. en *Muy interesante*, Ed. G y J Televisa, S. A. de C. V. **2010**, 106.
6. Gedye, R. N.; Smith, F. E.; Westaway, K. C. *Can. J. Chem.* **2004**, 66, 17.
7. Kuhnert, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1863.
8. Loupy, A.; Petit, A.; Hamelin, J.; TexierBoillet, F.; Jacquault, P.; Mathe, D. *Synthesis* **1998**, 8, 1213.
9. Correa, R.; González, G.; Dougar, V. *Polymer* **1998**, 39, 1471.
10. Wang, J.; Zhou, H.; Zhuang, J.; Liu, Q. *Phys. Chem.* **2015**, 17, 3802.
11. Kappe, C.O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6250.
12. Fang, Z.; Smith, R. L.; Qi, X. en *Production of biofuels and chemicals with microwave*, **2015**, 23-37.
13. Green, T. W.; Wuts, P. G. en *Protective groups in organic synthesis*, 3ª ed.; Wiley, New York, **1999**.
14. Srivastava, A.; Prasad, R.; *Renew Sustain Energy Rev.* **2000**, 4, 111.
15. a) Vicent, G.; Martínez, M.; Aracil, J. *Bioresour. Technol.* **2004**, 92, 297. b) Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; López, F. J. *Fuel*, **2003**, 82, 1311. c) Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Almeida, J. A.; Schellert, C.; Lohrlein, H. P.; Krause, R. *Trans. ASAE* **2002**, 45, 525. d)

- Lotero, E.; Goodwin, J. G. Jr.; Bruce, D. A.; Suwannakan, K.; Liu, Y.; López, D. E. en *J. Sprivey (Ed.) Catalysis*, vol 19, Royal Chemistry Society London. e) López, D. E.; Goodwin, J. G. Jr.; Bruce, D. A.; Lotero, E. *Applied Catalysis A: General* **2005**, 295, 97.
16. a) Mittelbach, M. *Bioresour. Technol.* **1996**, 56, 7. b) Karmakar, A.; Karmakar, S.; Mukherjee, S. *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 7201. c) Durrett, T. P.; Benning, C.; Ohlrogge, J. *Plant J.* **2008**, 54, 593.
17. a) Charvatsir, W.; Yongchareon, Y.; Vitidsant, T. *Korea J. Chem. Eng.* **2006**, 23, 349. b) Fukuda, H.; Kondo, A., Noda, H. *J. of Biosci. and Bioengi.* **2001**, 92 (5), 405.
18. Padhi, S. K.; Chadha, A. *Synlett* **2003**, 5, 639.
19. Janczewski, D.; Synoradzki, L.; Wlostowski, M. *Synlett* **2003**, 3, 420.
20. a) Birch, A. J.; Carrie, J. E. T.; Macdonald, P. L.; Subba Rao, G. J. *Chem. Soc. Perkin 1* **1972**, 1186. b) Otera, J. *Chem Rev.* **1993**, 93, 1449.
21. Mhasni, O.; Rezgui, F. *Tetrahedron* **2011**, 67, 6322.
22. Romanski, J.; Nowak, P.; Kosinski, K.; Jurczak, J. *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 5287.
23. Simanjuntak, F. S. H.; Choi, J. S.; Lee, G.; Lee, H. J.; Lee, S. D.; Cheong, M.; Kim, H. S.; Lee, H. *Appl. Catal. B-Environ.* **2015**, 165, 642.
24. Montiel, C. A. Tesis de Doctorado "Metanólisis de grupos carbamato y transesterificación utilizando *t*-BuNH₂", Centro de Investigaciones Químicas de la UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2008.
25. Inahashi, N.; Fujiwara, T.; Sato, T. *Synlett* **2008**, 4, 605.
26. Chavan, S. P.; Kale, R. R.; Shivasankar, K.; Chandake, S. I.; Benjamin, S. B. *Synthesis* **2003**, 17, 2695.
27. Krishnaiah, G.; Rajanna, K. C.; Kumar, M. S. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, 41, 2739.
28. Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1462.
29. Guiesse, D.; Salaynad, C.; Monsan, P.; Remaud-Simen, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, 14, 317.
30. Dhake, K. P.; Tambade, P. J.; Quresh, Z. S.; Singhal, R. S.; Bhanaye, B. M.; *ACS Catal.* **2011**, 1, 316.

31. a) Ma, F. R.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1. b) López, D. E.; Goodwin, J. G. Jr.; Bruce, P. A.; Lutero, E. *Applied catalysis A: General* **2005**, 295, 97.
32. Rashid, U.; Ibrahim, M.; Ali, S.; Adil, M.; Hina, S.; Bukhari, I. H.; Yunus, R. *Grasas y aceites* **2012**, 63, 35.
33. Wang, L.; He, H.; Xie, Z.; Yang, J.; Zhu, S. *Fuel Process. Technol.* **2007**, 88, 477.
34. Čerče, T.; Peter, S.; Weidner, E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 9535.
35. Yao, J.; Ji, L.; Sun, P.; Zhang, L.; Xu, N. *Fuel* **2010**, 89, 3871.
36. Hou, Q.; Sommerfeld, M.; Jarvis, E.; Ghirardi, M.; Posewitz, M.; Seibert, M.; Darzins, A. *Plant. J.* **2008**, 54, 621.
37. Levine, R. B.; Bollas, A. A.; Durham, M. D.; Savage, P. E. *Bioresource Technol.* **2012**, 111, 222.
38. Soriano, N.U. Jr.; Venditti, R; Argyropoulos, D.S. *Fuel*, **2009**, 88, 560.
39. Jin, B.; Duan, P.; Xu, Y.; Wang, B.; Wang, F.; Zhang, L. *Bioresource Technol.* **2014**, 162, 341.
40. Natadiputri, G. H.; Swantoo, A.; Kim, H. K. *J. Kor. Soc. for Appl. Biol. Chem.*, **2015**, 58, 195.
41. Moreno-Perez, S.; Luna, P.; Guisan, J. M. M.; Señorans, F. J.; Fernandez-Lorente, G. *Food Chem.* **2015**, 15, 187.
42. Coral, N.; Rodrigues, E.; Rumjanek, V.; Zamian, J. R.; Filho G. N.; Ferreira C. E. *Wiley*. **2012**, 51, 69.

9. APÉNDICE

Espectros de RMN de ^1H de los crudos de reacción de las entradas mostradas en la tablas 1-11.

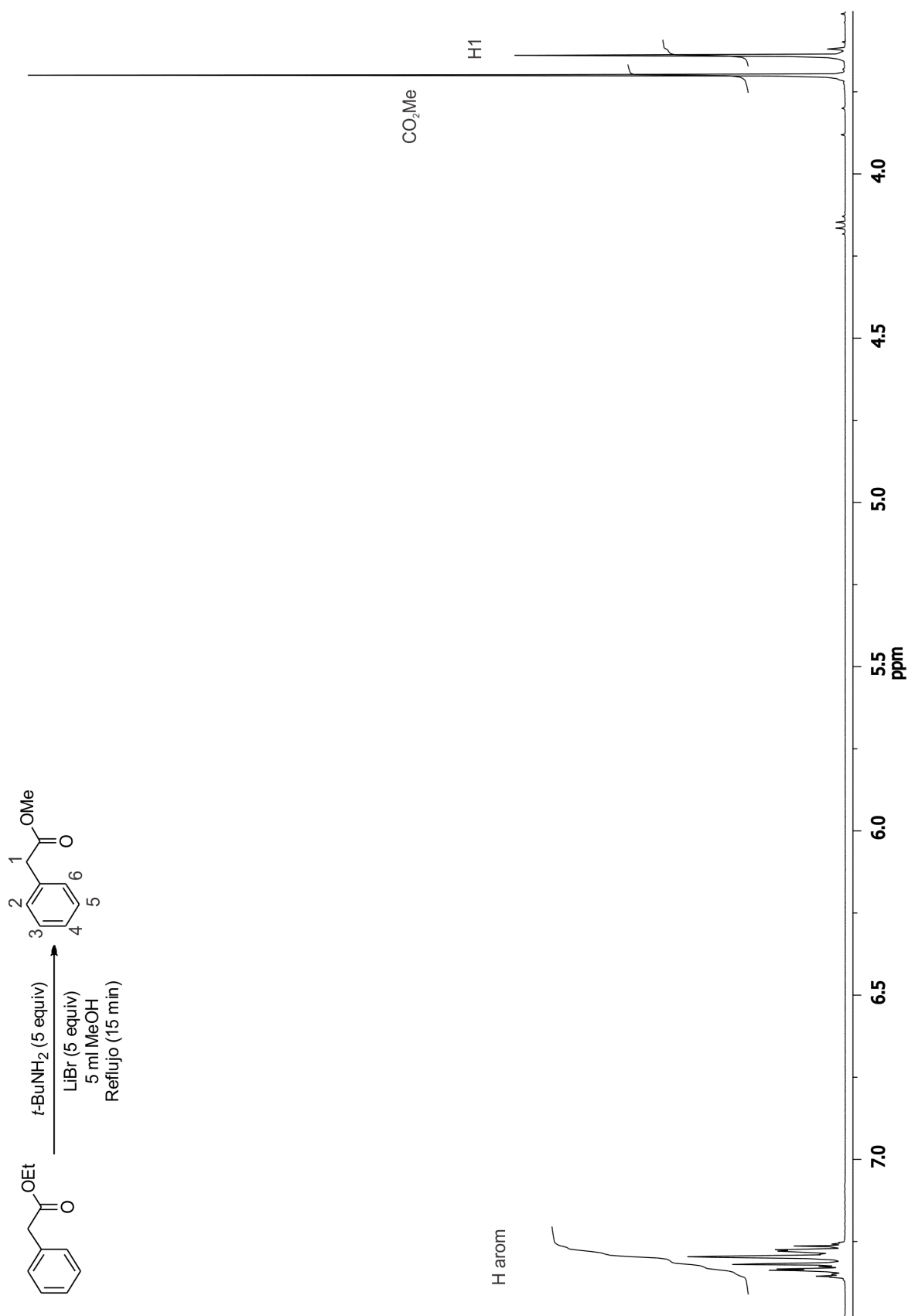


Figura 4. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 1, entrada 1 en CDCl_3 a 400 MHz.

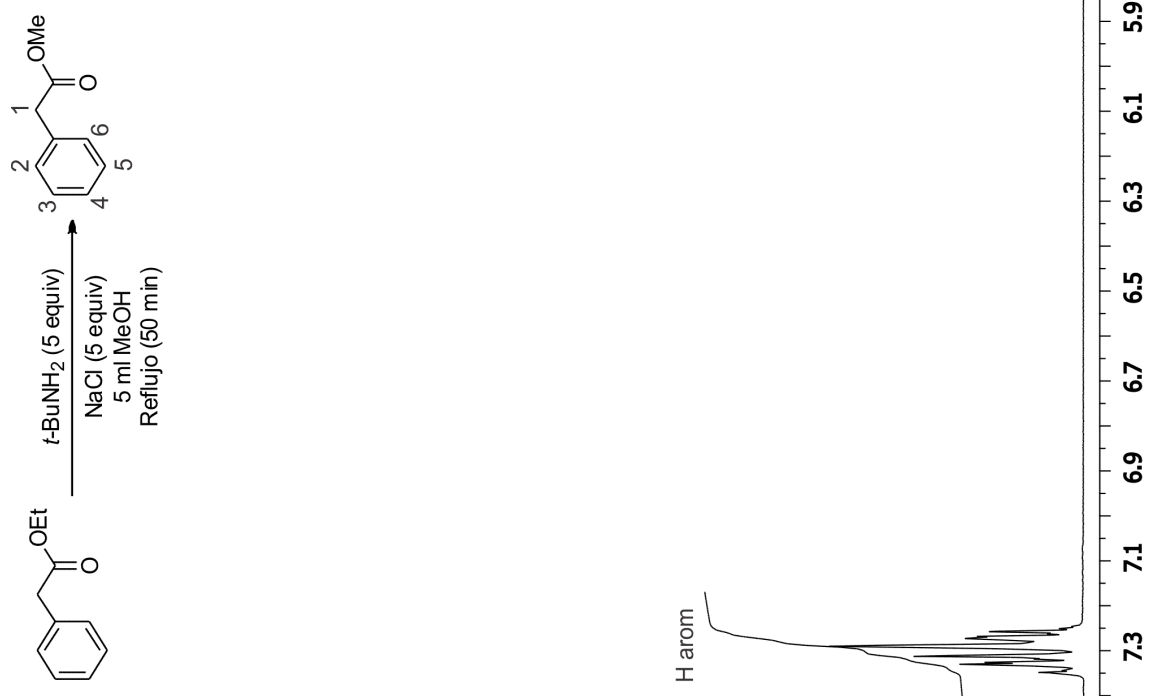


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 1, entrada 2 en CDCl_3 a 400 MHz.

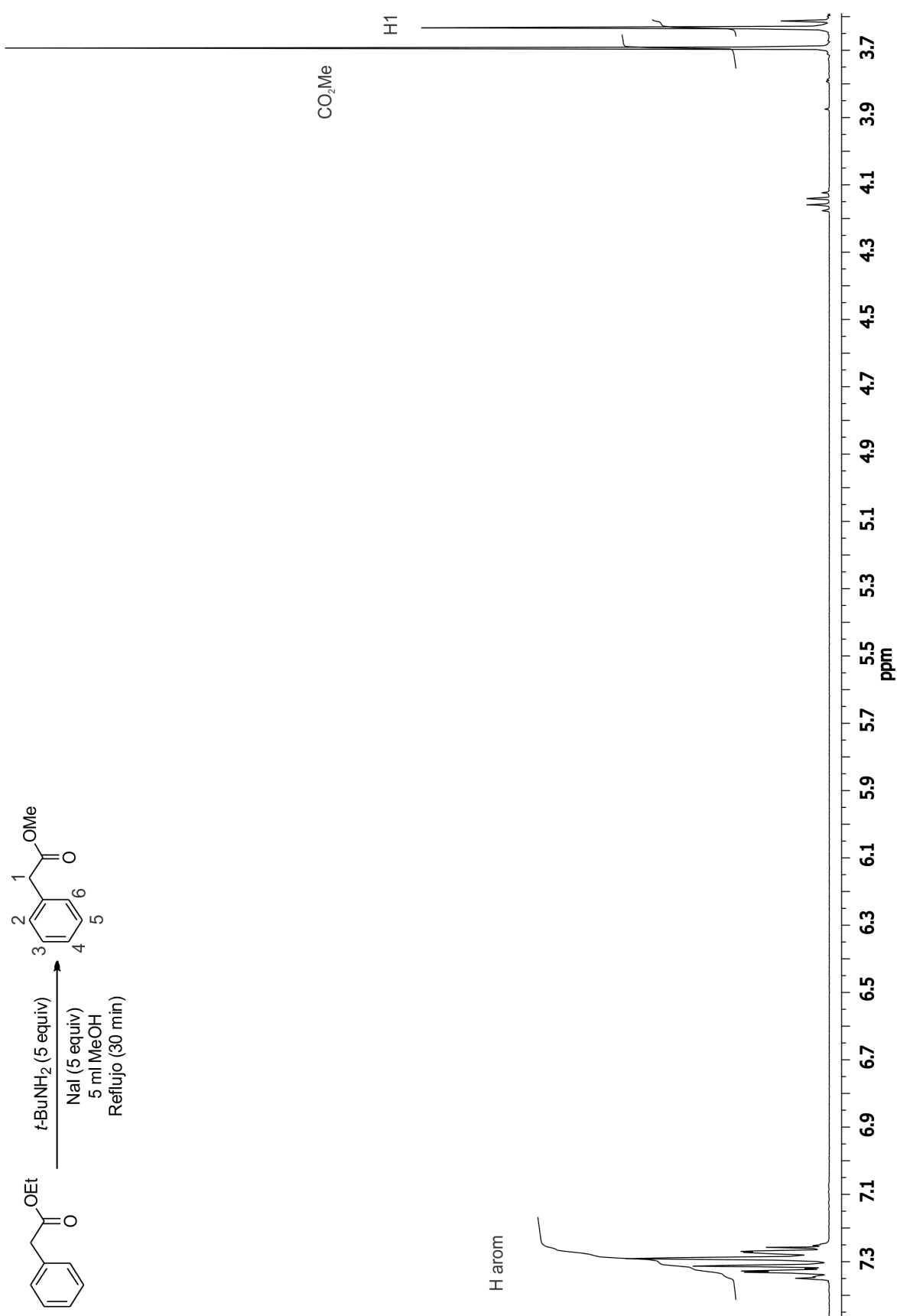


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 1, entrada 3 en CDCl_3 a 400 MHz.

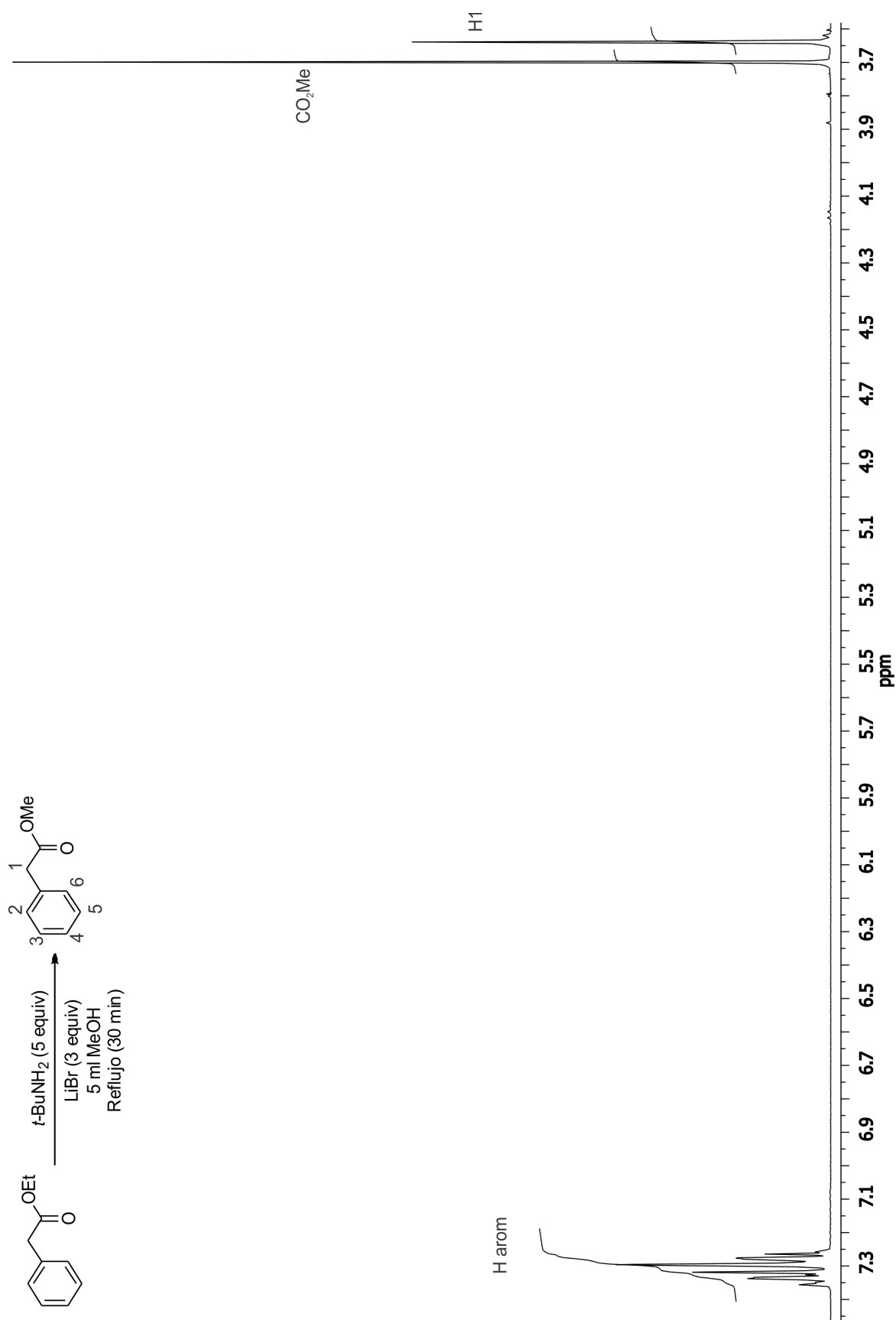


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 1, entrada 4 en CDCl_3 a 400 MHz.

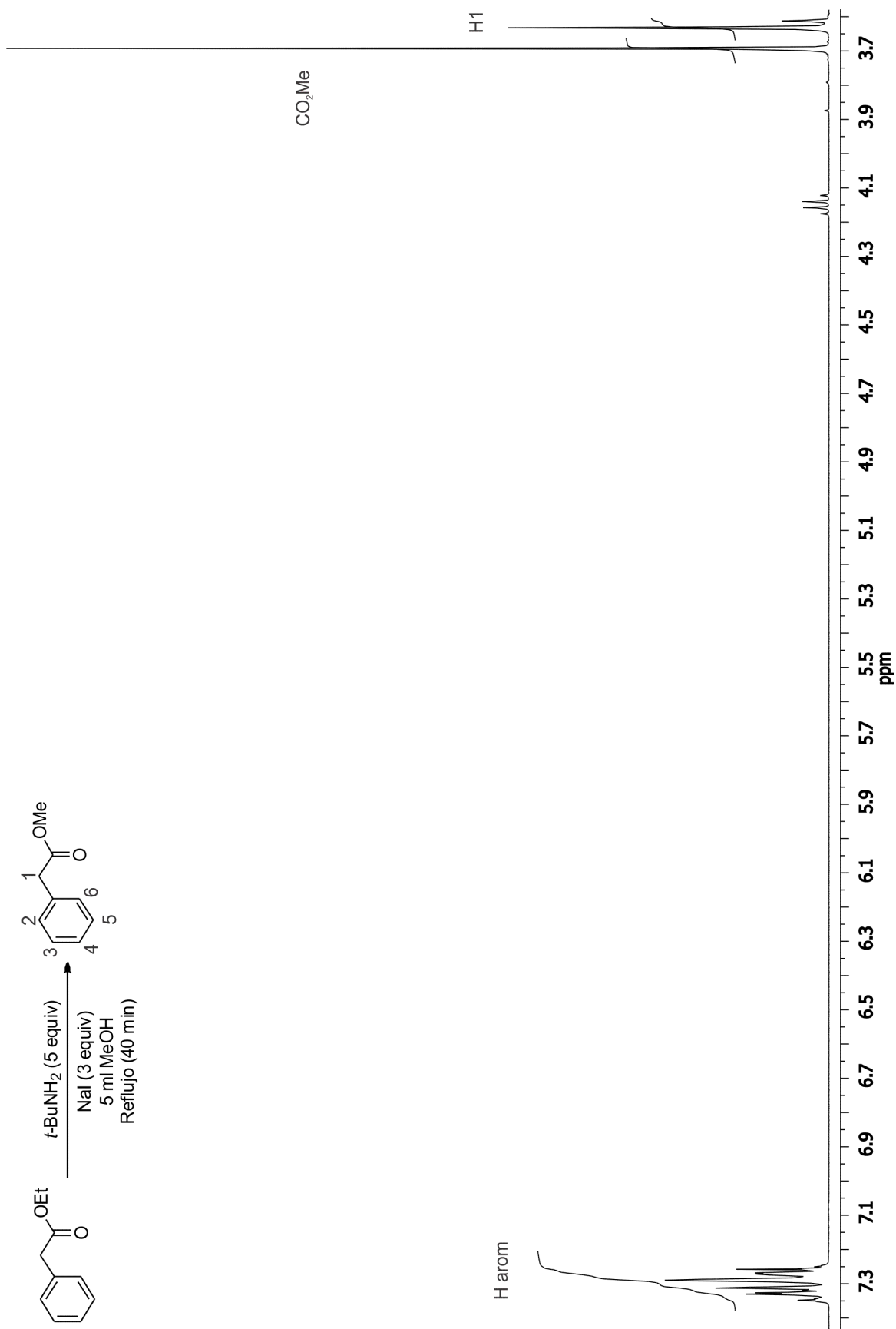


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 1, entrada 6 en CDCl_3 a 400 MHz.

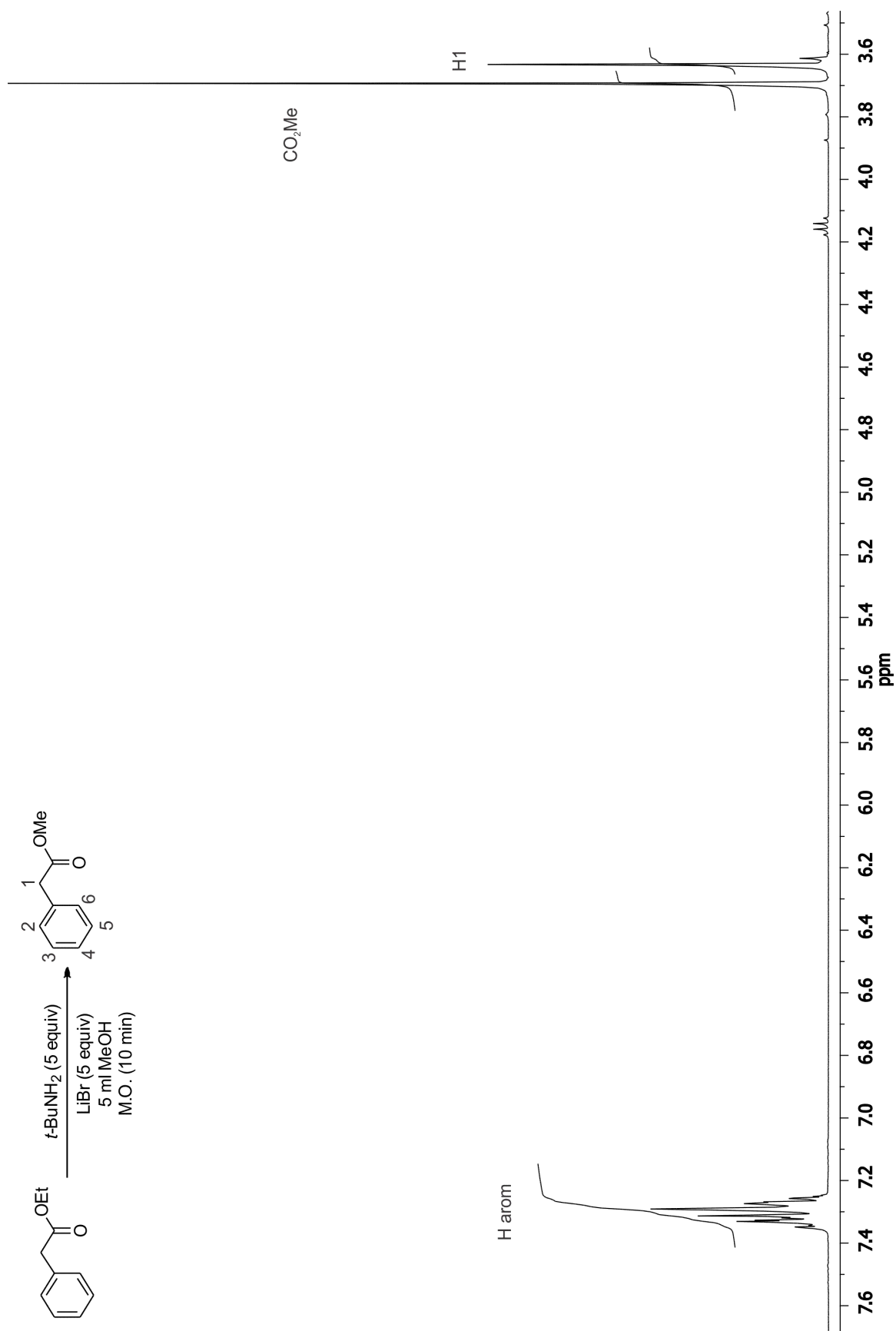


Figura 9. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 2, entrada 1 en CDCl₃ a 400 MHz.

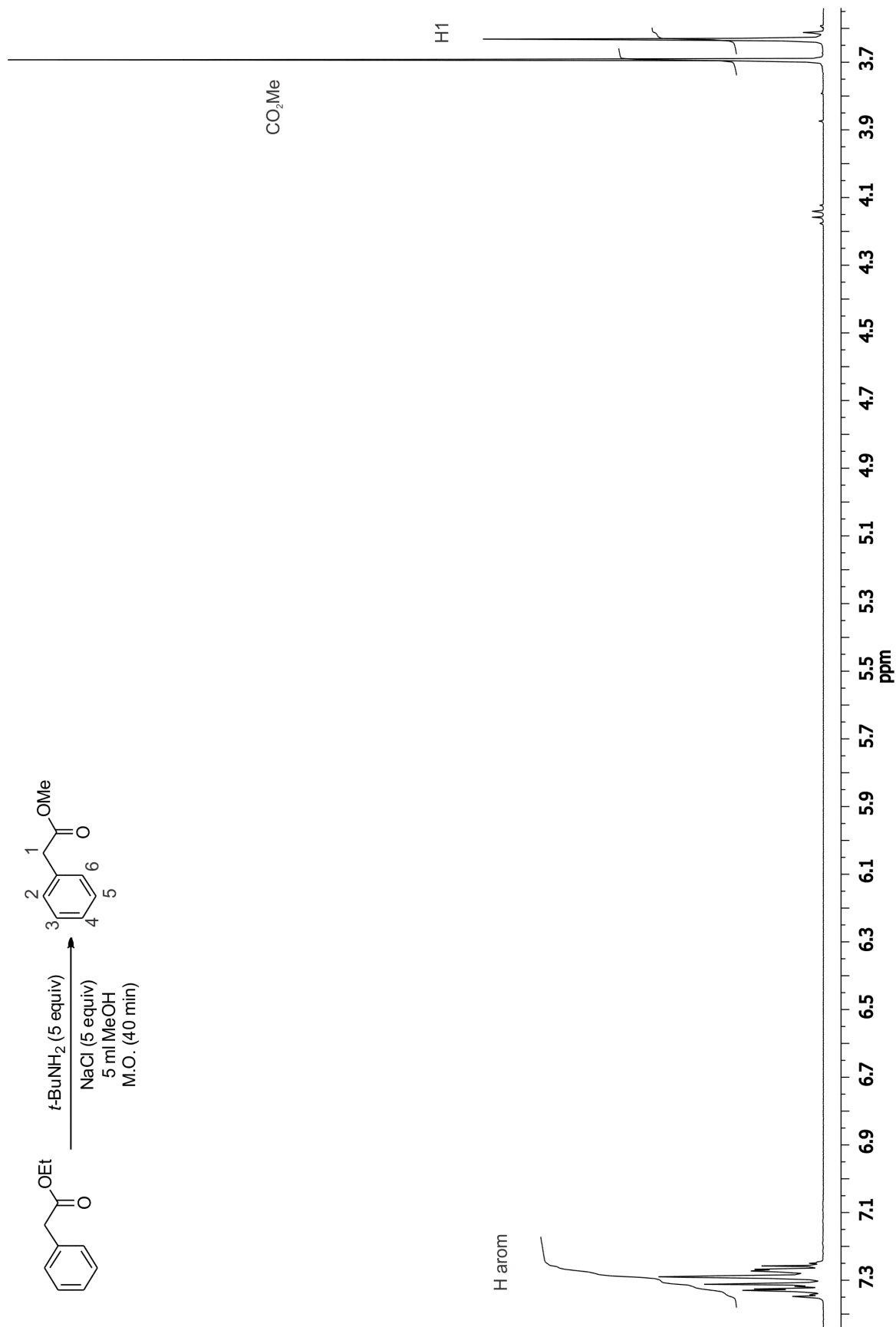


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 2, entrada 2 en CDCl_3 a 400 MHz.

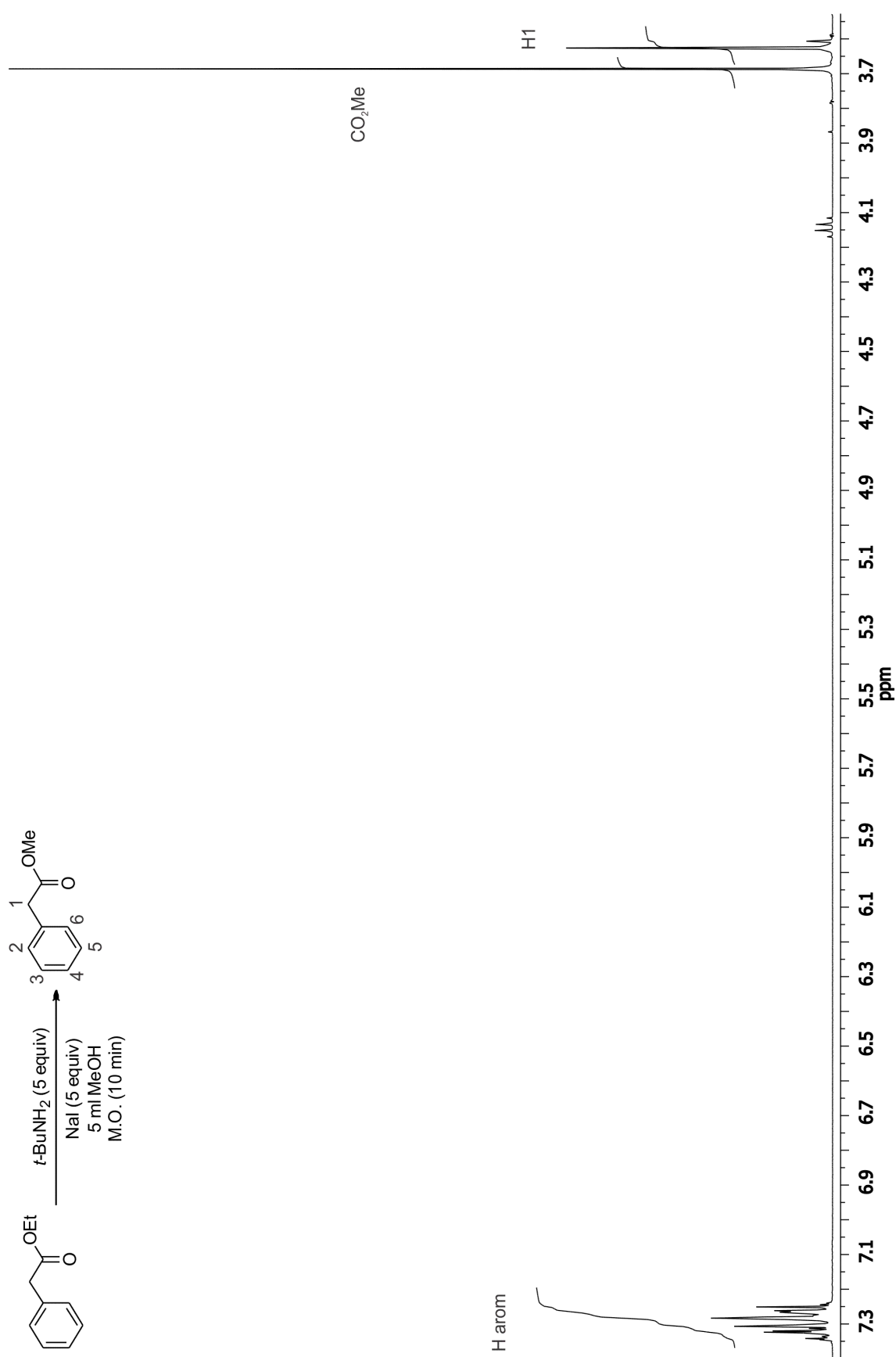


Figura 11. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 2, entrada 3 en CDCl_3 a 400 MHz.

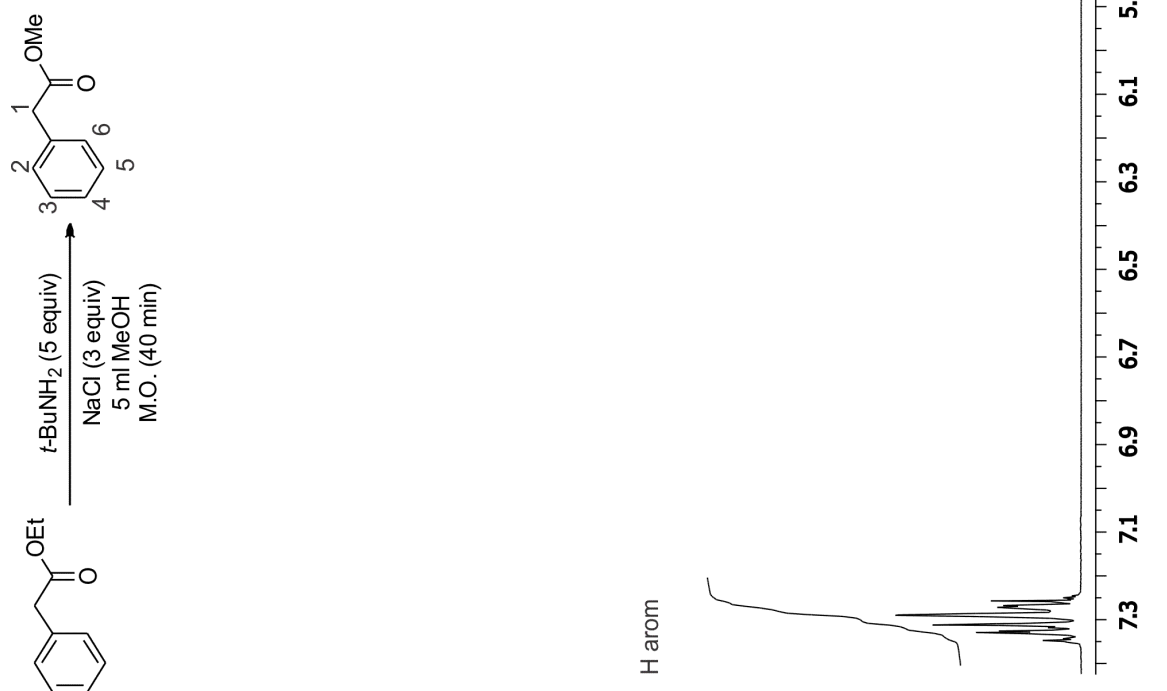


Figura 12. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 2, entrada 5 en CDCl_3 a 400 MHz.

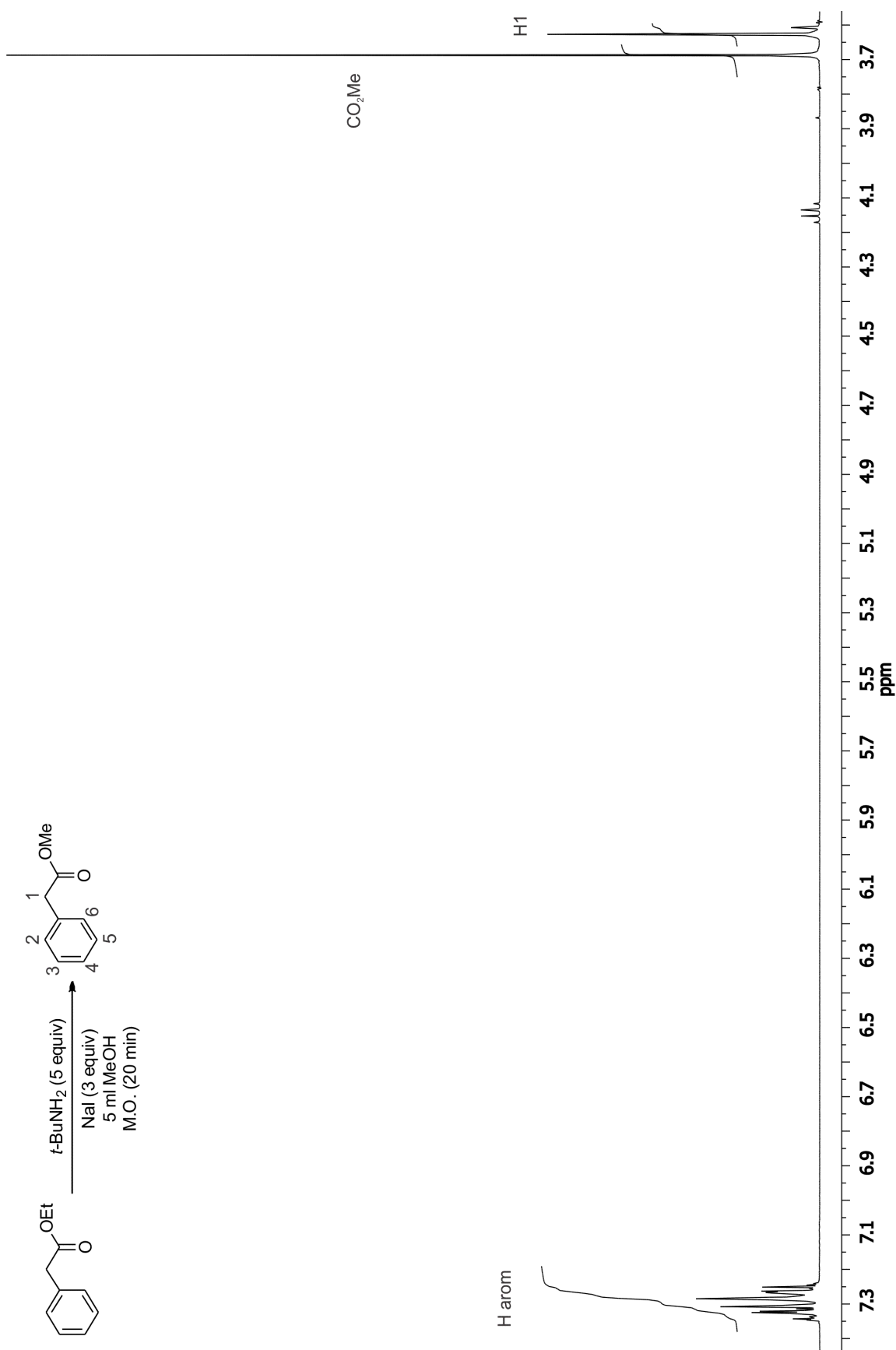


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 2, entrada 6 en CDCl_3 a 400 MHz.

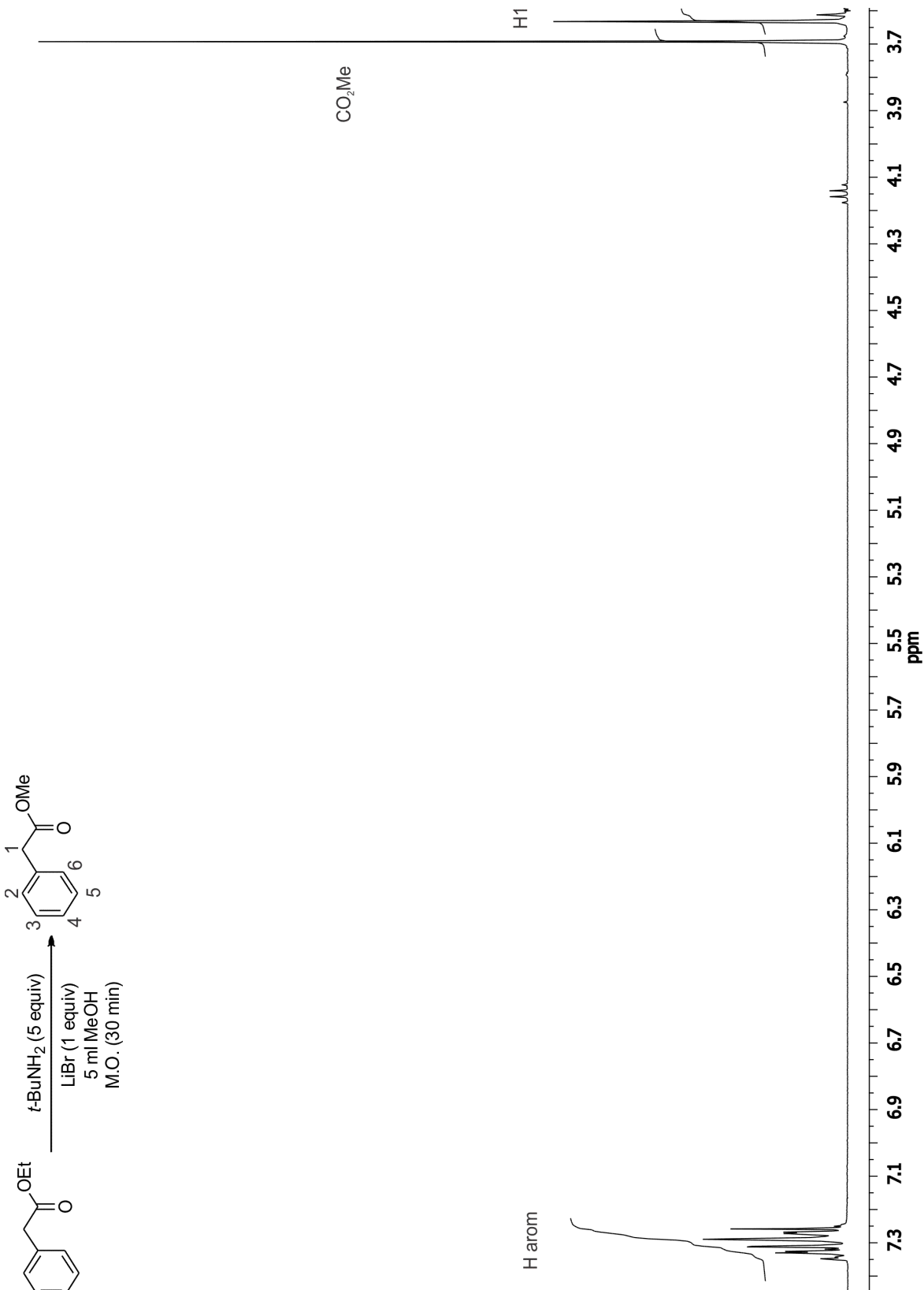


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 2, entrada 7 en CDCl_3 a 400 MHz.

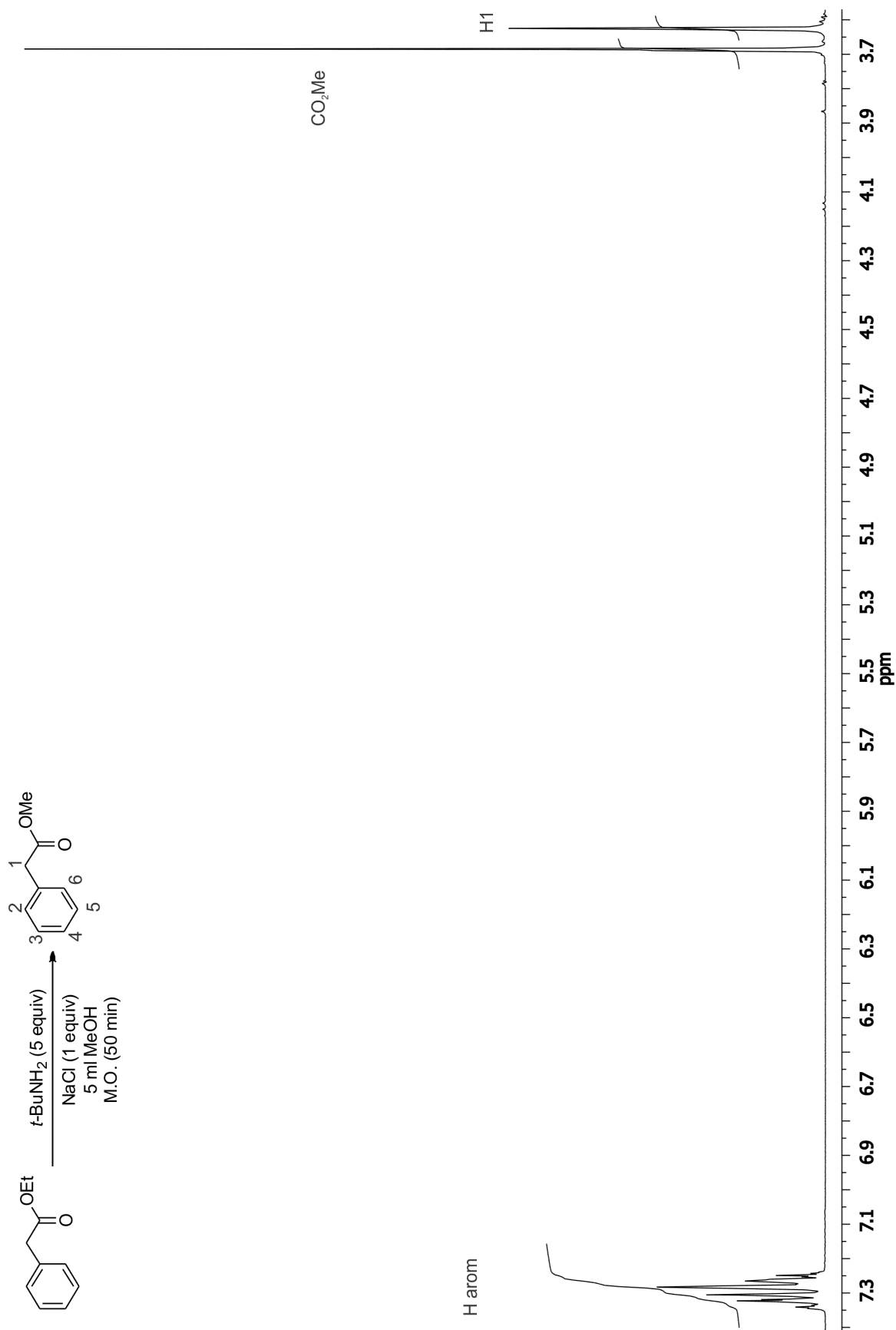


Figura 15. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 2, entrada 8 en CDCl₃ a 400 MHz.

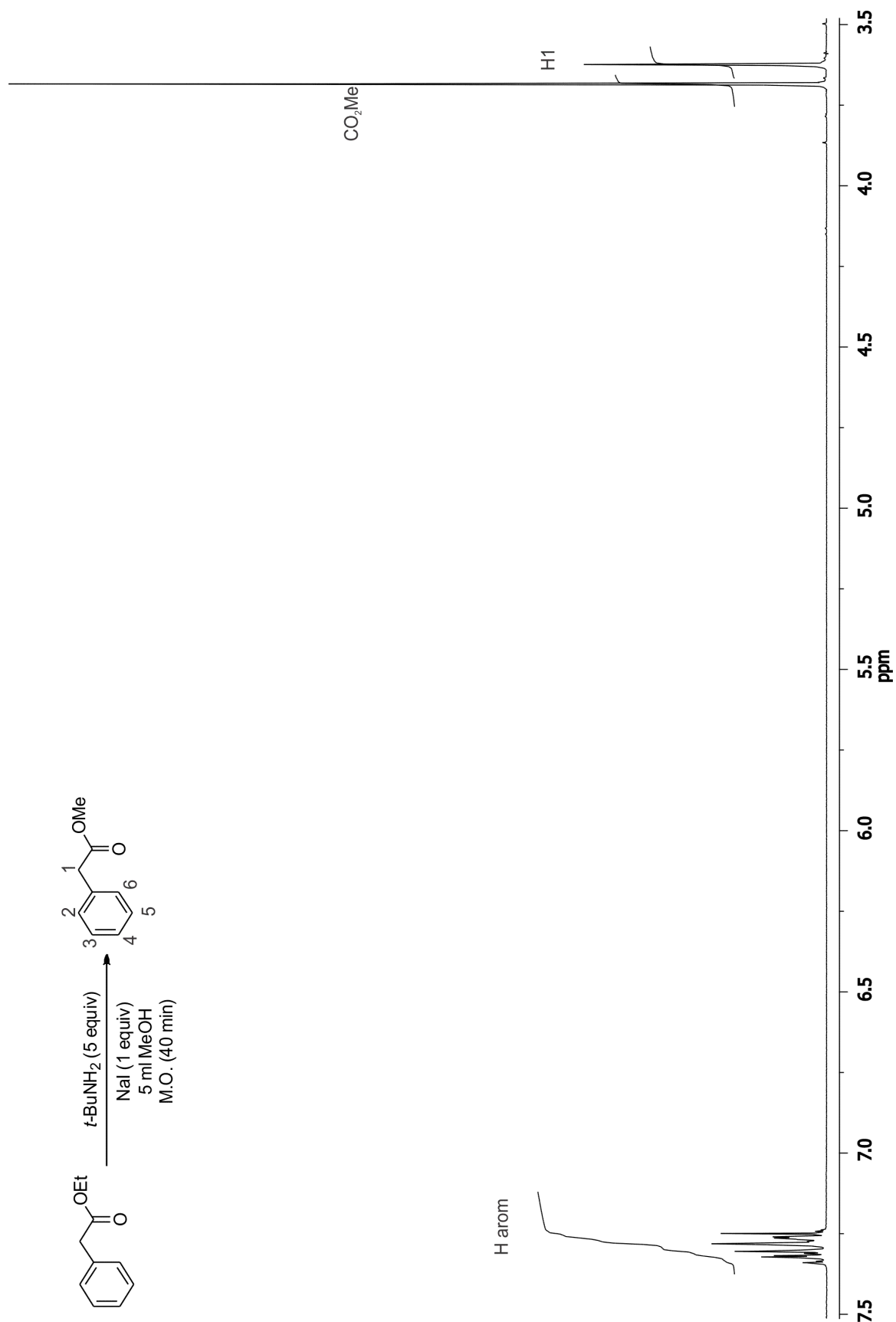


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 2, entrada 9 en CDCl_3 a 400 MHz.

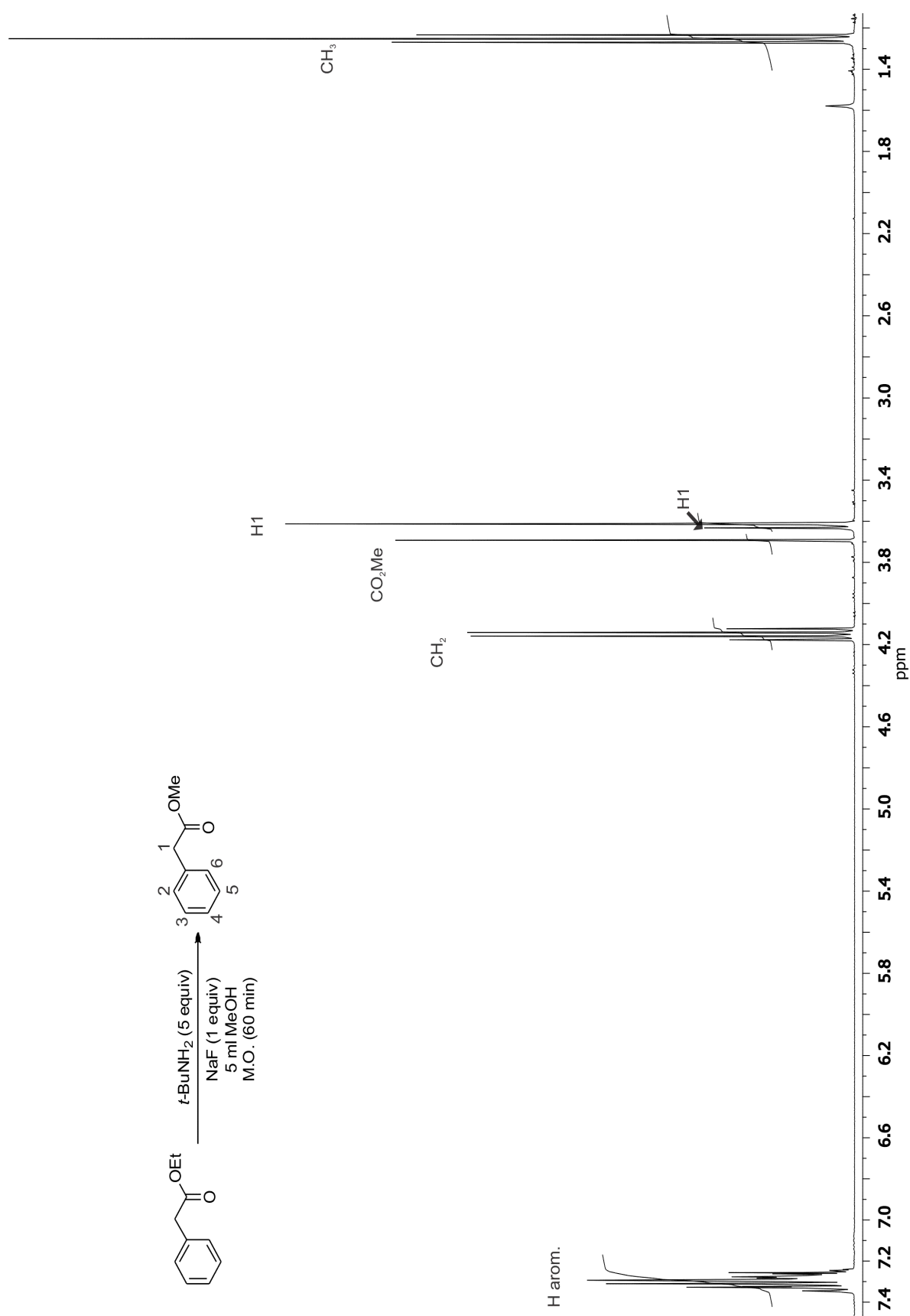


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 2, entrada 10 en CDCl_3 a 400 MHz.

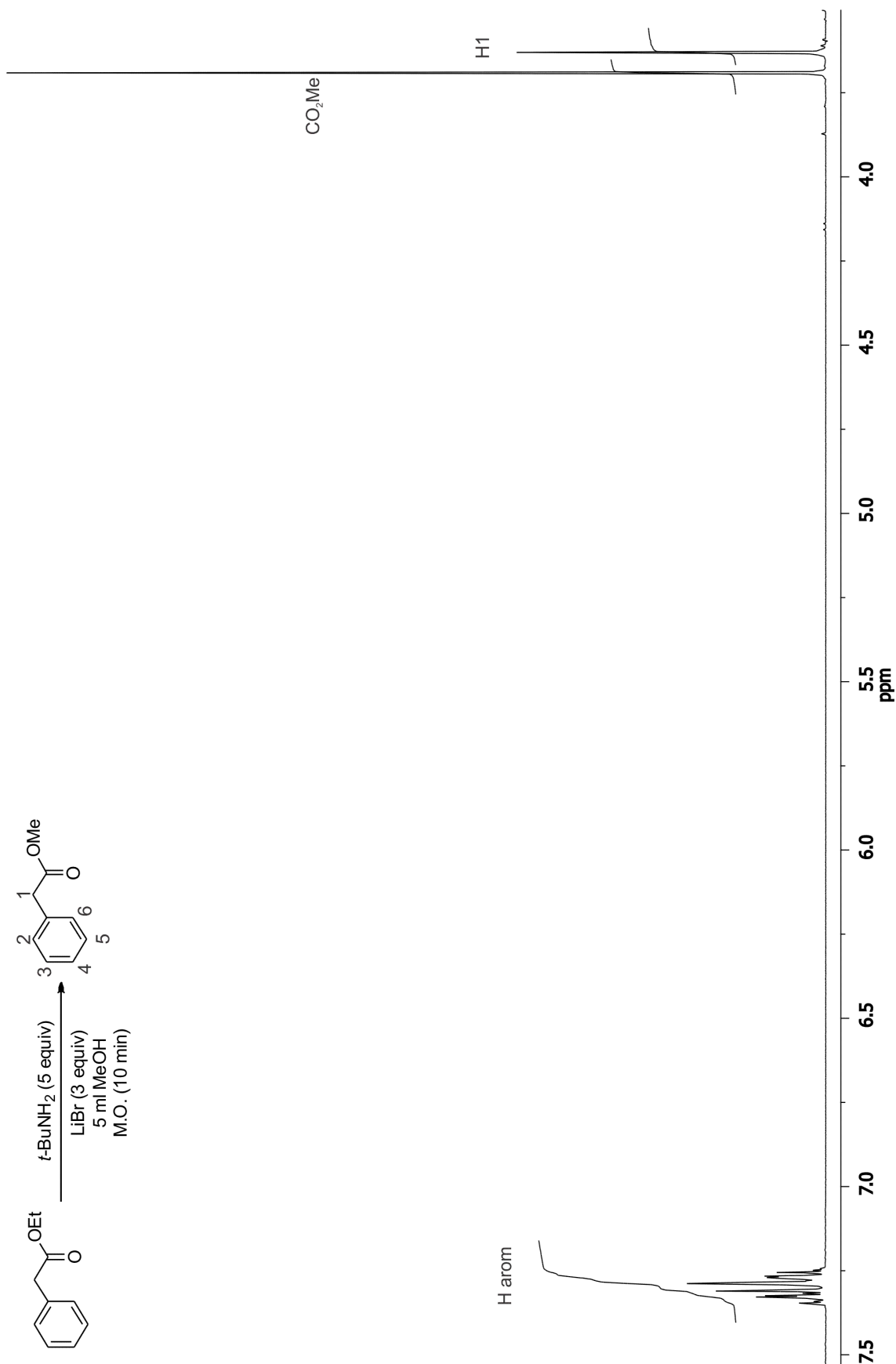


Figura 18. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 3, entrada 5 en CDCl_3 a 400 MHz.

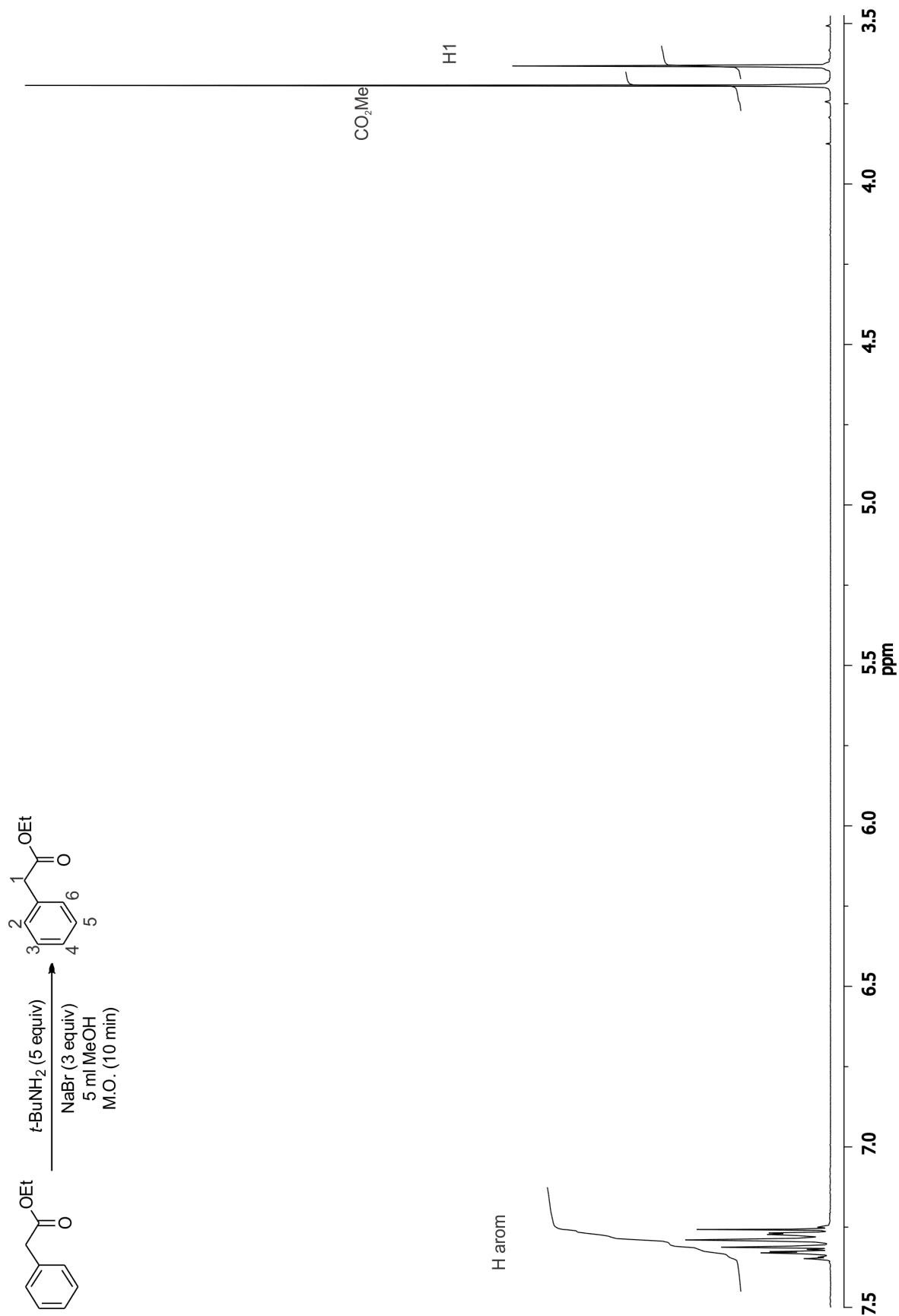


Figura 19. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 3, entrada 6 en CDCl_3 a 400 MHz.

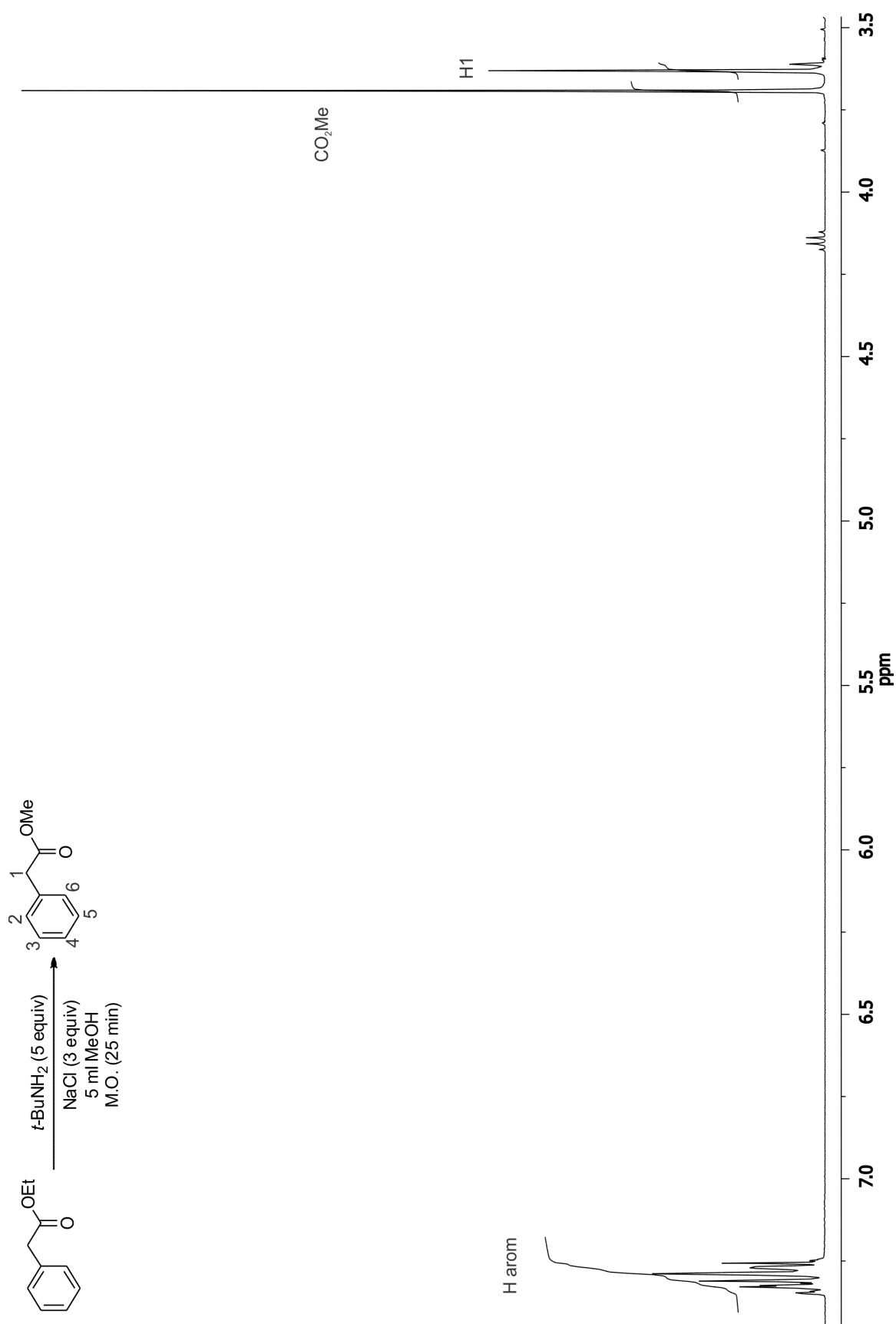


Figura 20. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 3, entrada 7 en CDCl_3 a 400 MHz.

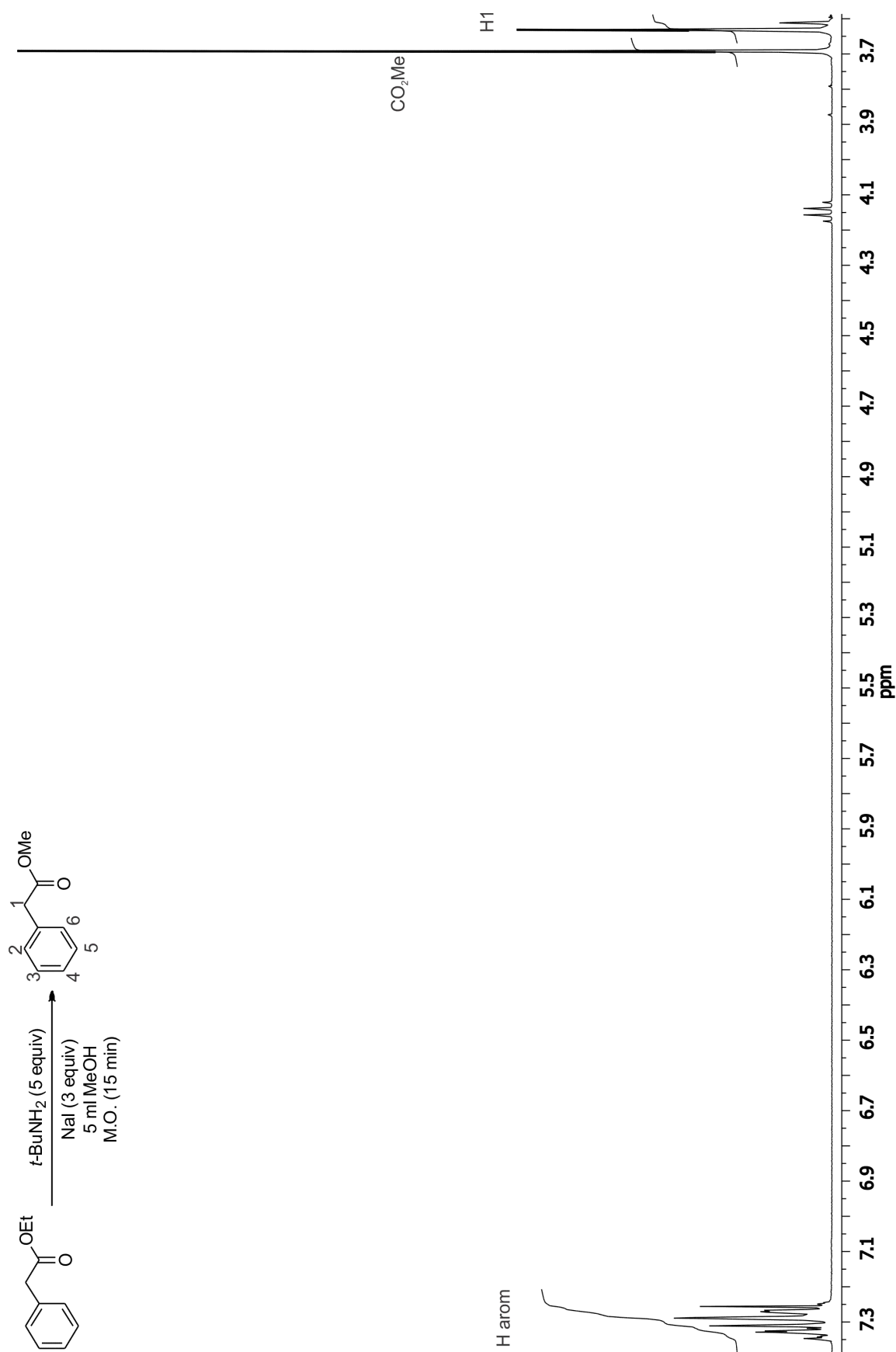


Figura 21. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 3, entrada 8 en CDCl₃ a 400 MHz.

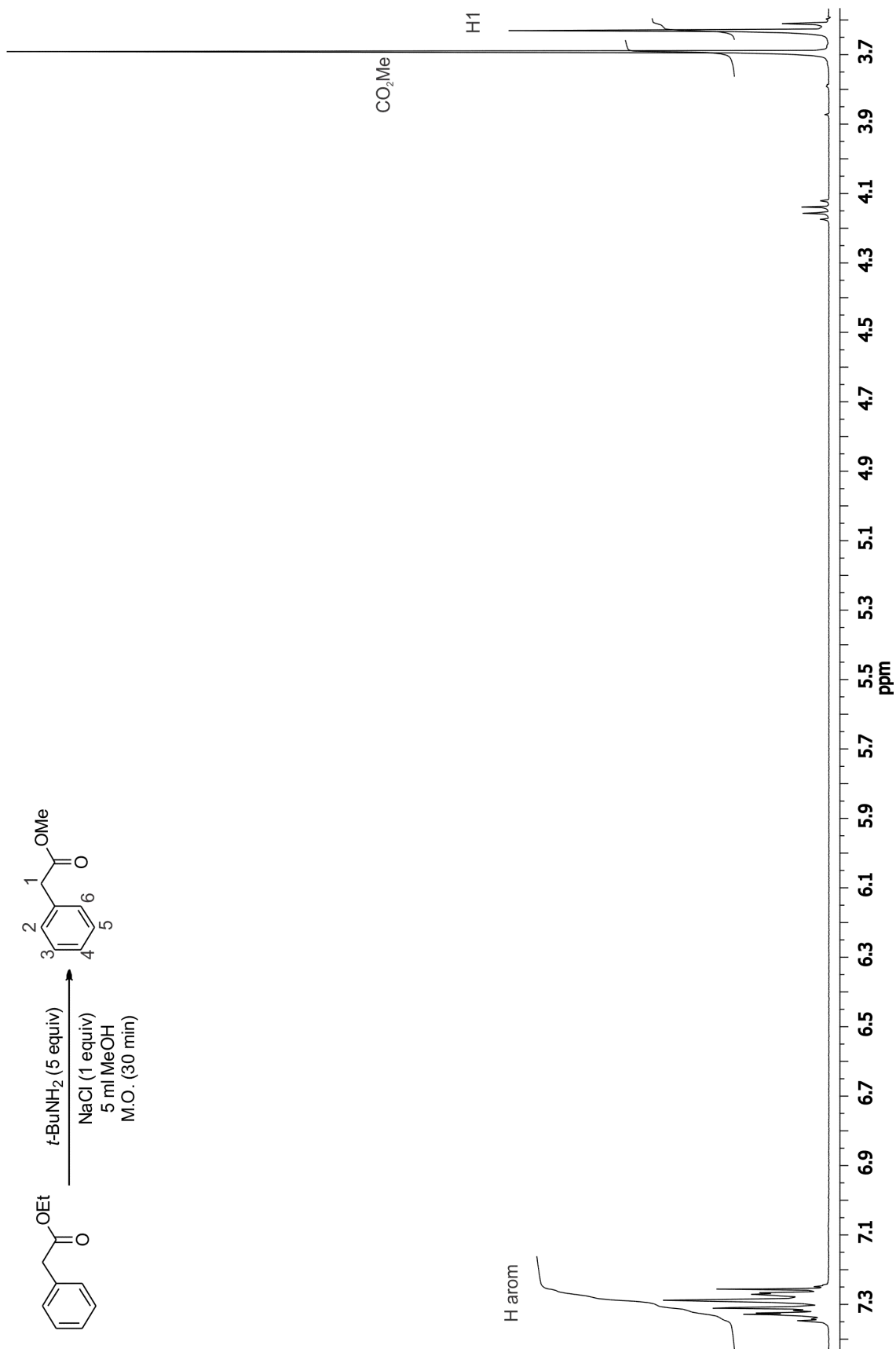


Figura 22. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 3, entrada 10 en CDCl_3 a 400 MHz.

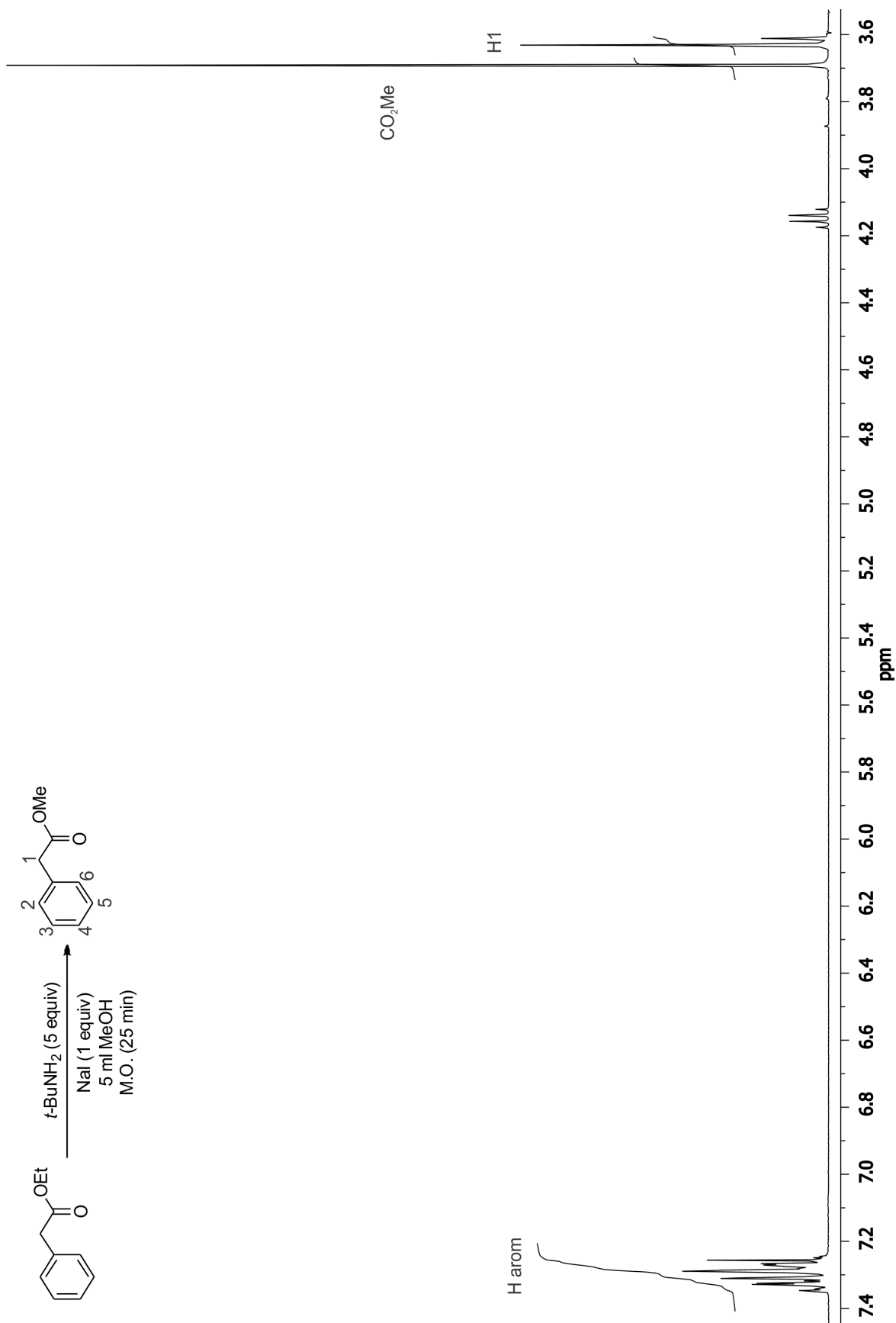


Figura 23. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **24a** bajo las condiciones de la tabla 3, entrada 11 en CDCl₃ a 400 MHz.

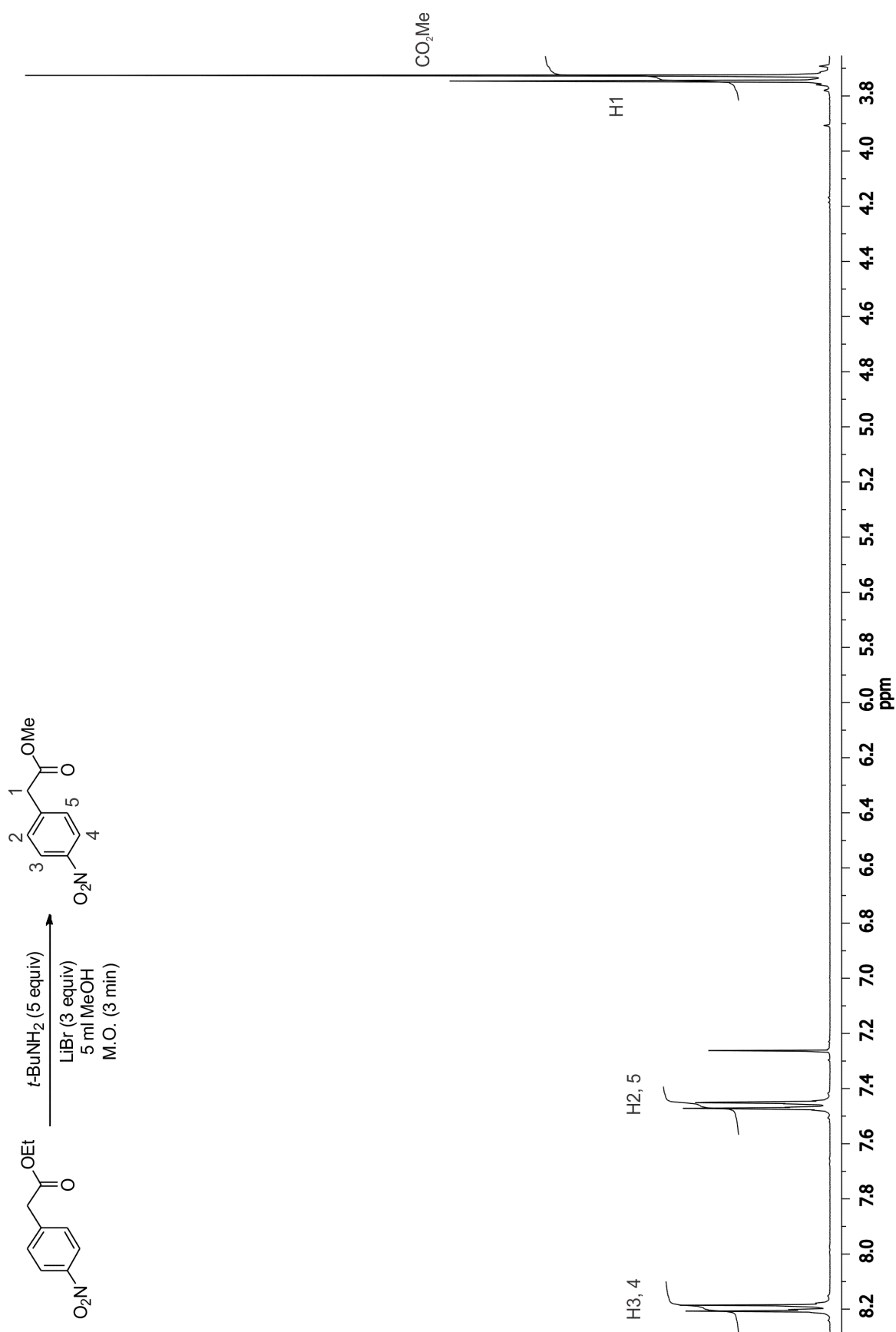


Figura 24. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **53** bajo las condiciones de la tabla 4, entrada 1 en CDCl₃ a 400 MHz.

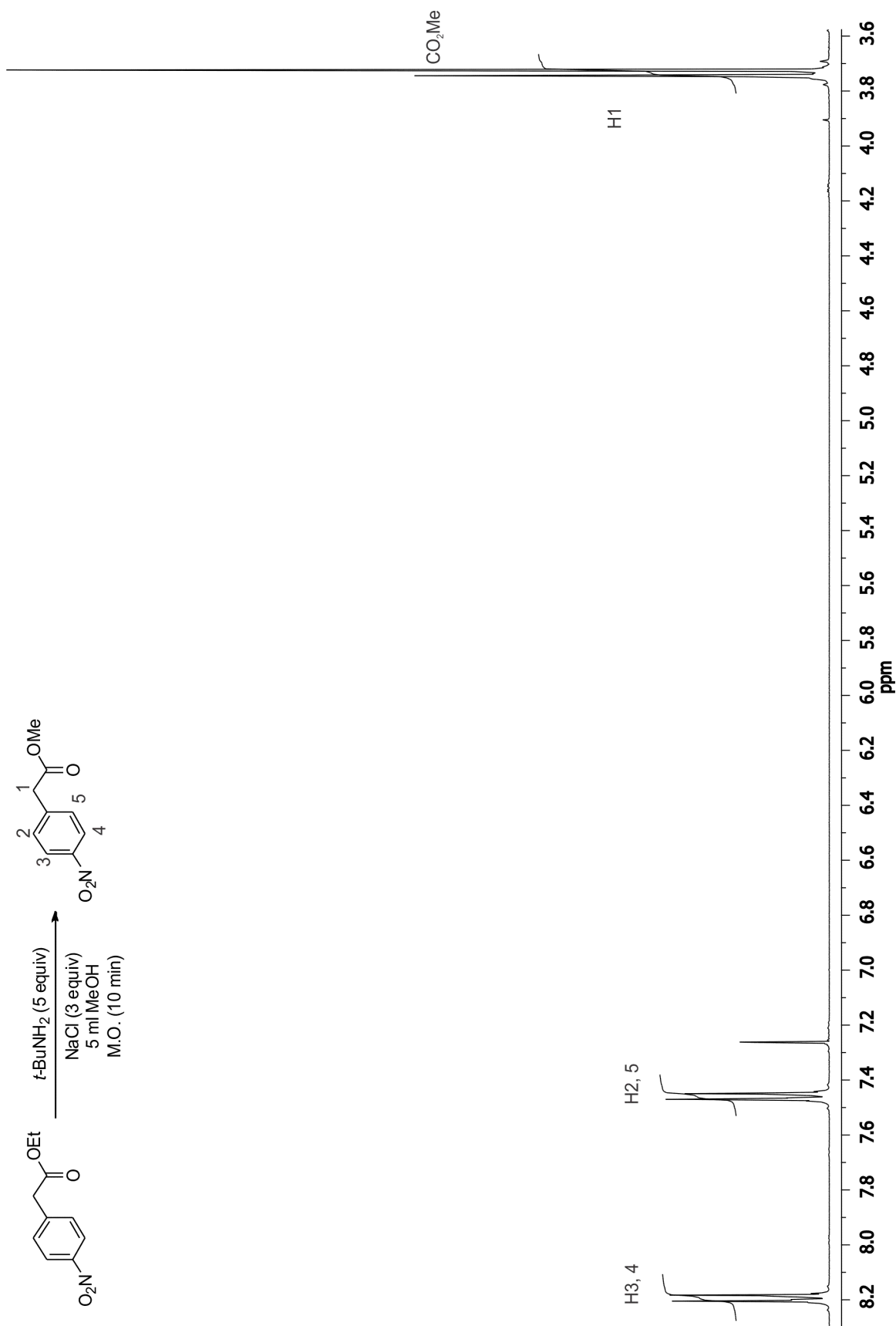


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **53** bajo las condiciones de la tabla 4, entrada 2 en CDCl_3 a 400 MHz.

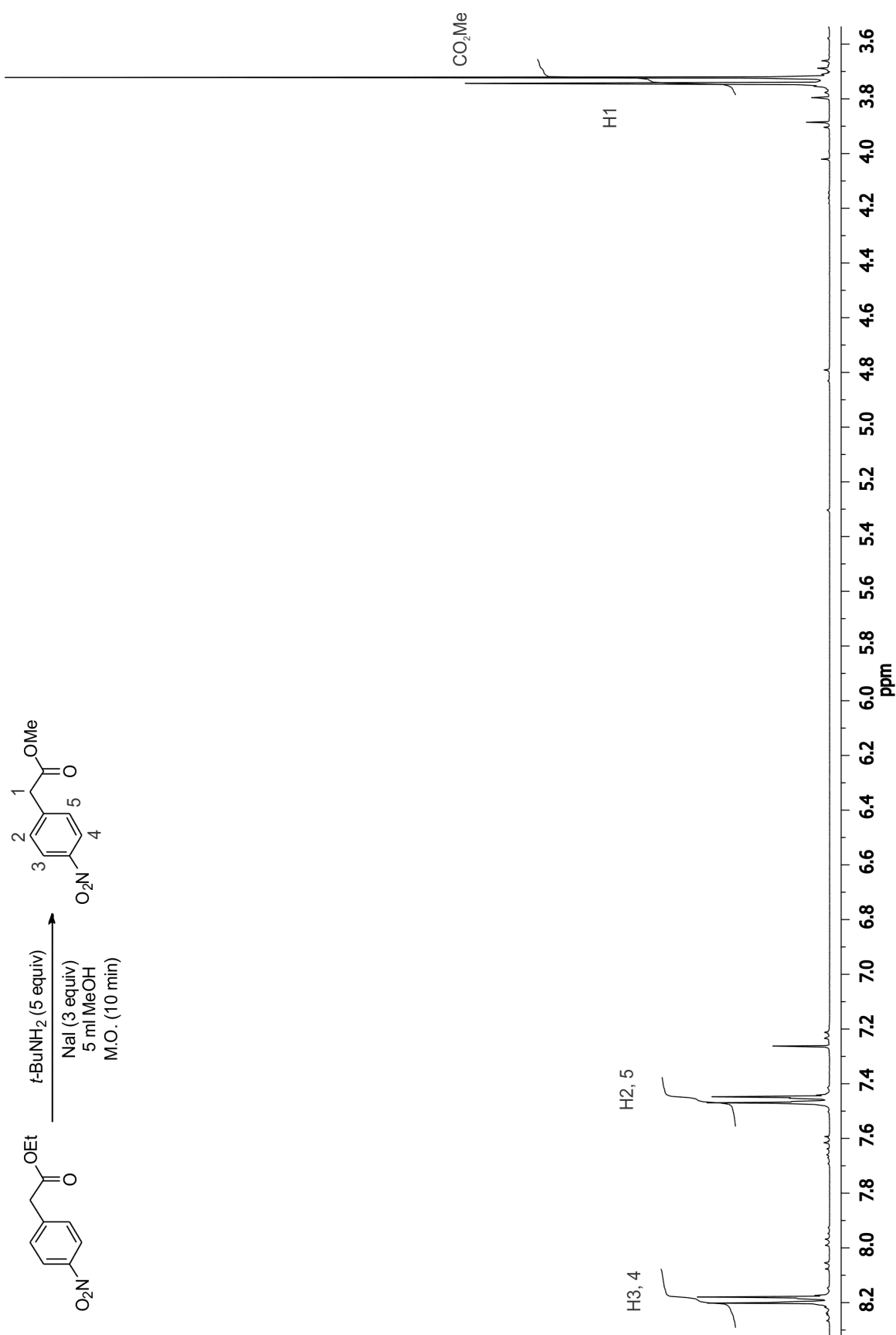


Figura 26. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **53** bajo las condiciones de la tabla 4, entrada 3 en CDCl₃ a 400 MHz.

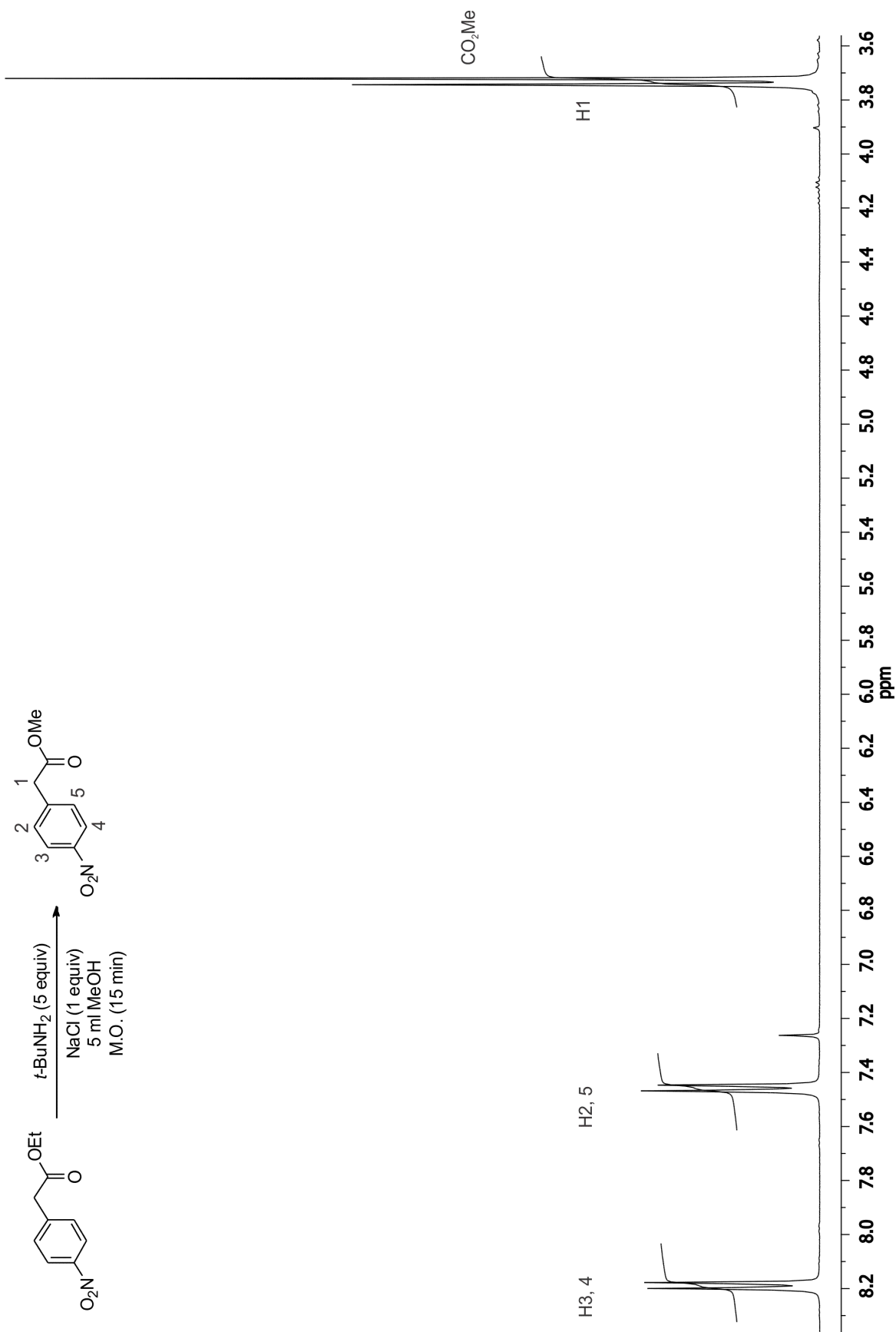


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **53** bajo las condiciones de la tabla 4, entrada 5 en CDCl_3 a 400 MHz.

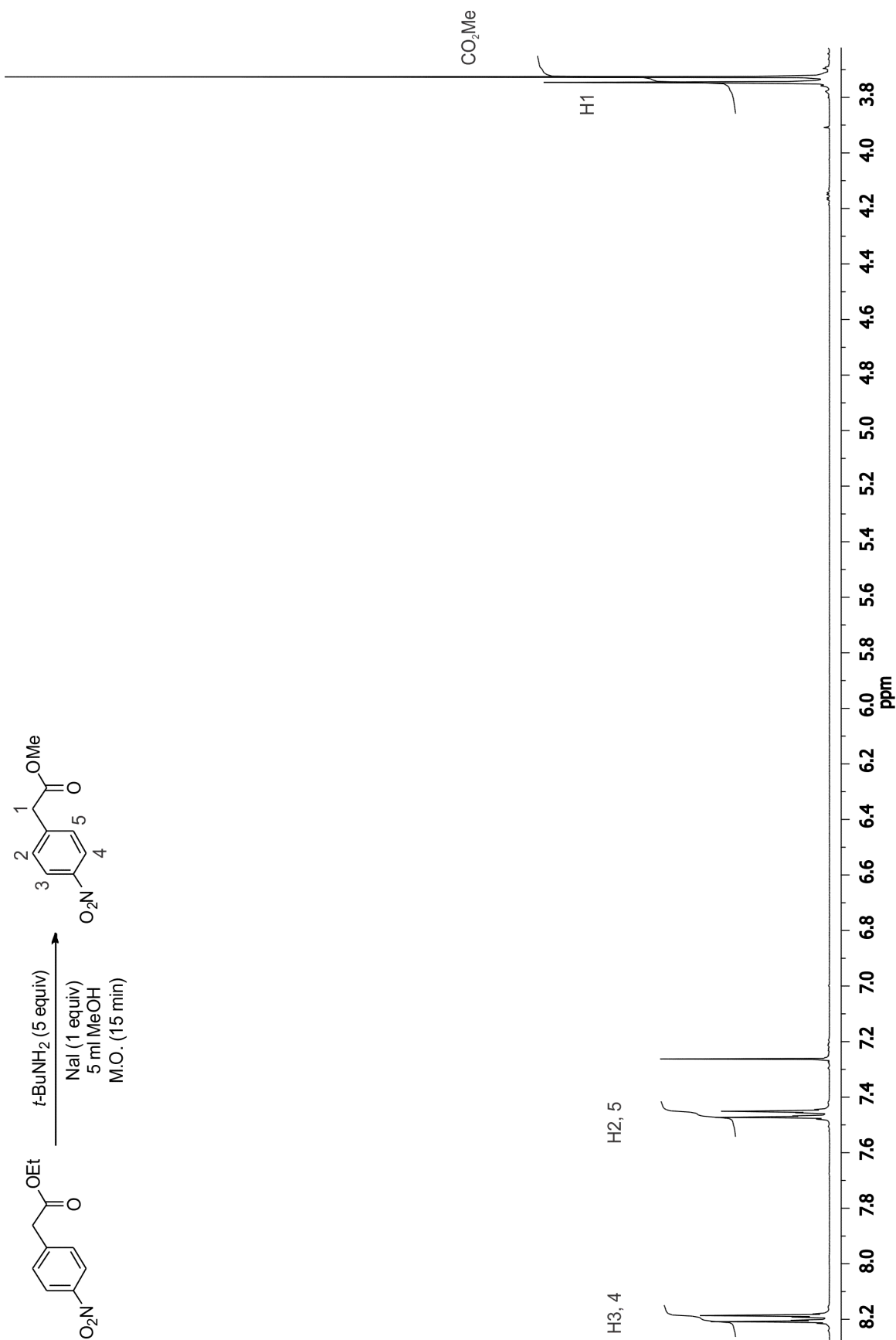


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **53** bajo las condiciones de la tabla 4, entrada 6 en CDCl_3 a 400 MHz.

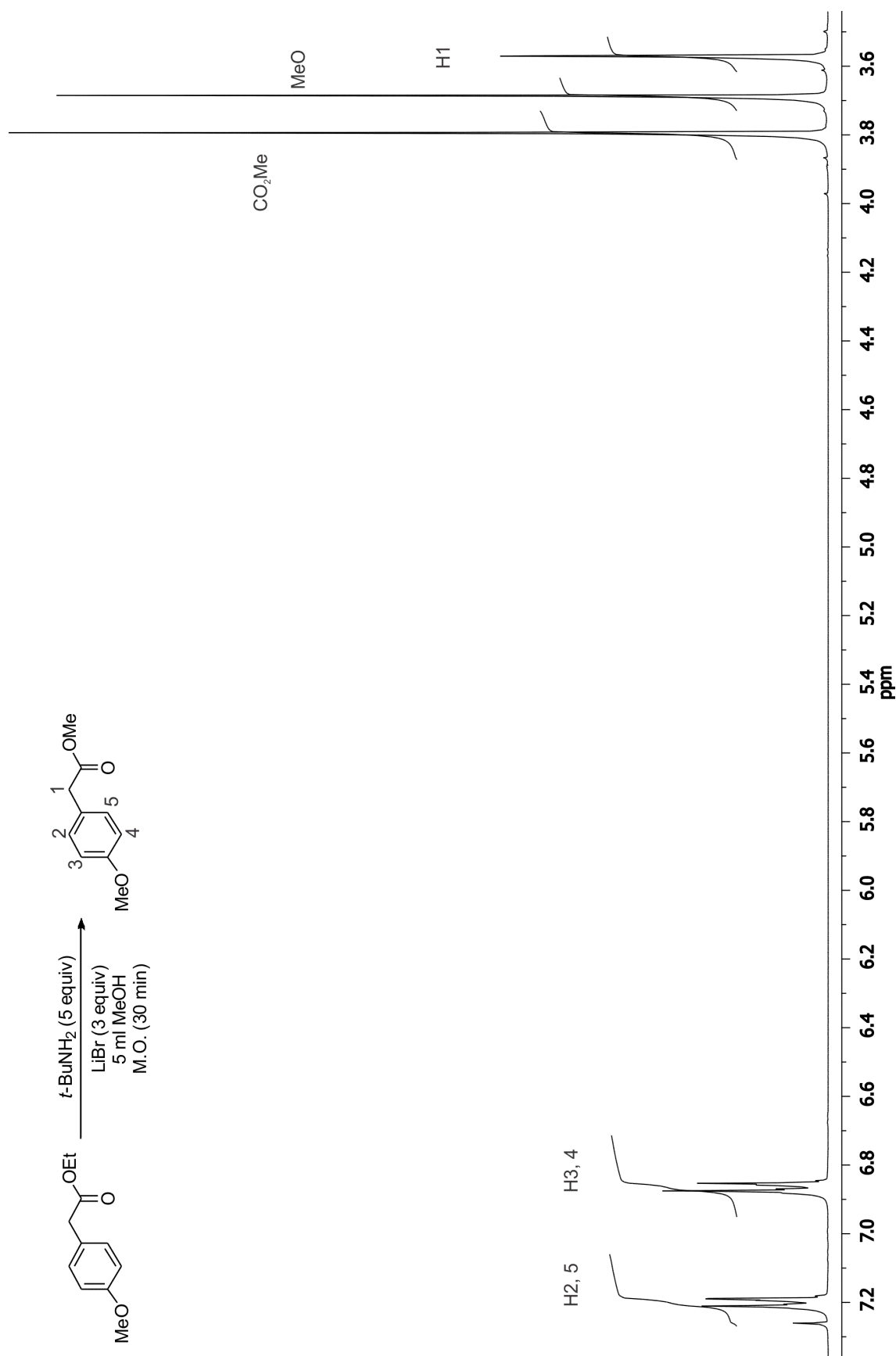


Figura 29. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **55** bajo las condiciones de la tabla 5, entrada 1 en CDCl_3 a 400 MHz.

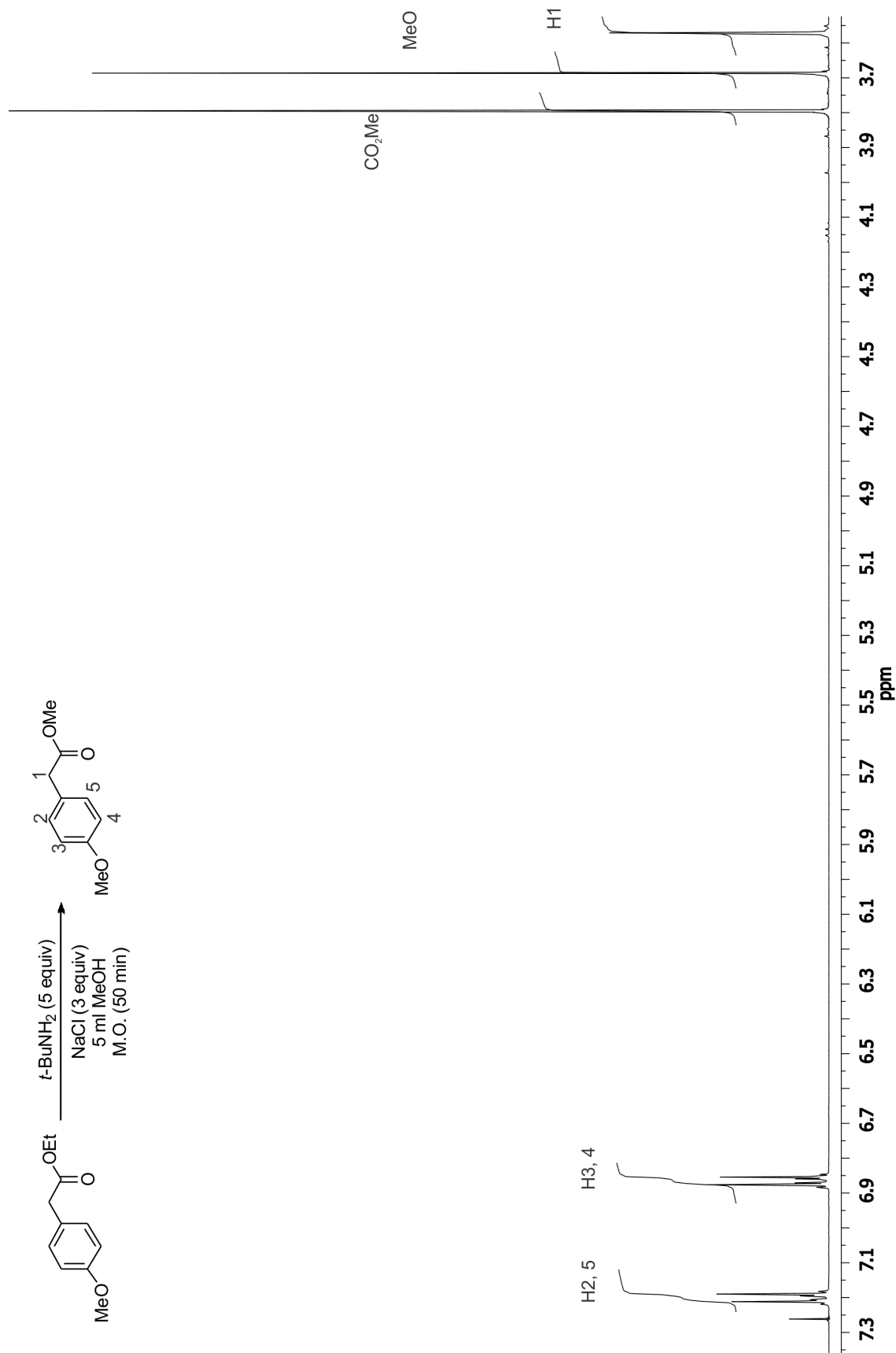


Figura 30. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **55** bajo las condiciones de la tabla 5, entrada 2 en CDCl_3 a 400 MHz.

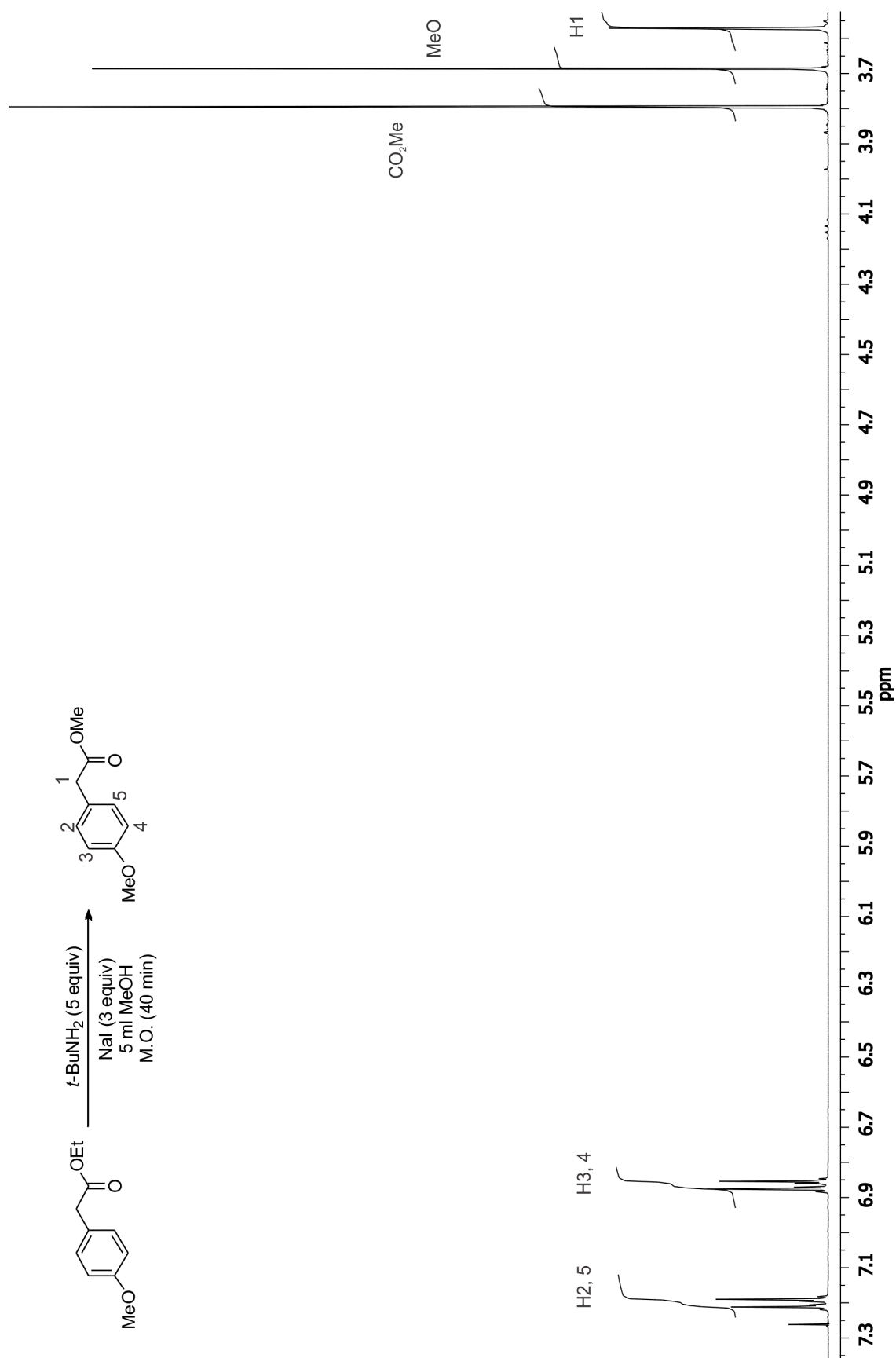


Figura 31. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **55** bajo las condiciones de la tabla 5, entrada 3 en CDCl₃ a 400 MHz.

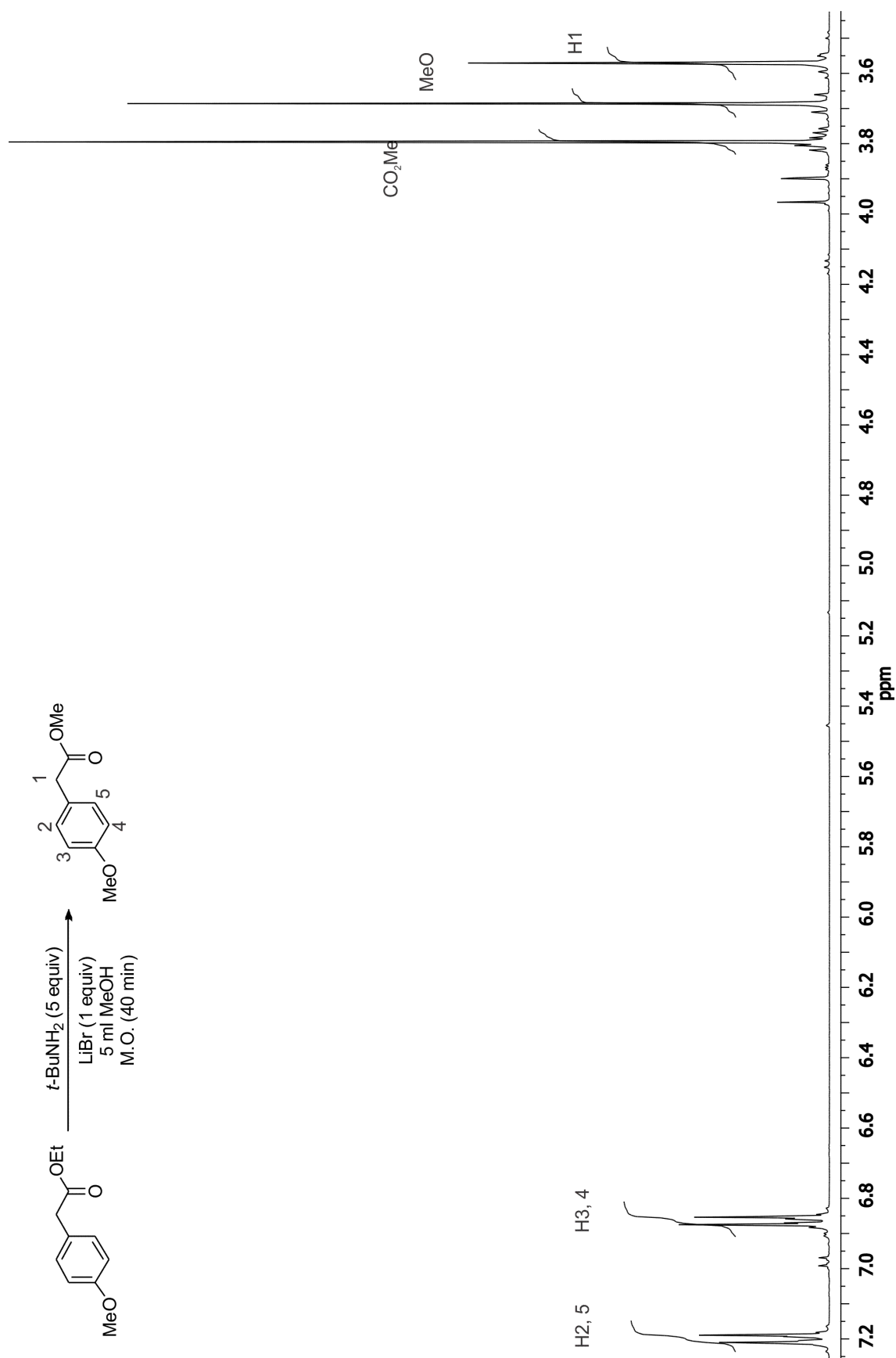


Figura 32. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **55** bajo las condiciones de la tabla 5, entrada 4 en CDCl₃ a 400 MHz.

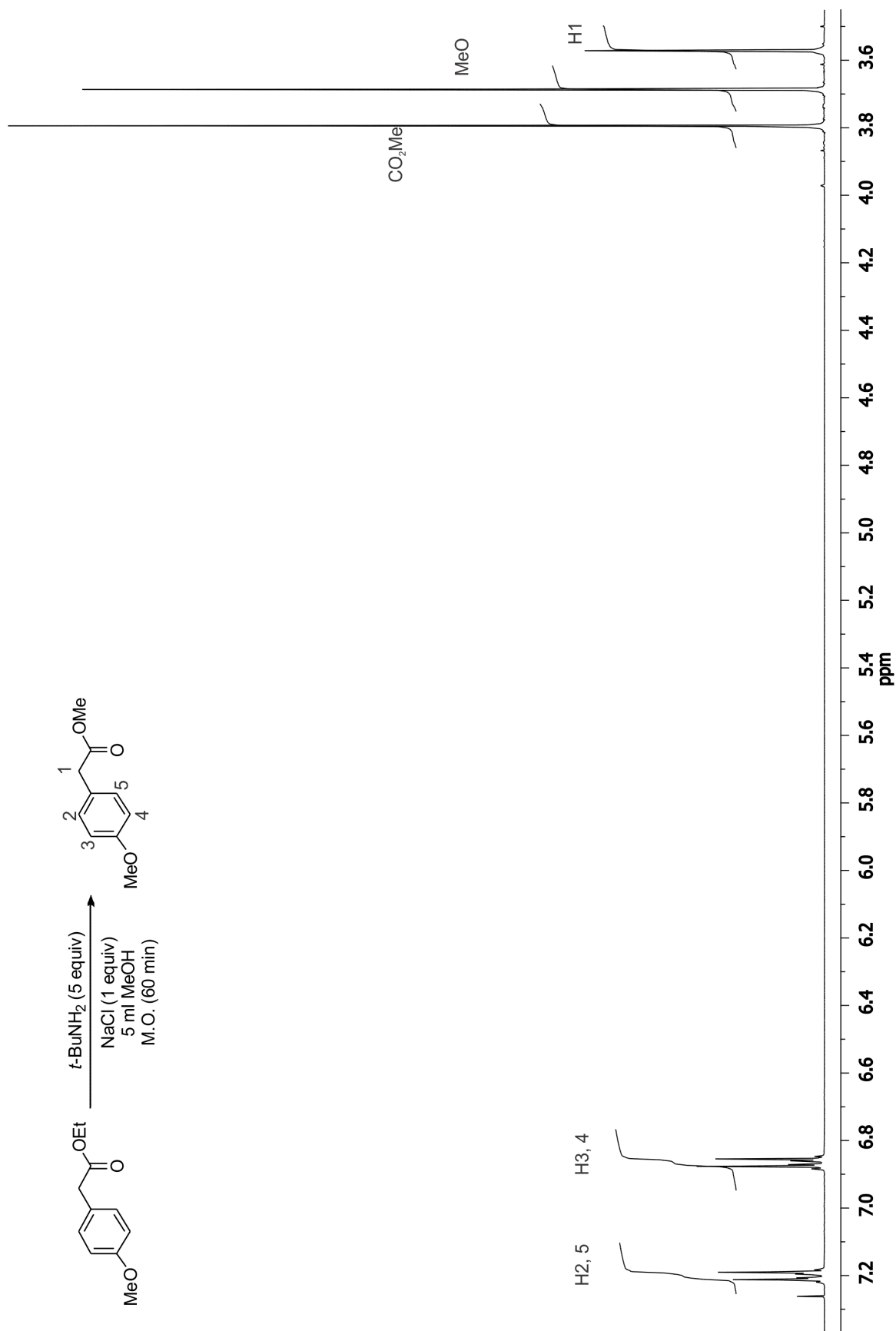


Figura 33. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **55** bajo las condiciones de la tabla 5, entrada 5 en CDCl_3 a 400 MHz.

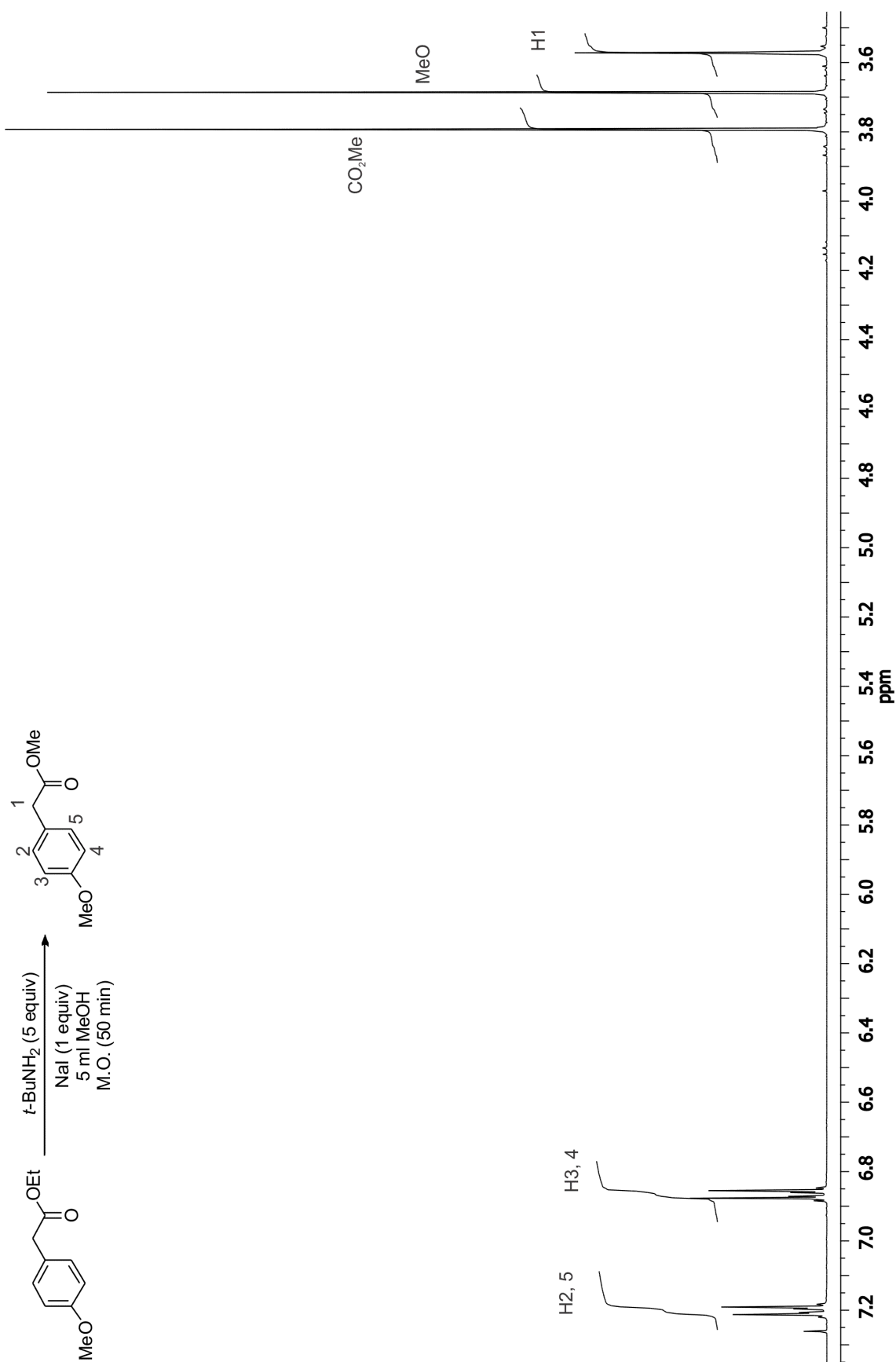


Figura 34. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **55** bajo las condiciones de la tabla 5, entrada 6 en CDCl_3 a 400 MHz.

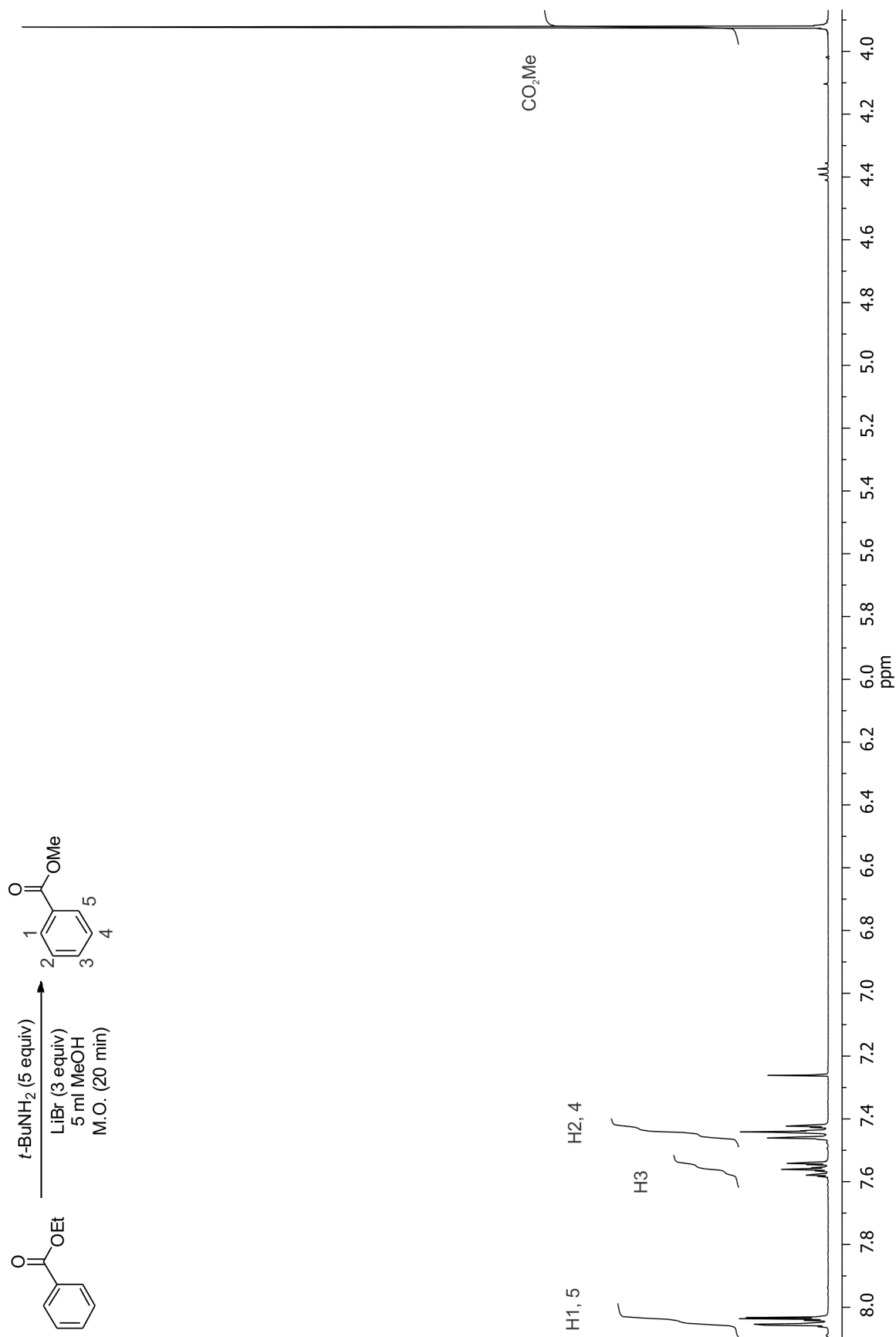


Figura 35. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58a** bajo las condiciones de la tabla 6, entrada 1 en CDCl_3 a 400 MHz.

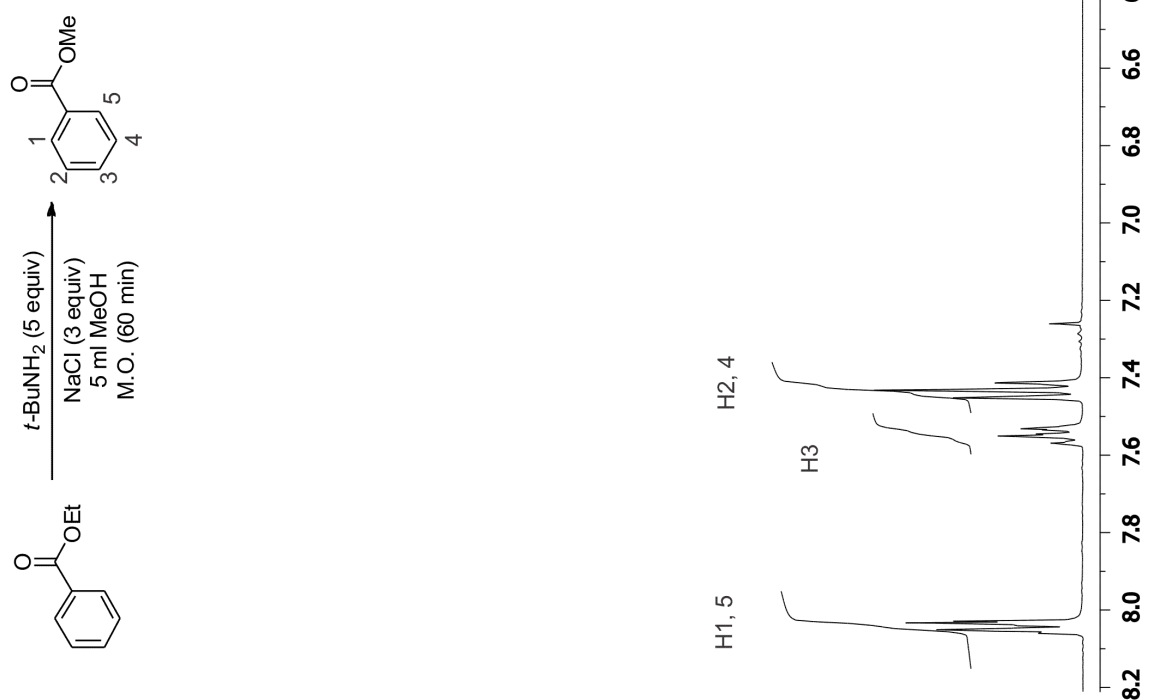


Figura 36. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58a** bajo las condiciones de la tabla 6, entrada 2 en CDCl_3 a 400 MHz.

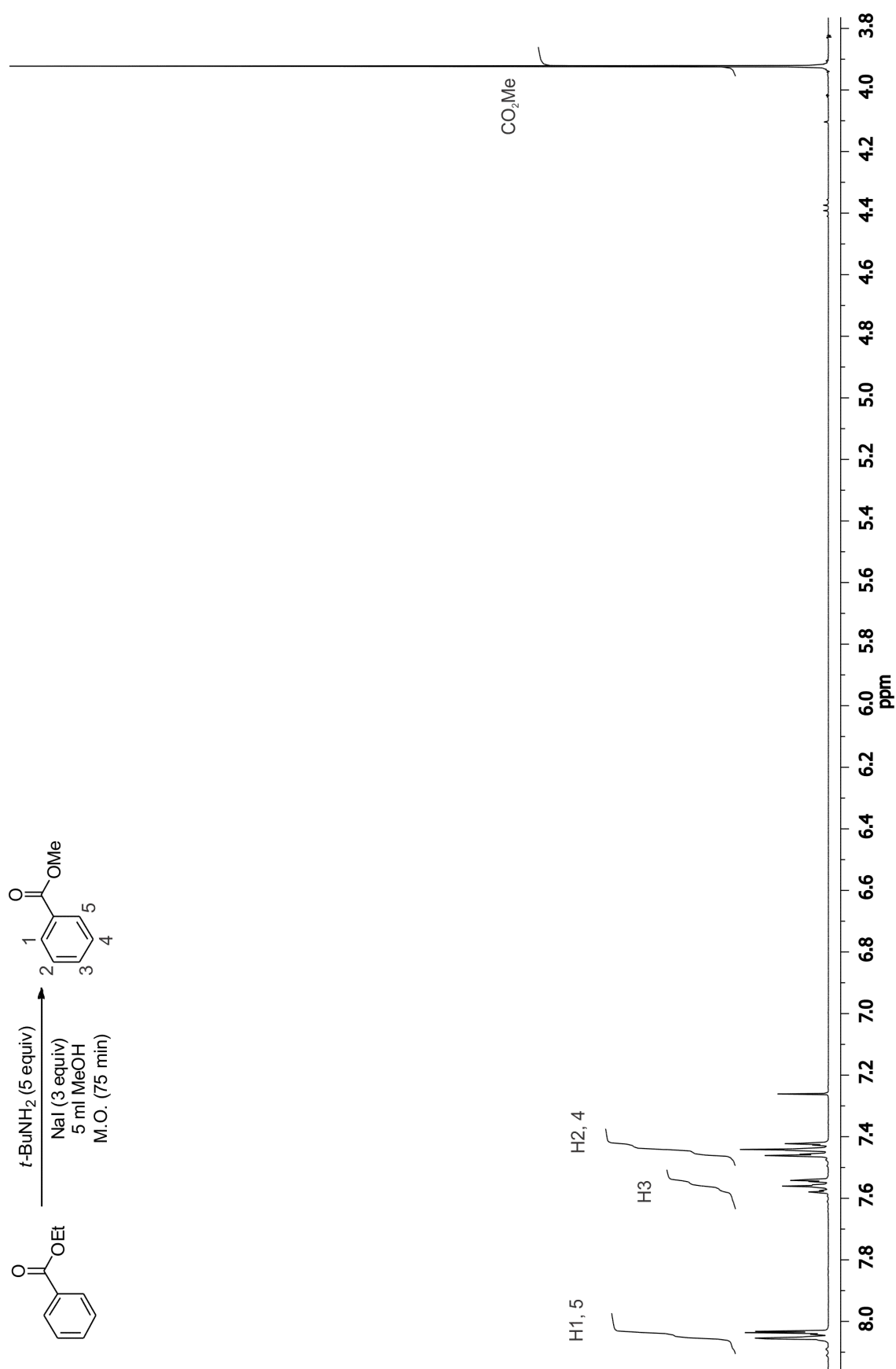


Figura 37. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58a** bajo las condiciones de la tabla 6, entrada 3 en CDCl_3 a 400 MHz.

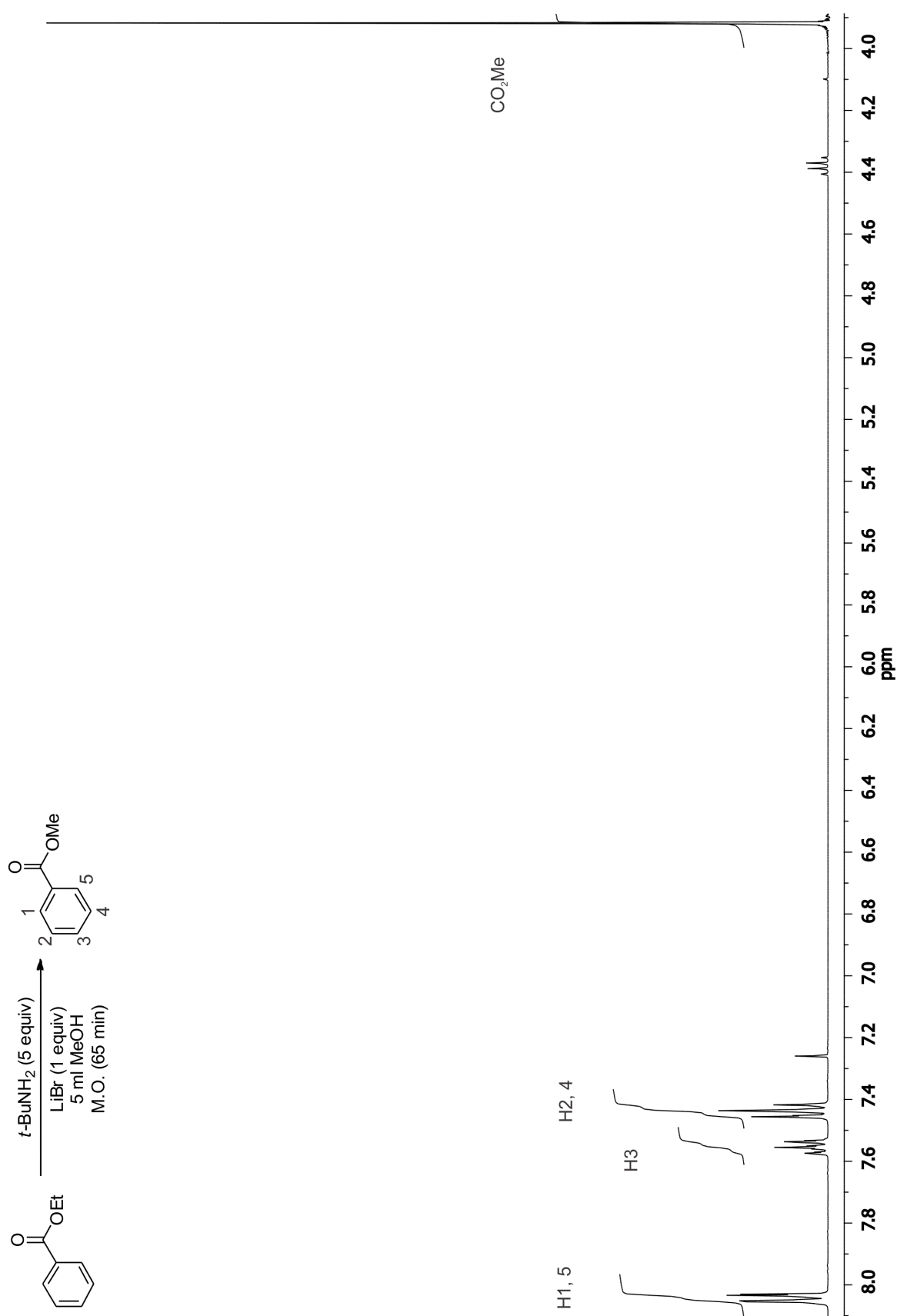


Figura 38. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58a** bajo las condiciones de la tabla 6, entrada 4 en CDCl_3 a 400 MHz.

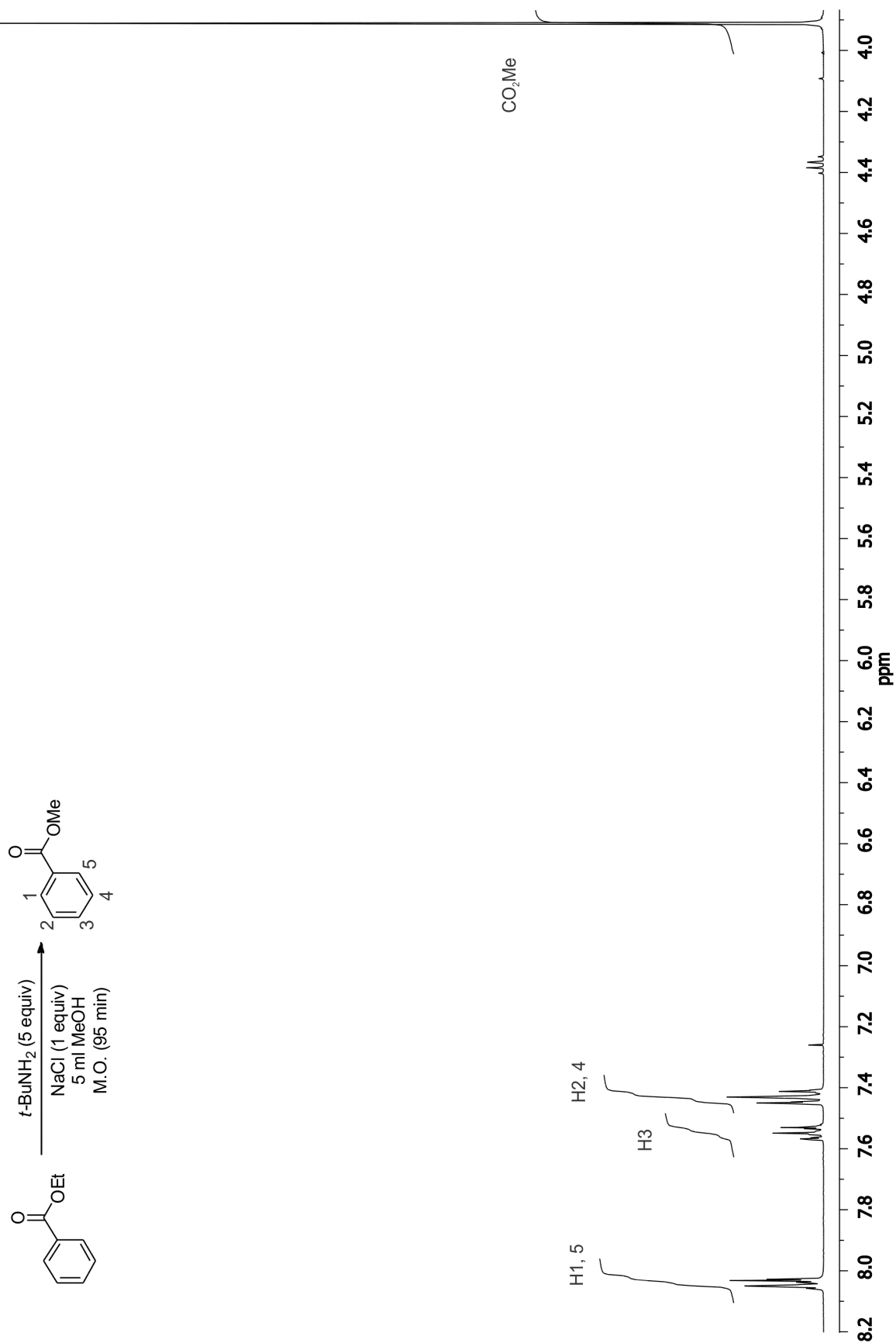


Figura 39. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58a** bajo las condiciones de la tabla 6, entrada 5 en CDCl_3 a 400 MHz.

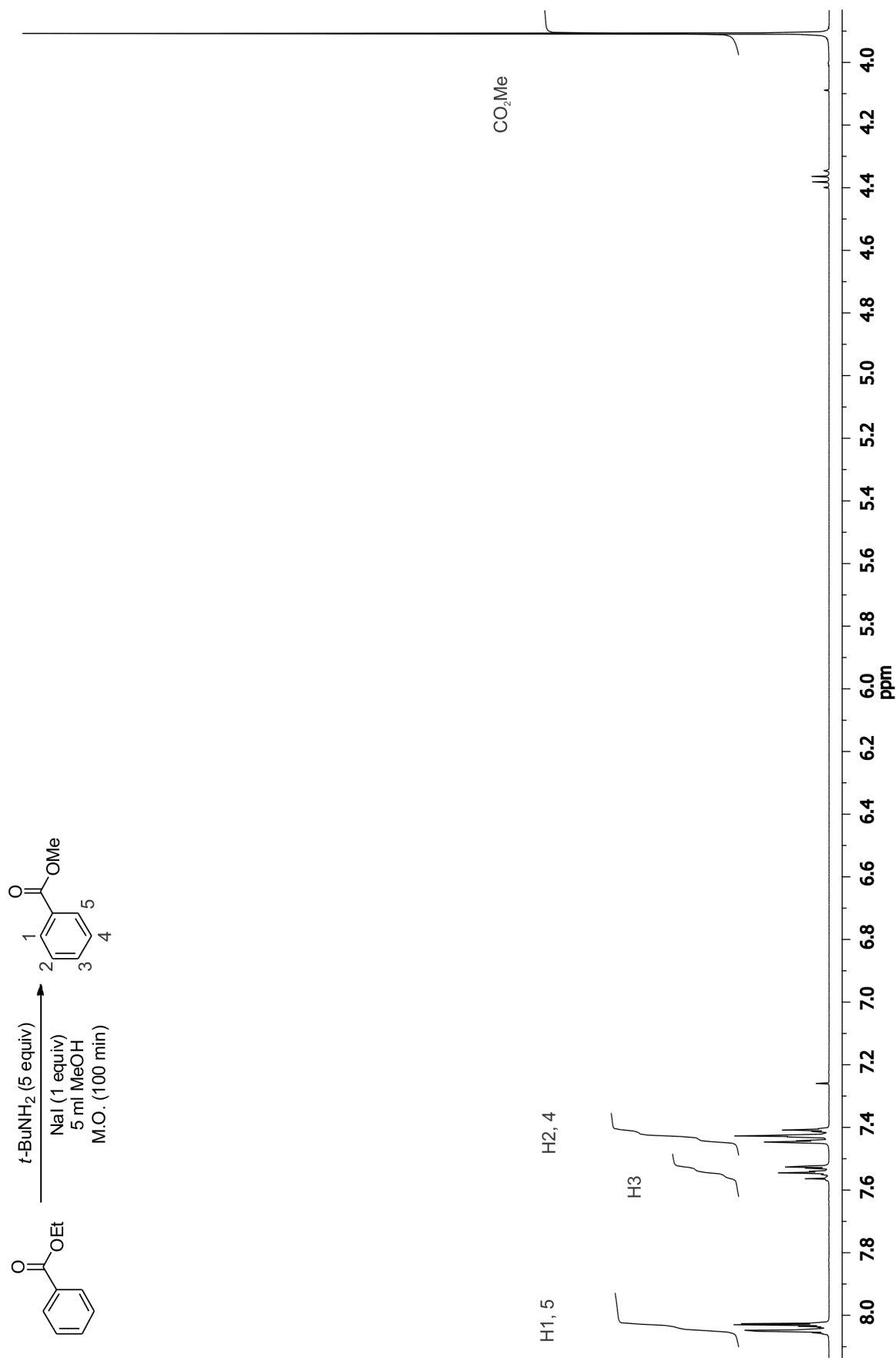


Figura 40. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58a** bajo las condiciones de la tabla 6, entrada 6 en CDCl_3 a 400 MHz.

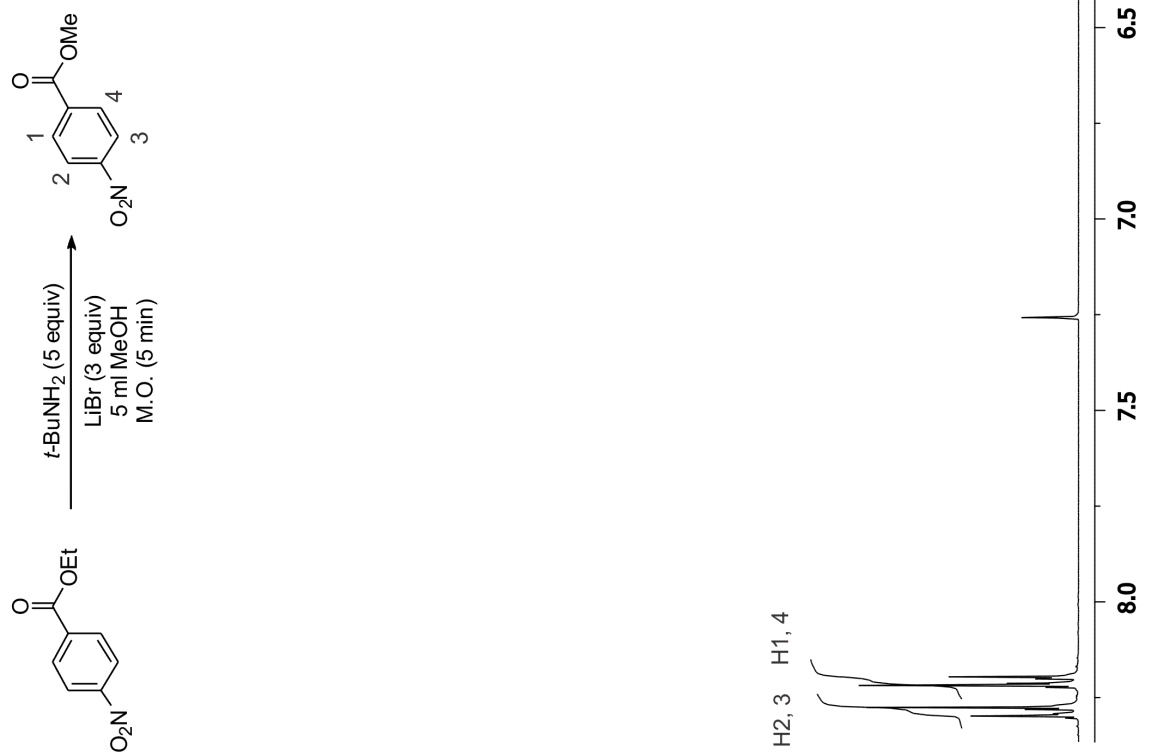


Figura 41. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58b** bajo las condiciones de la tabla 7, entrada 1 en CDCl_3 a 400 MHz.

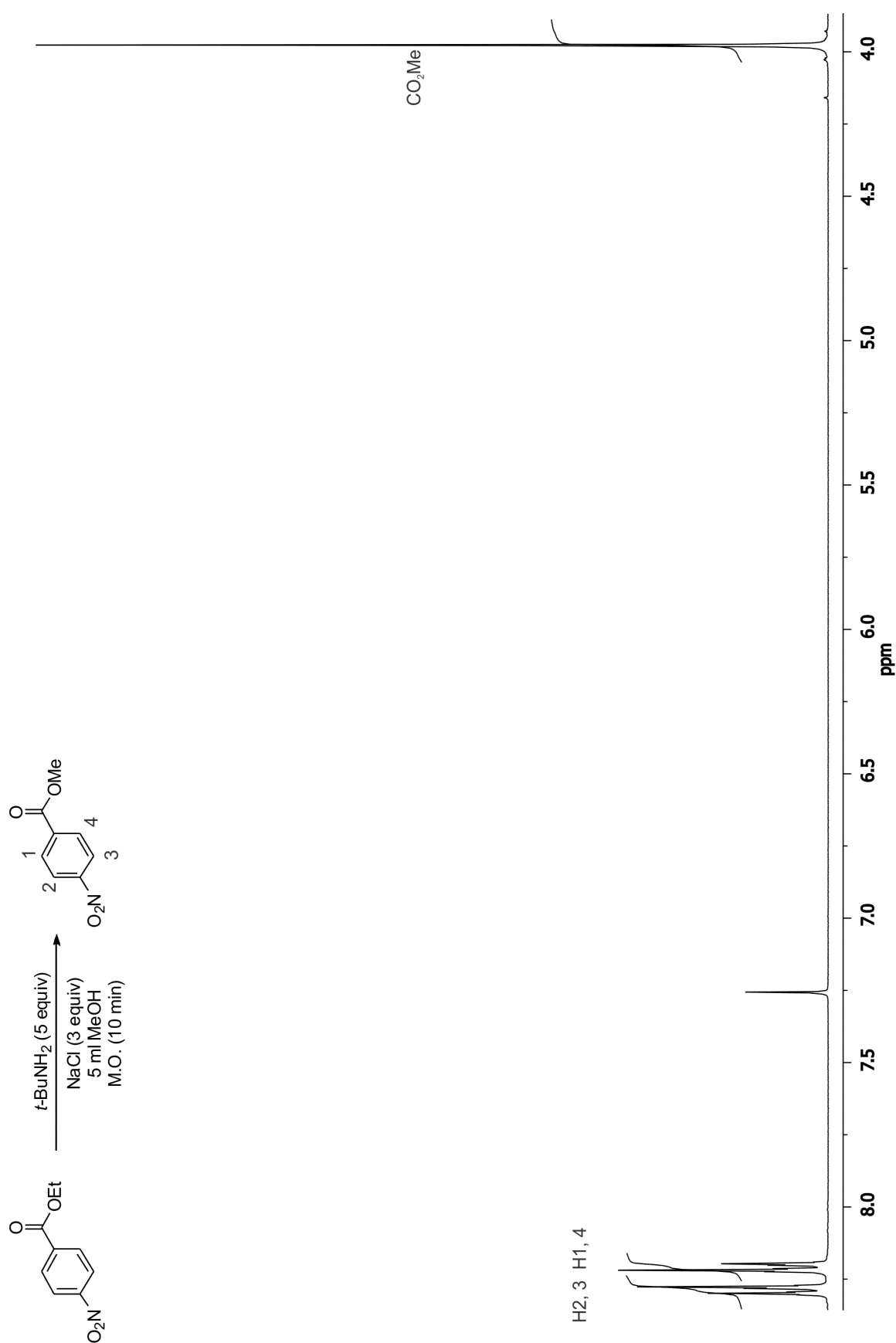


Figura 42. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58b** bajo las condiciones de la tabla 7, entrada 2 en CDCl_3 a 400 MHz.

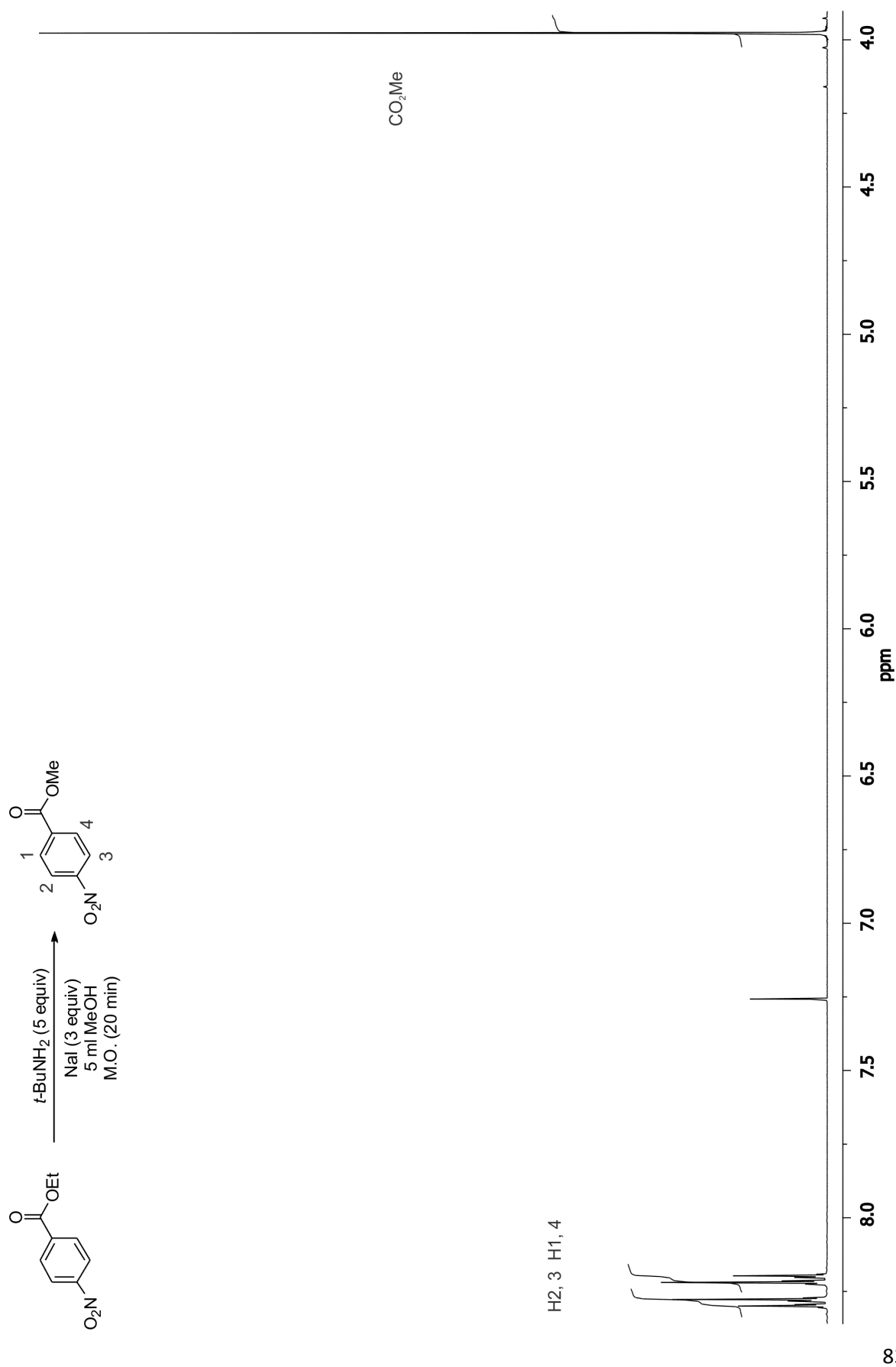


Figura 43. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58b** bajo las condiciones de la tabla 7, entrada 3 en CDCl_3 a 400 MHz.

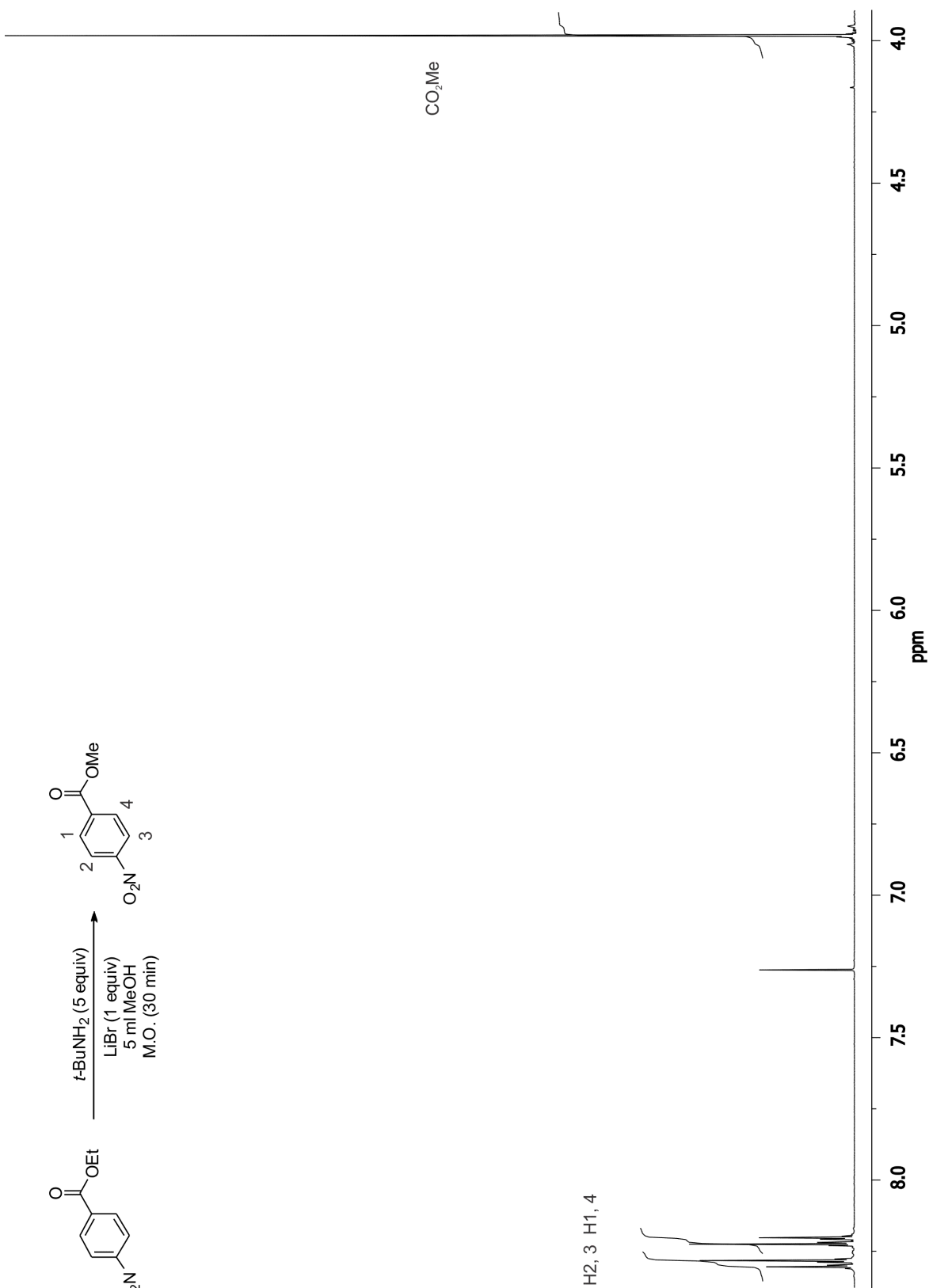


Figura 44. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58b** bajo las condiciones de la tabla 7, entrada 4 en CDCl_3 a 400 MHz.

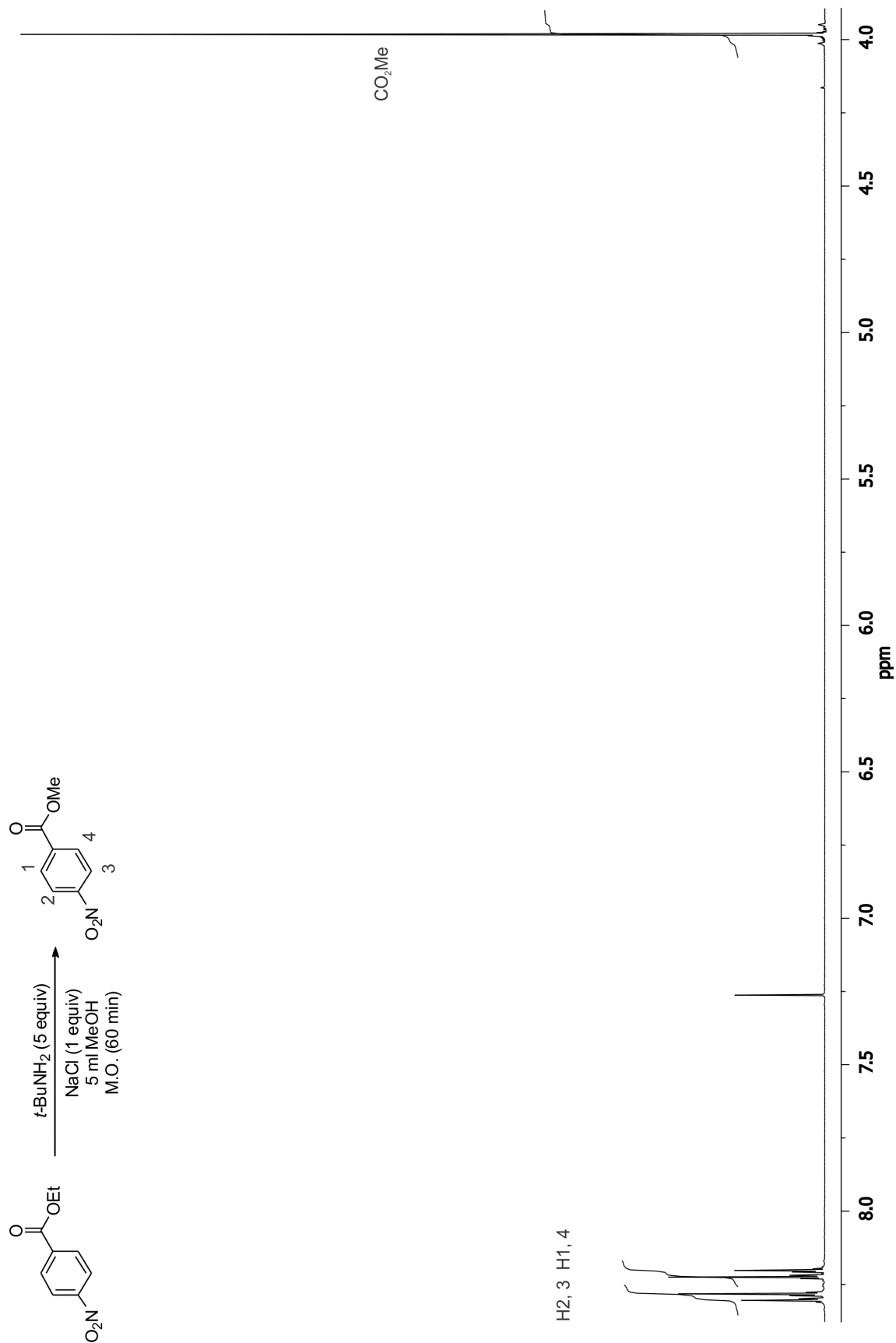


Figura 45. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58b** bajo las condiciones de la tabla 7, entrada 5 en CDCl_3 a 400 MHz.

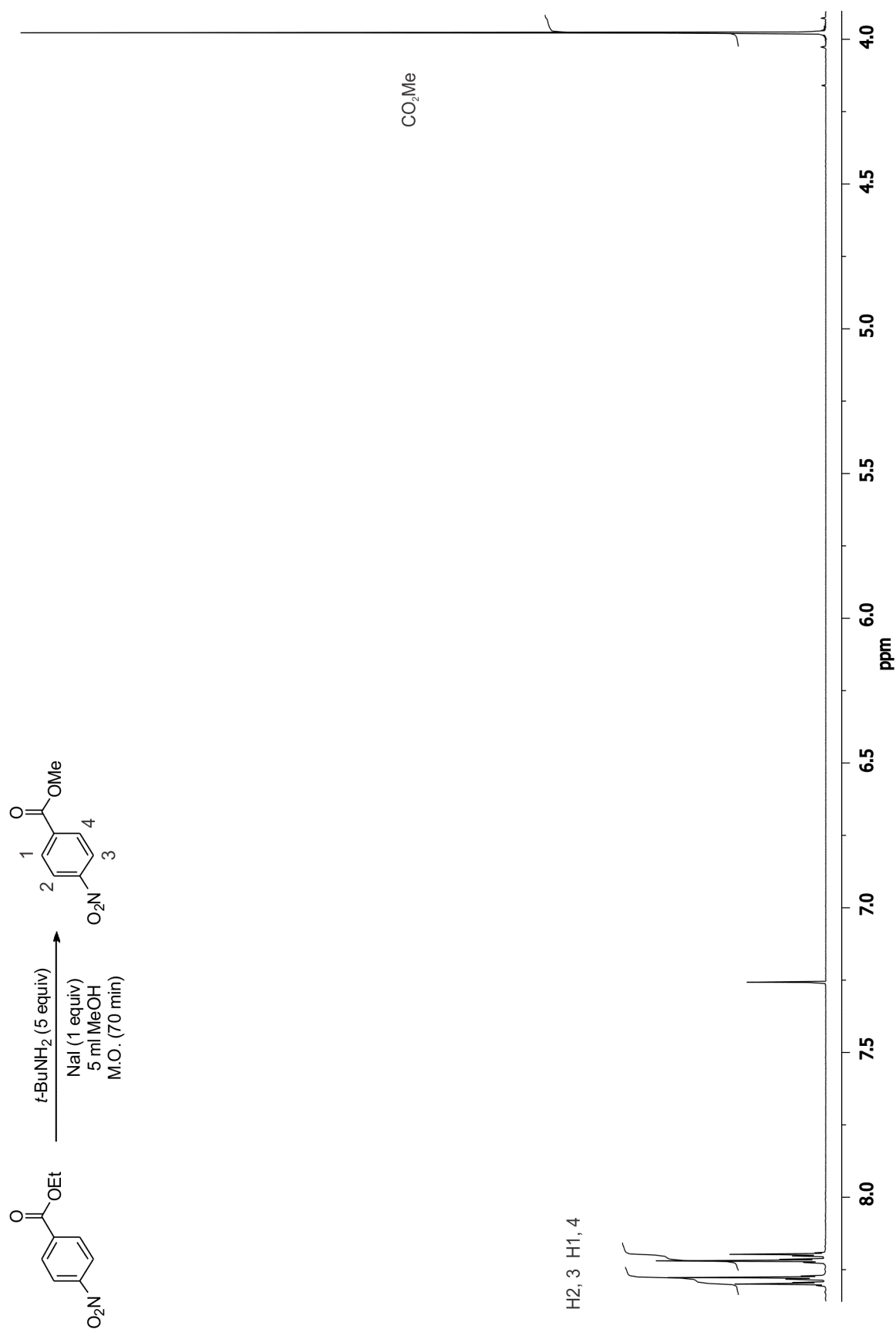


Figura 46. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **58b** bajo las condiciones de la tabla 7, entrada 6 en CDCl_3 a 400 MHz.

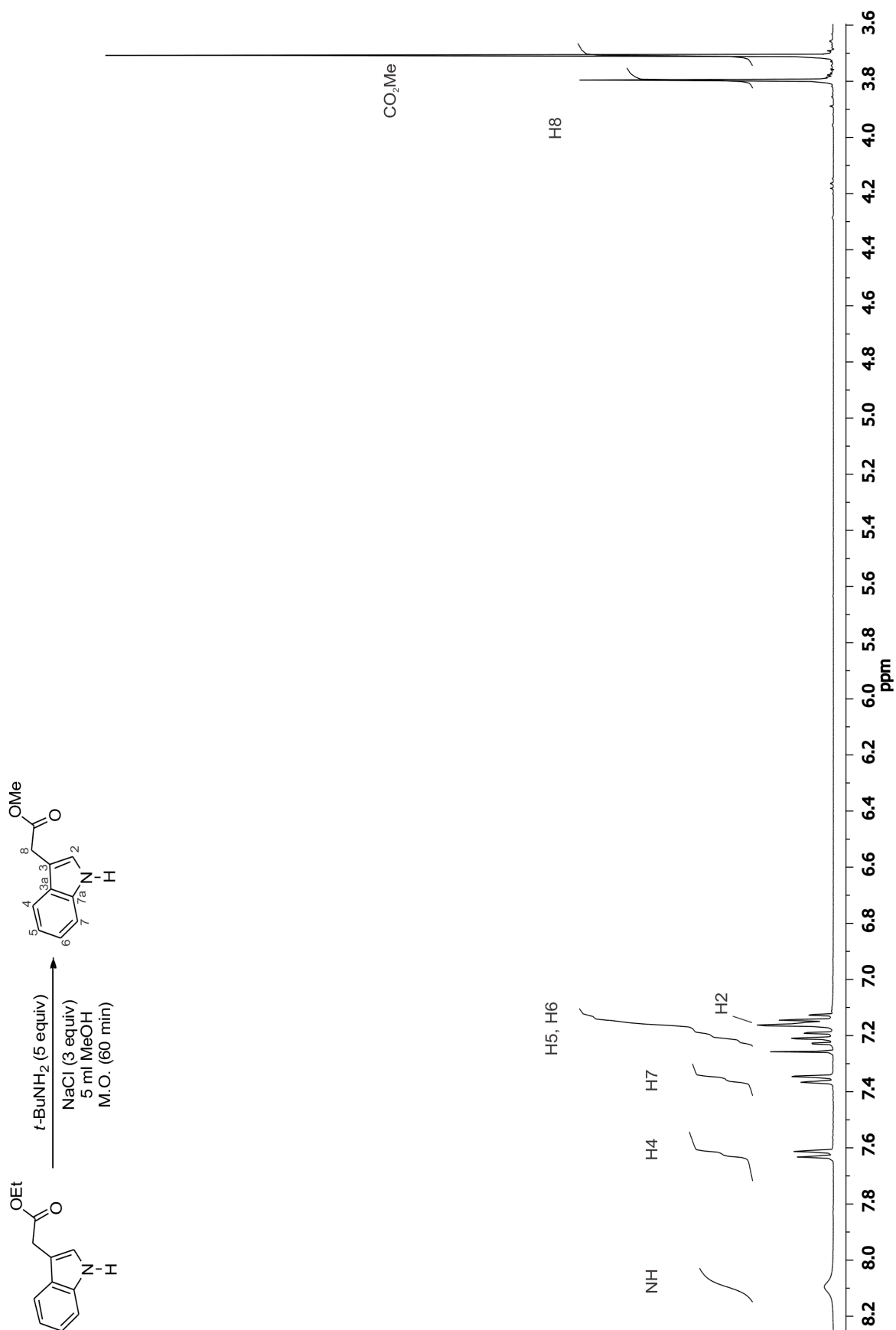


Figura 47. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **60** bajo las condiciones de la tabla 8, entrada 2 en CDCl₃ a 400 MHz.

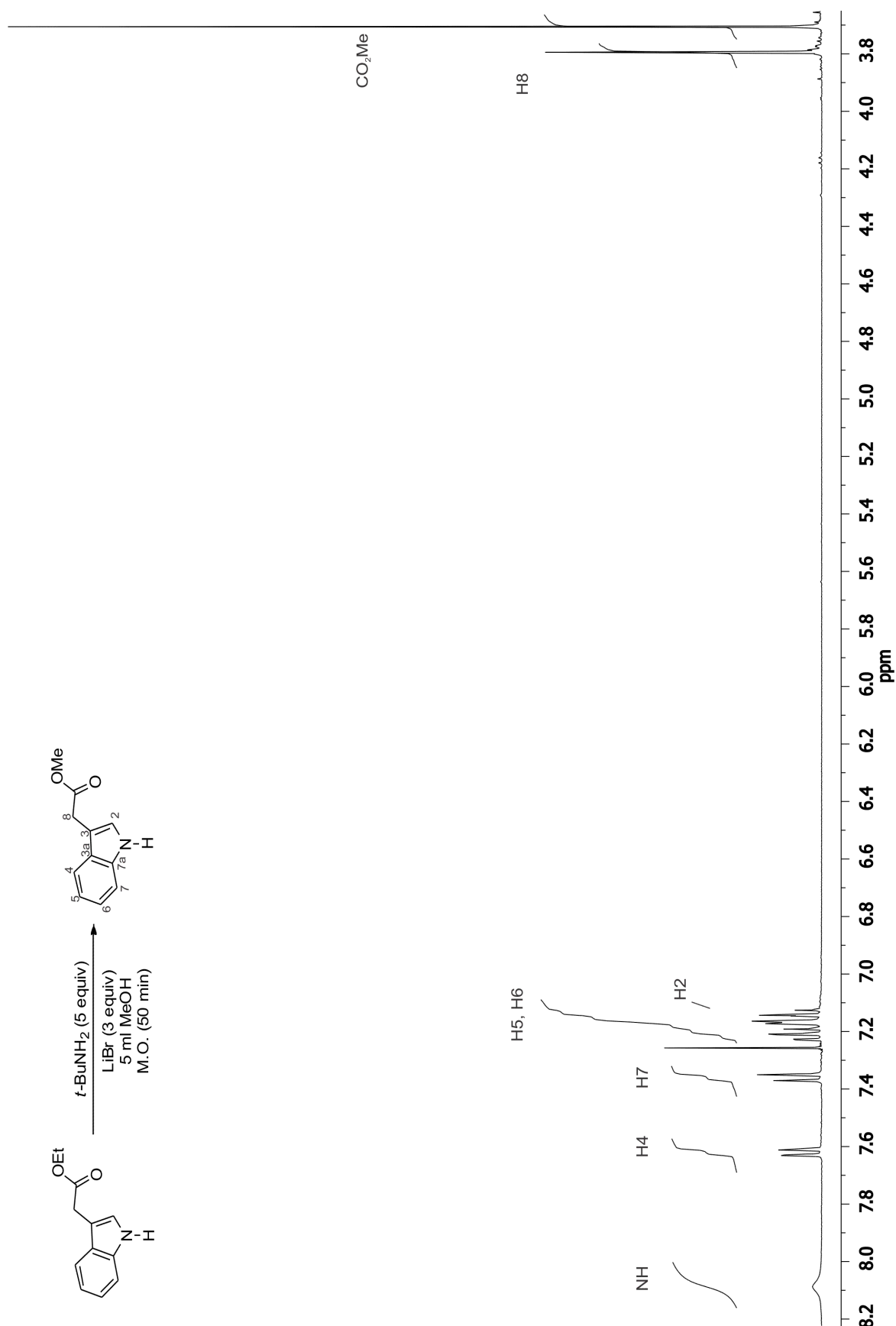


Figura 48. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **60** bajo las condiciones de la tabla 8, entrada 1 en CDCl_3 a 400 MHz.

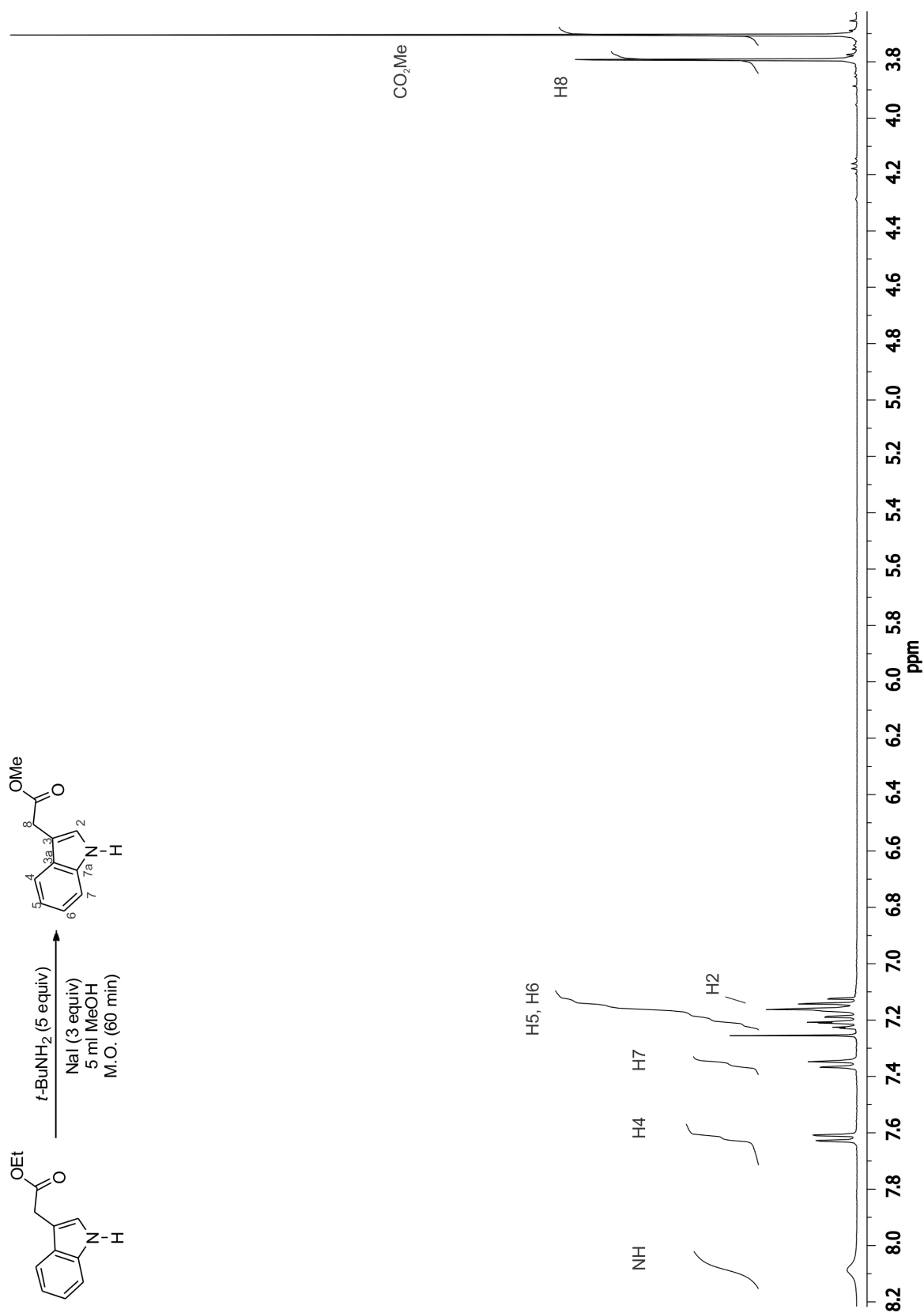


Figura 49. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **60** bajo las condiciones de la tabla 8, entrada 3 en CDCl_3 a 400 MHz.

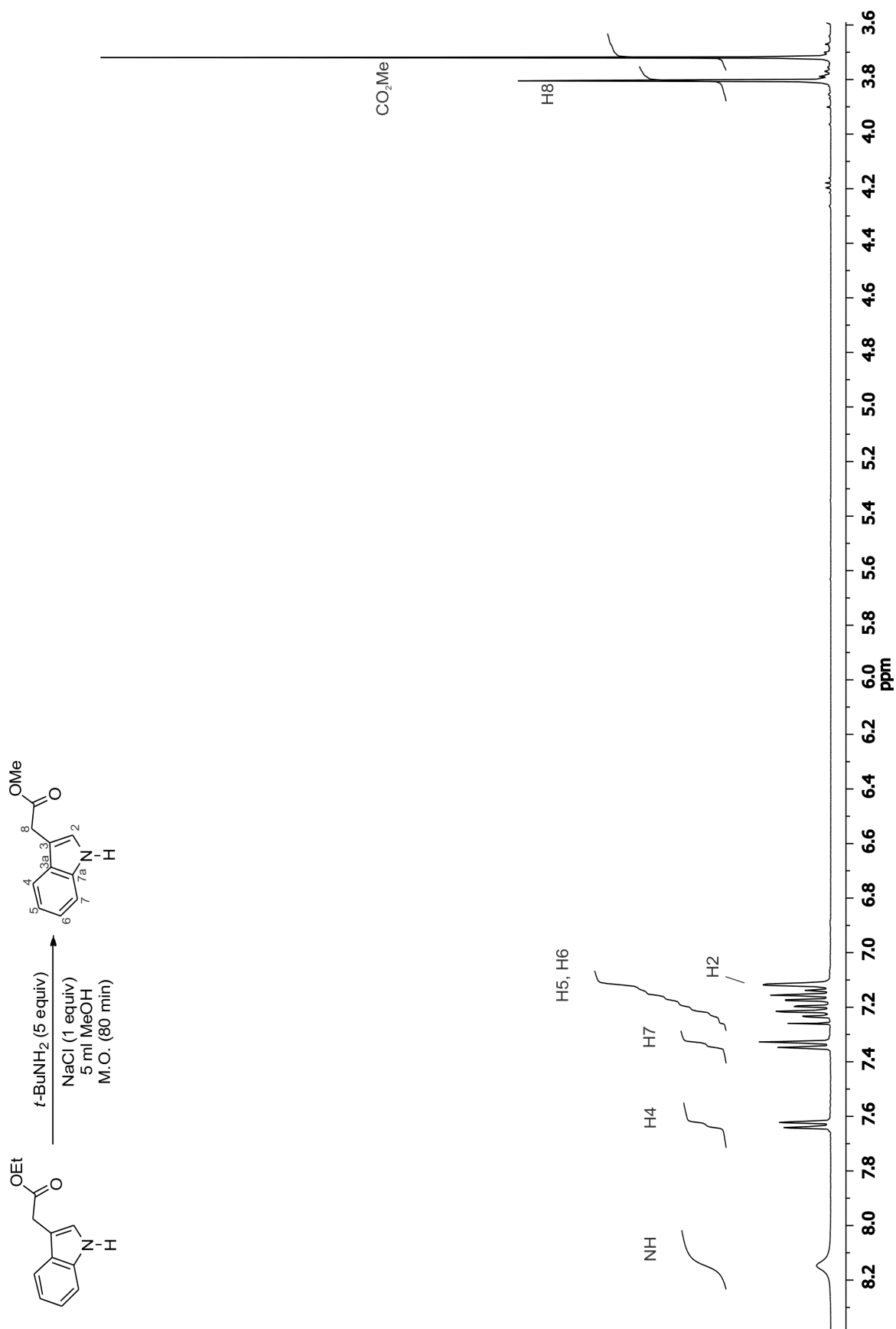


Figura 50. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **60** bajo las condiciones de la tabla 8, entrada 5 en CDCl₃ a 400 MHz.

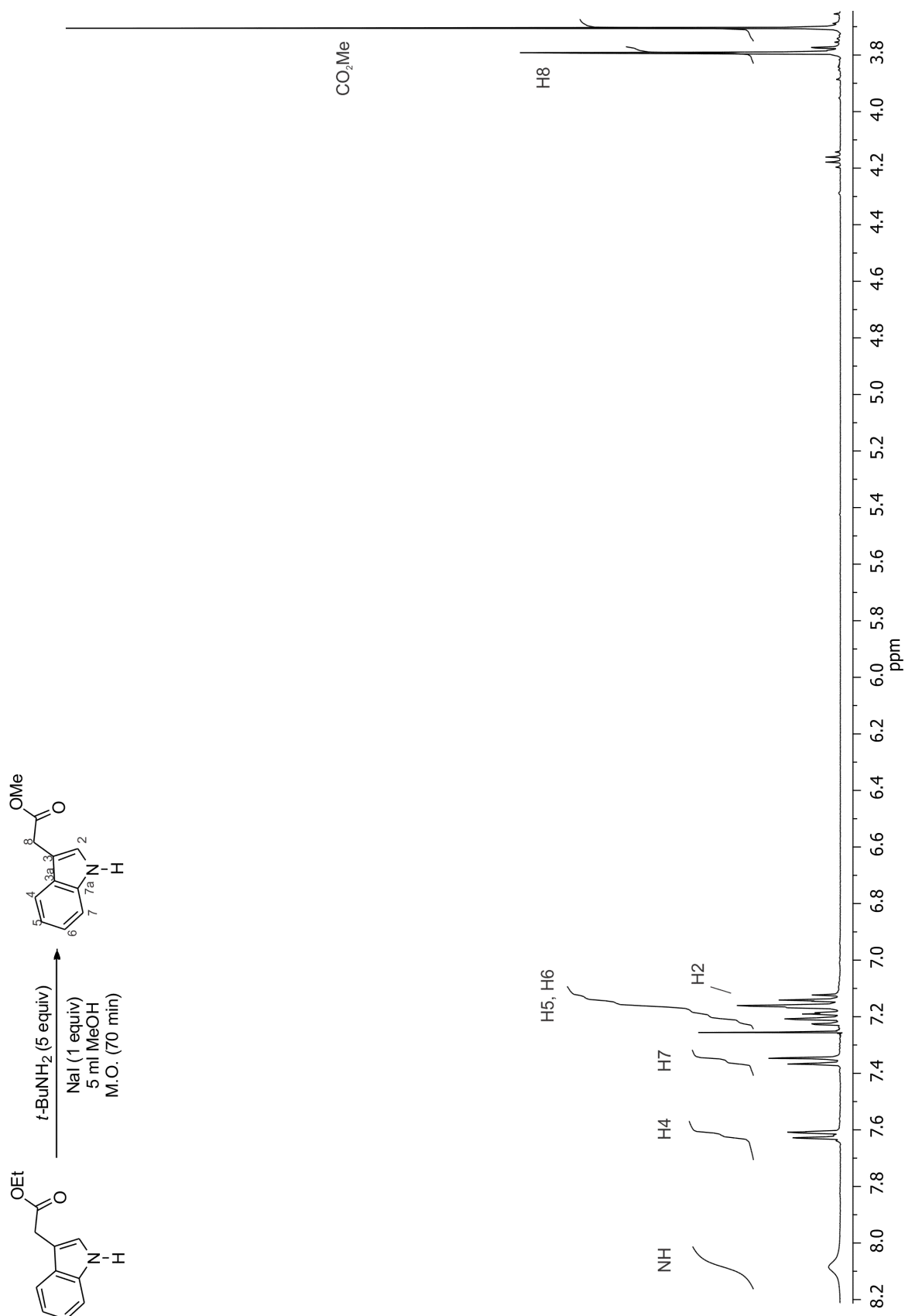


Figura 51. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **60** bajo las condiciones de la tabla 8, entrada 6 en CDCl₃ a 400 MHz.

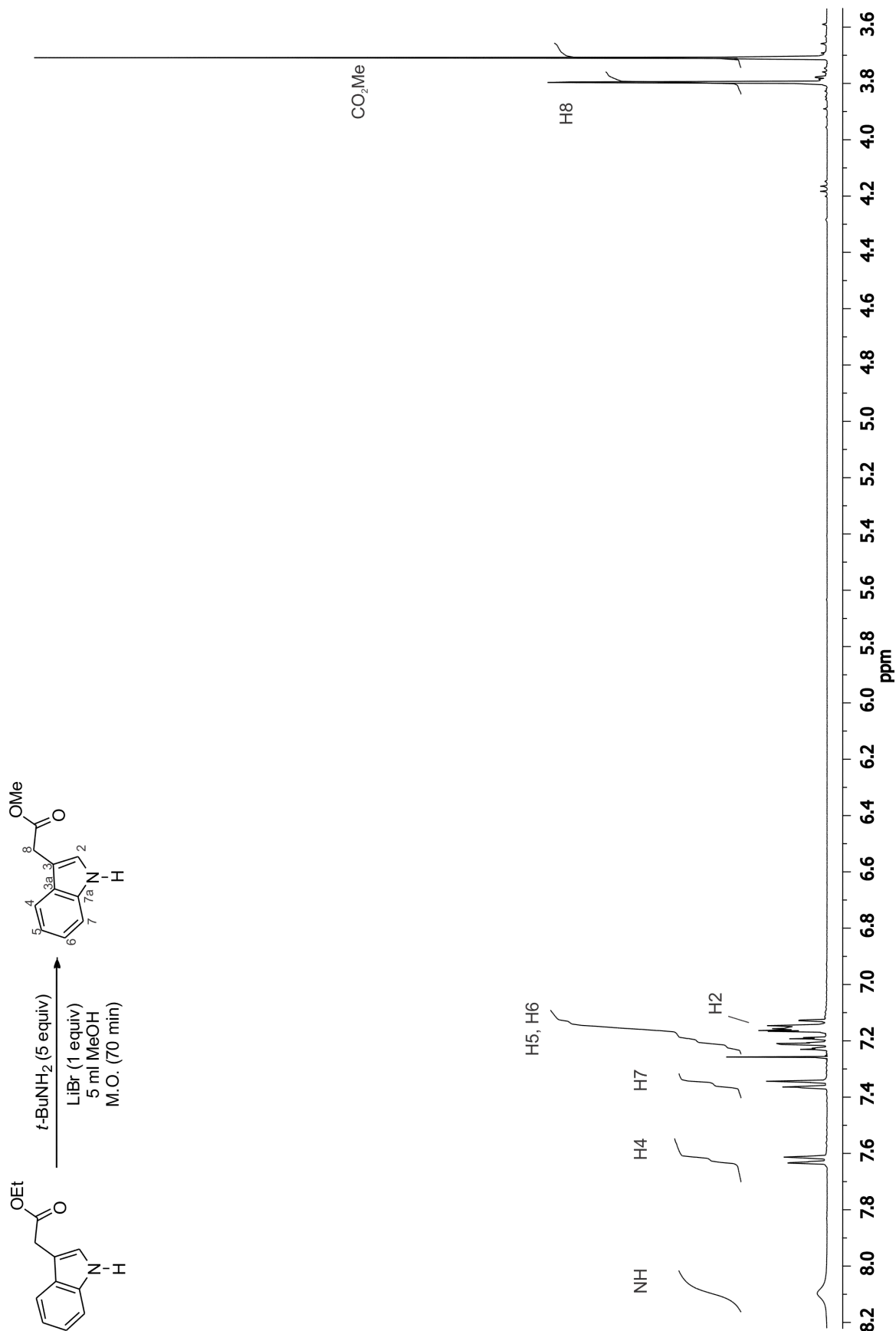


Figura 52. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **60** bajo las condiciones de la tabla 8, entrada 4 en CDCl_3 a 400 MHz.

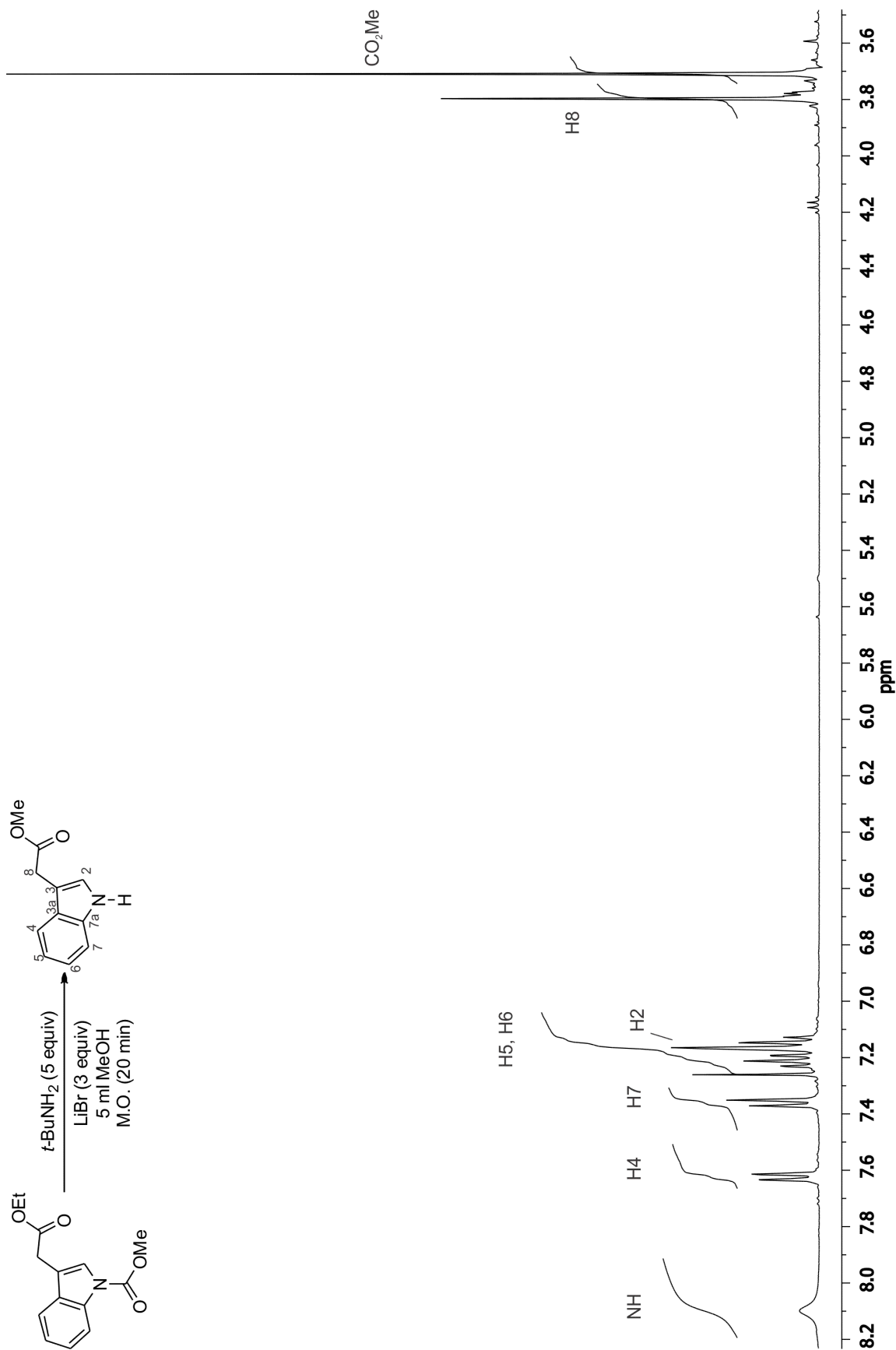


Figura 53. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **62** bajo las condiciones de la tabla 9, entrada 1 en CDCl_3 a 400 MHz.

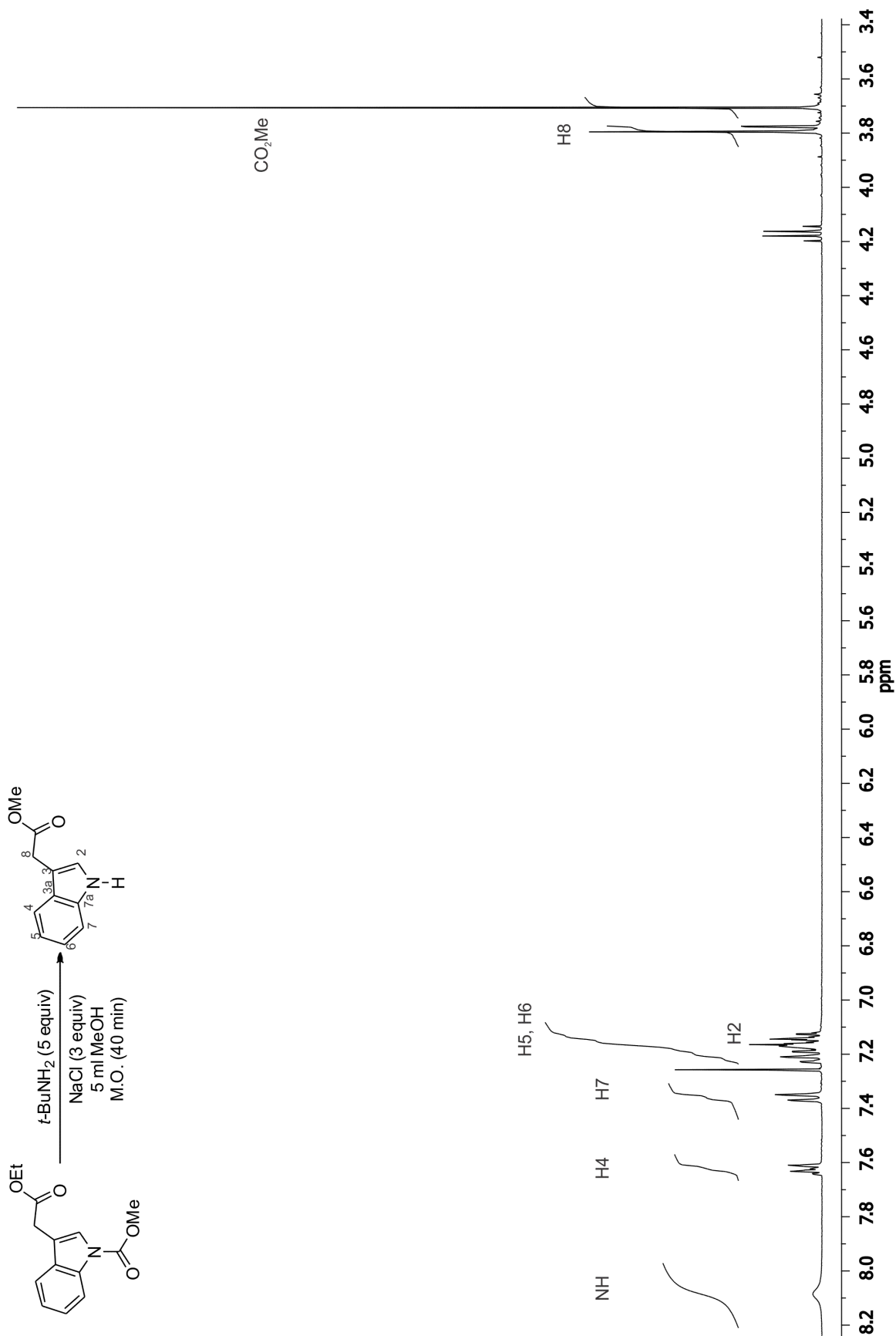


Figura 54. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **62** bajo las condiciones de la tabla 9, entrada 2 en CDCl_3 a 400 MHz.

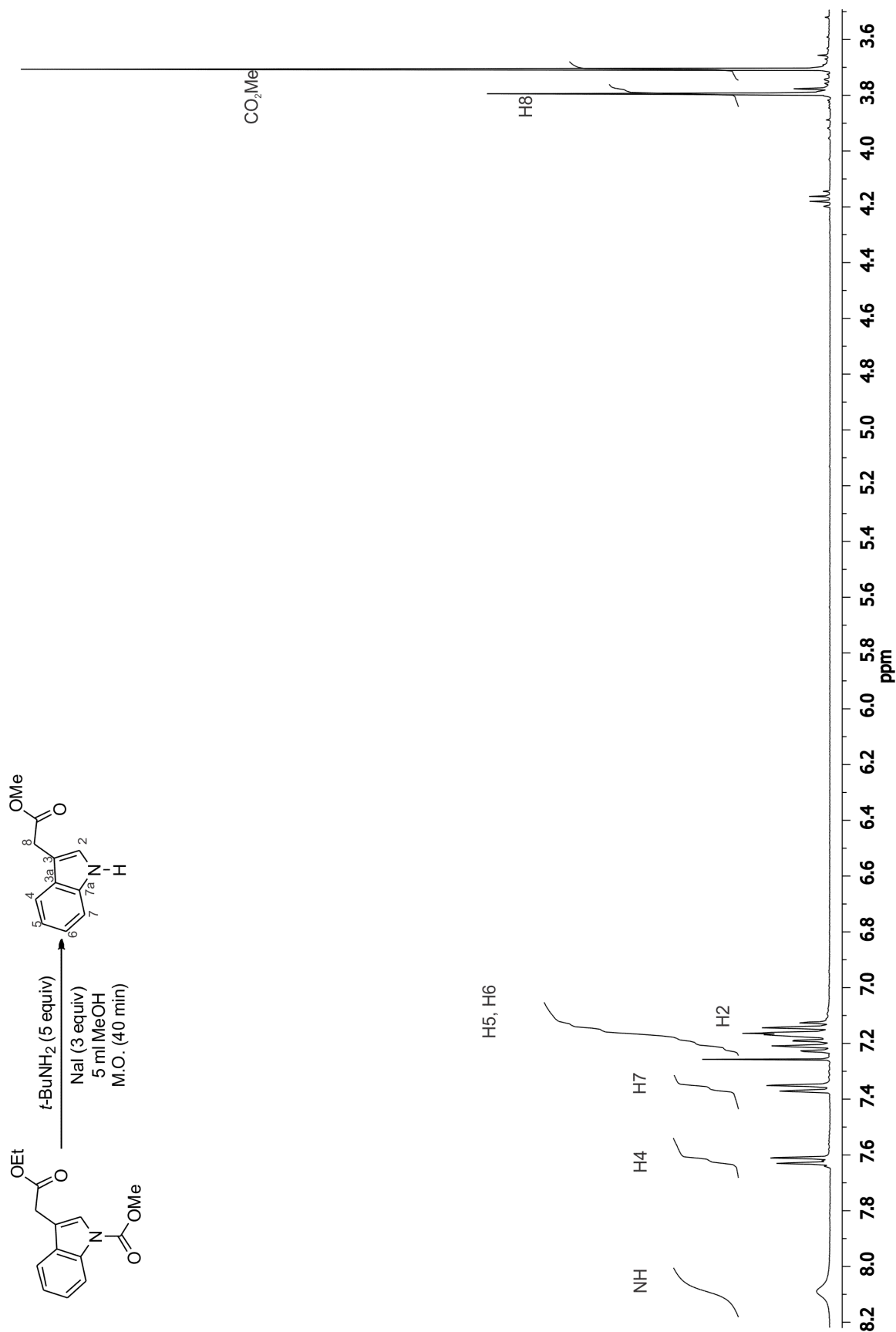


Figura 55. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de **62** bajo las condiciones de la tabla 9, entrada 3 en CDCl_3 a 400 MHz.

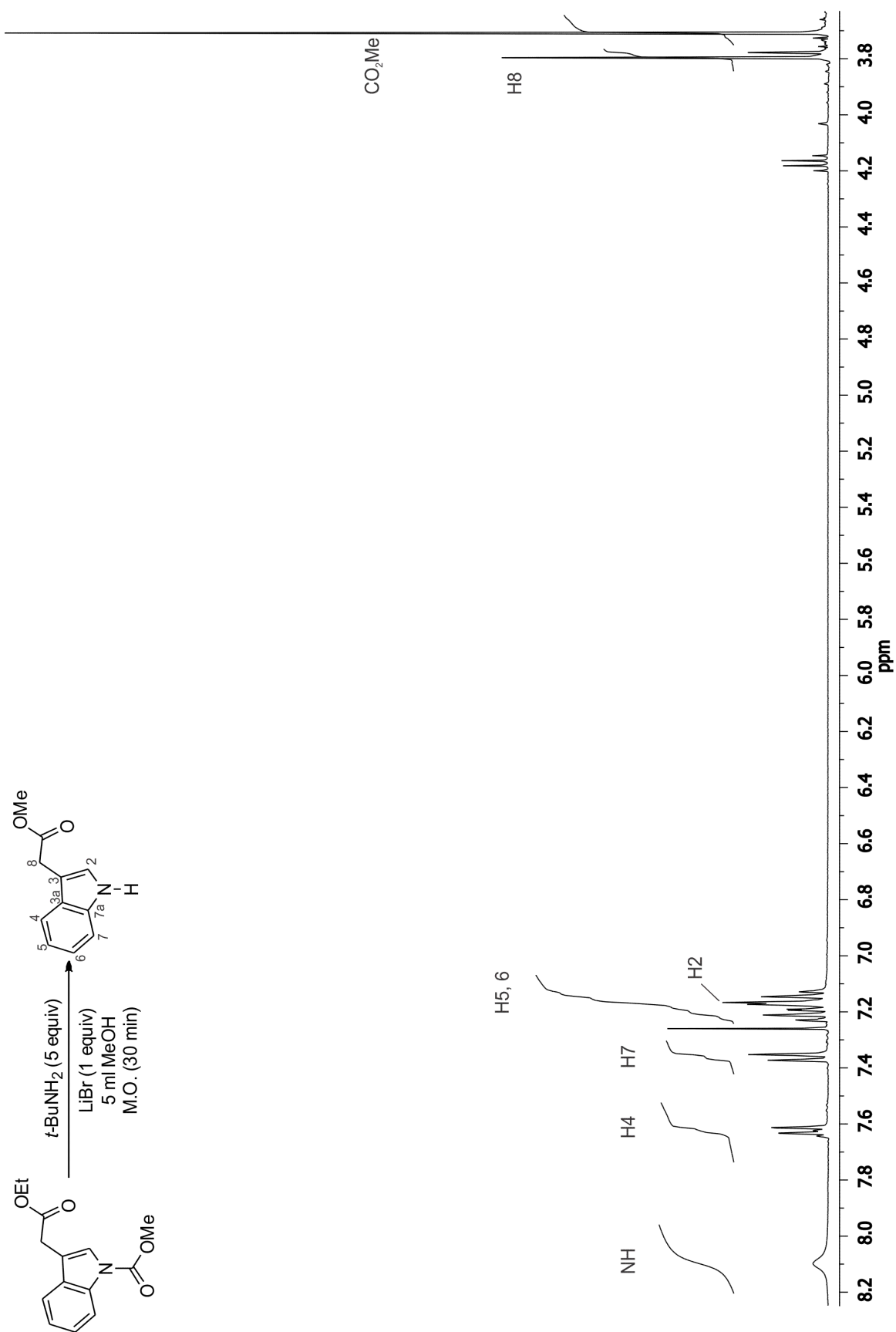


Figura 56. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **62** bajo las condiciones de la tabla 9, entrada 4 en CDCl₃ a 400 MHz.

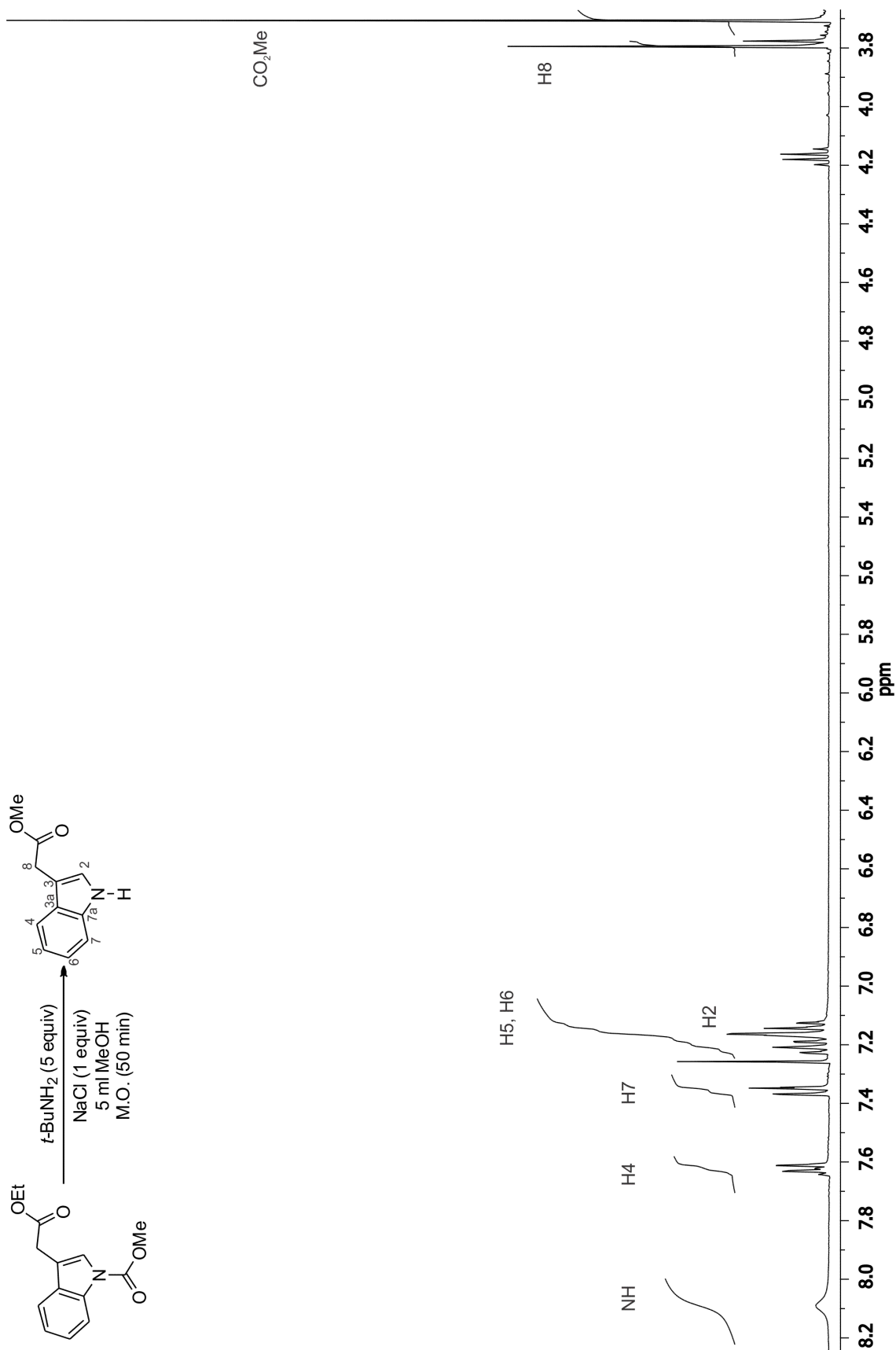


Figura 57. Espectro de RMN de ¹H del crudo de reacción de transesterificación de **62** bajo las condiciones de la tabla 9, entrada 5 en CDCl₃ a 400 MHz.

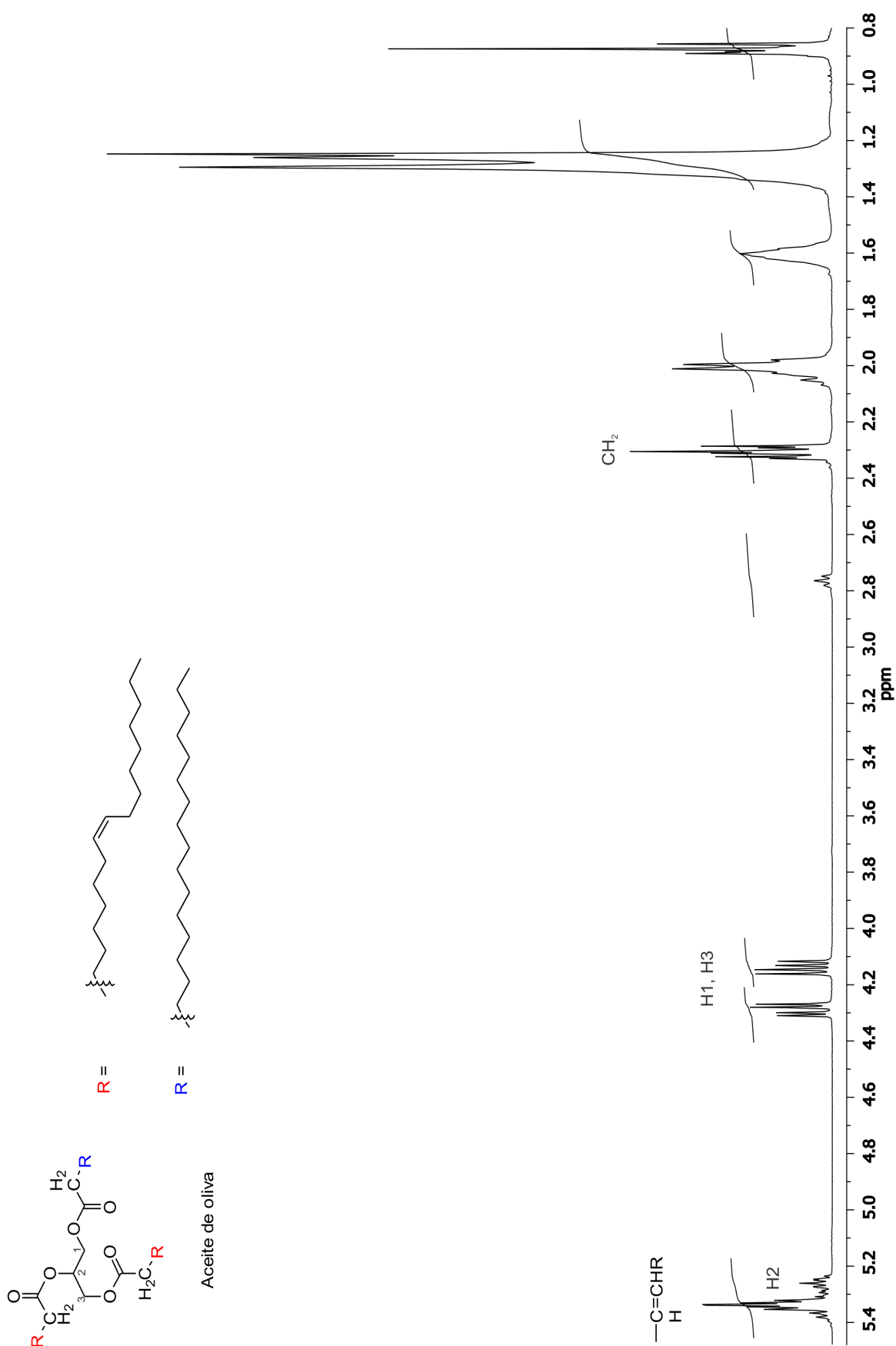


Figura 58. Espectro de RMN de ^1H de aceite de oliva en CDCl_3 a 400 MHz.

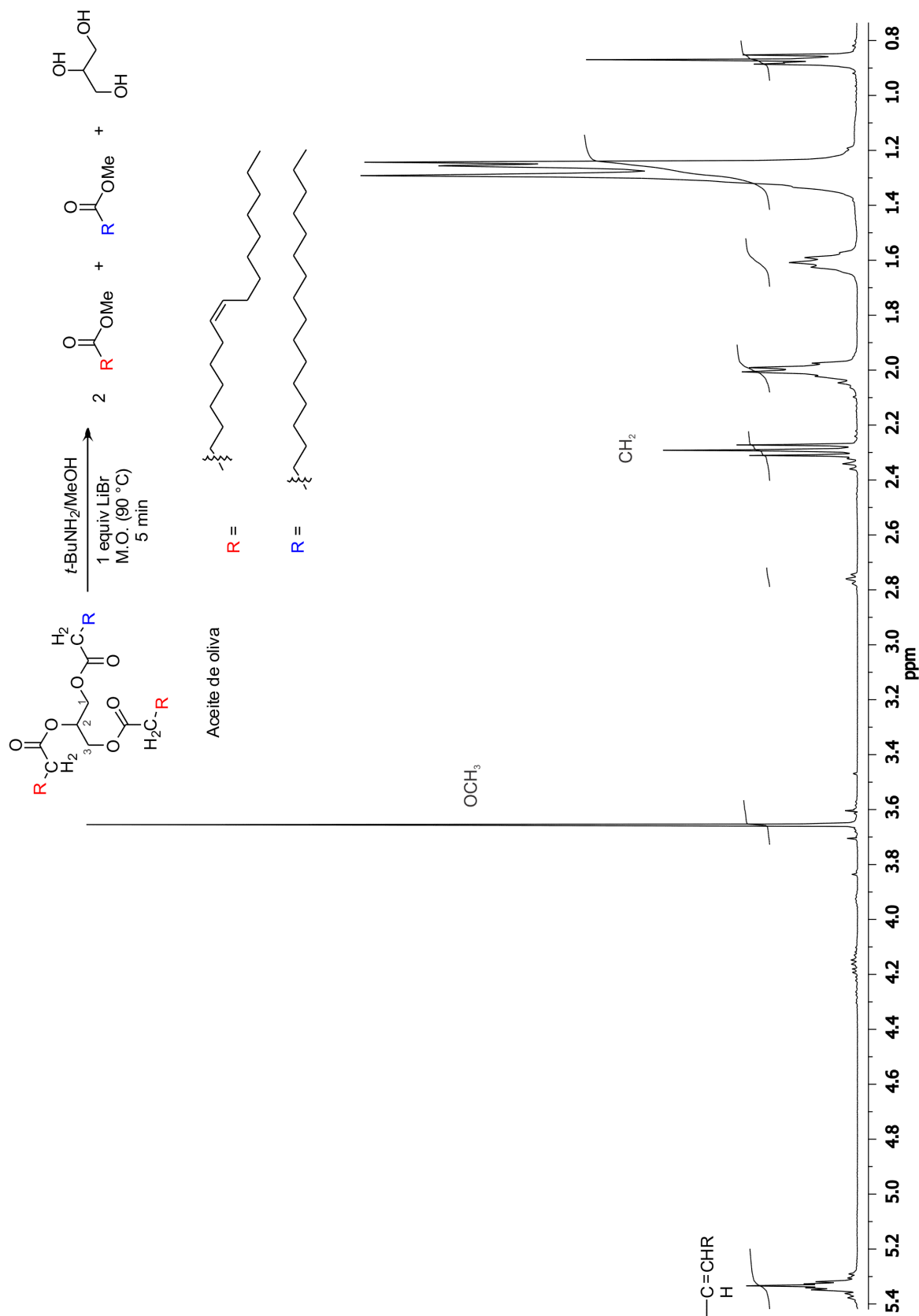


Figura 59. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de transesterificación de aceite de oliva bajo las condiciones de 5 equivalentes de $t\text{-BuNH}_2$, MeOH y 1 equivalente de LiBr en CDCl_3 a 400 MHz.

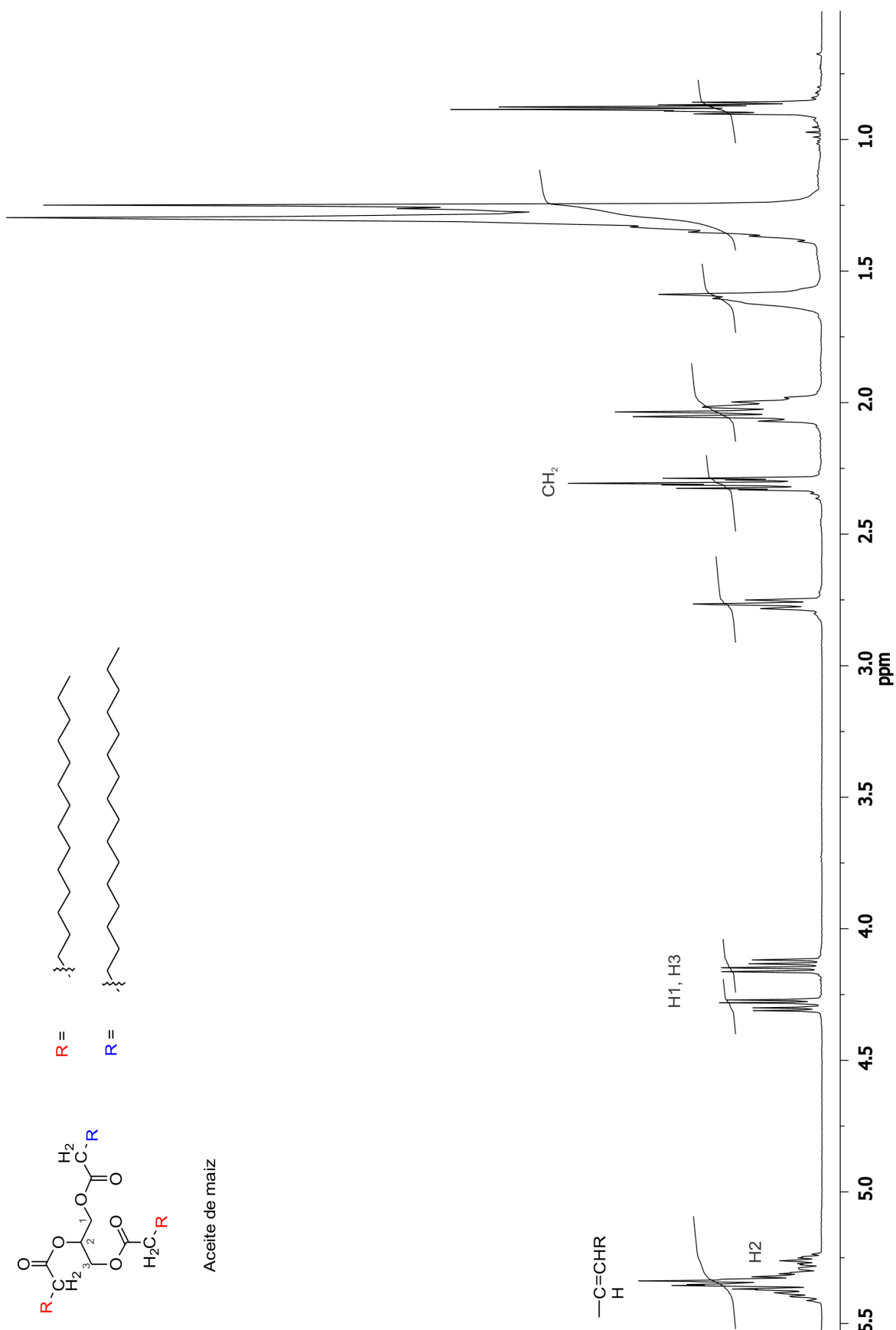


Figura 60. Espectro de RMN de ^1H de aceite de maíz en CDCl_3 a 400 MHz.

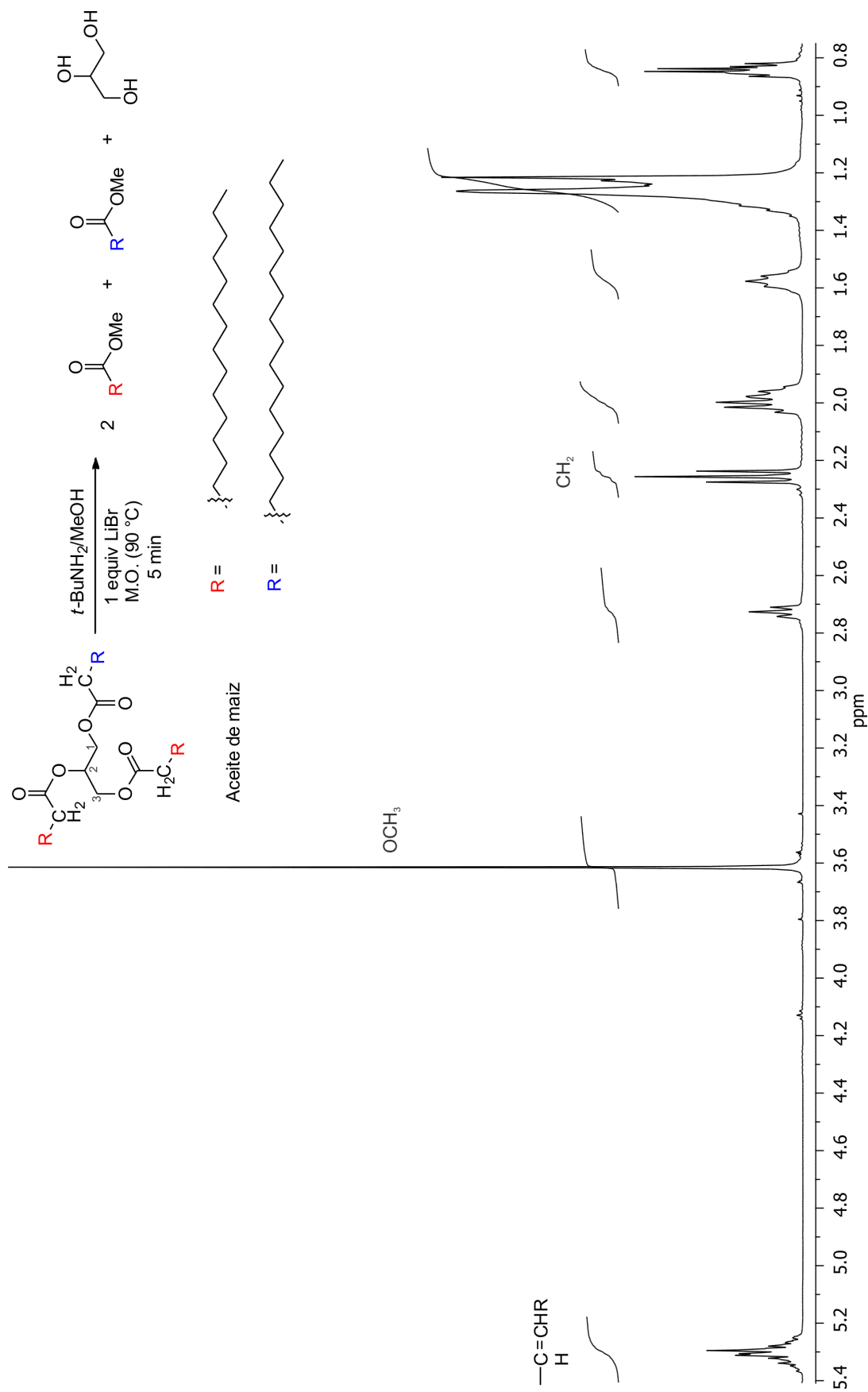


Figura 61. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de transesterificación de aceite de maiz bajo las condiciones de 5 equiv de $t\text{-BuNH}_2$, 5 ml de MeOH y 1 equiv de LiBr en CDCl_3 a 400 MHz.

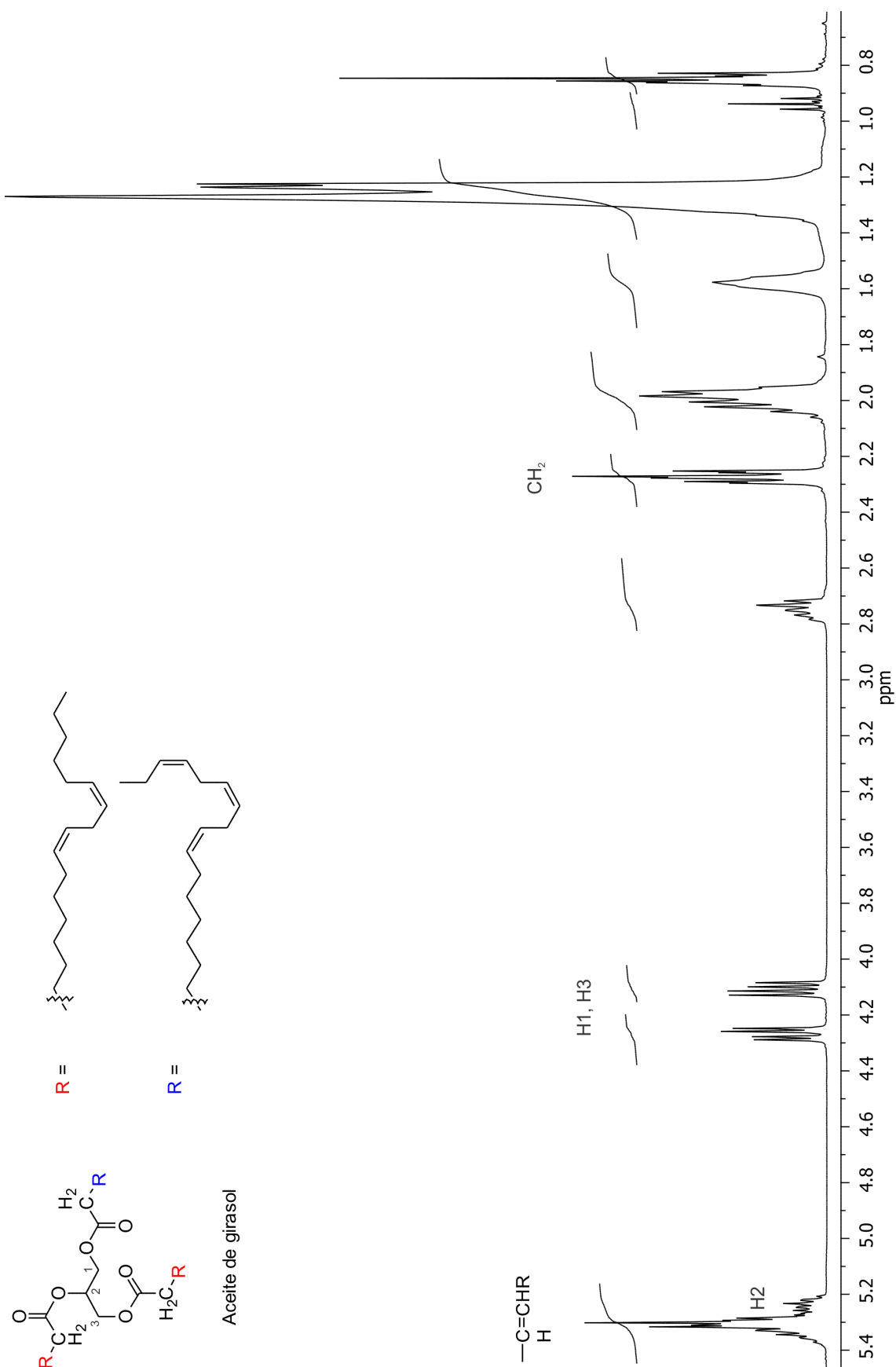


Figura 62. Espectro de RMN de ^1H de aceite de girasol en CDCl_3 a 400 MHz.

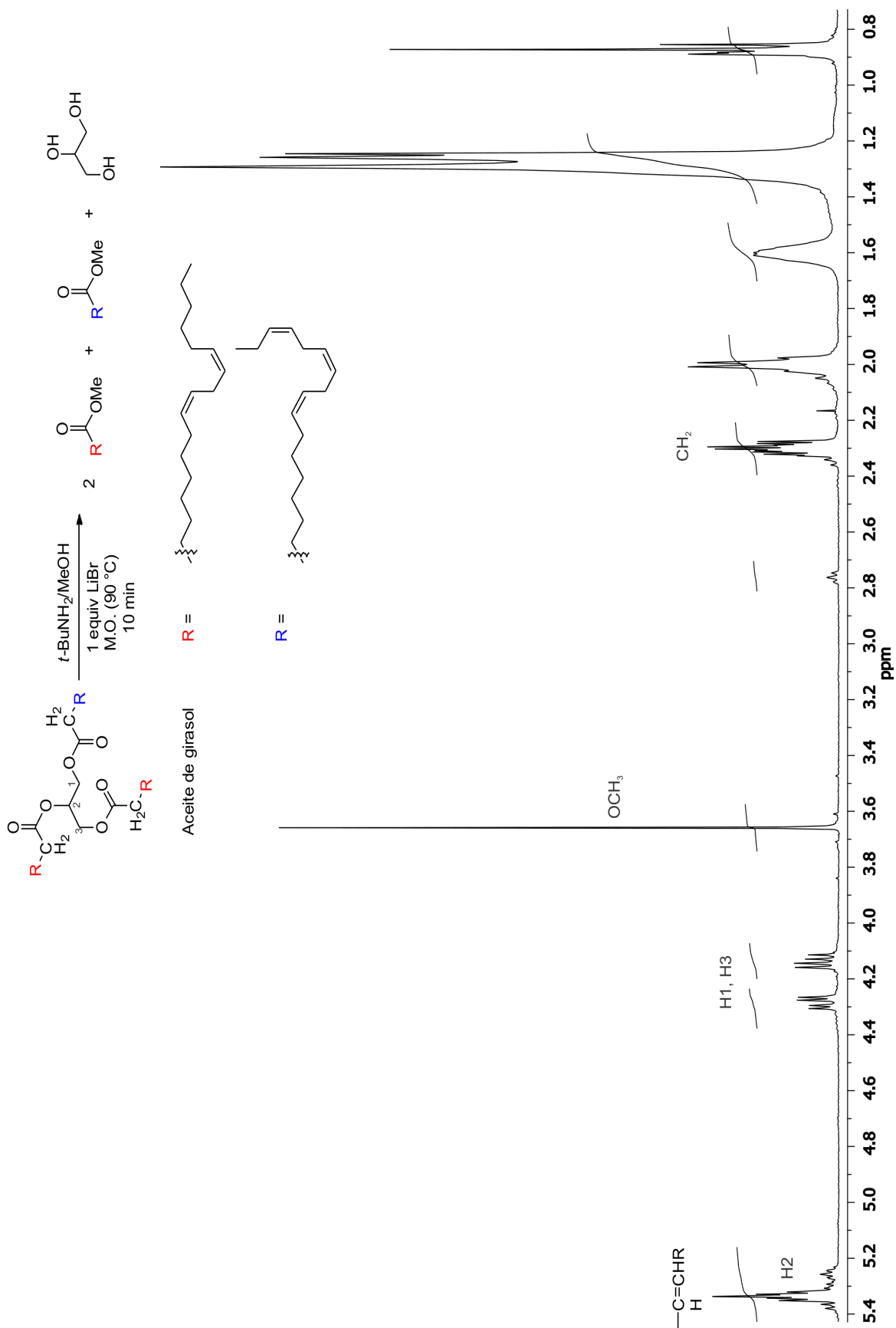


Figura 63. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de aceite de girasol bajo las condiciones de la tabla 11, entrada 1 en CDCl_3 a 400 MHz.

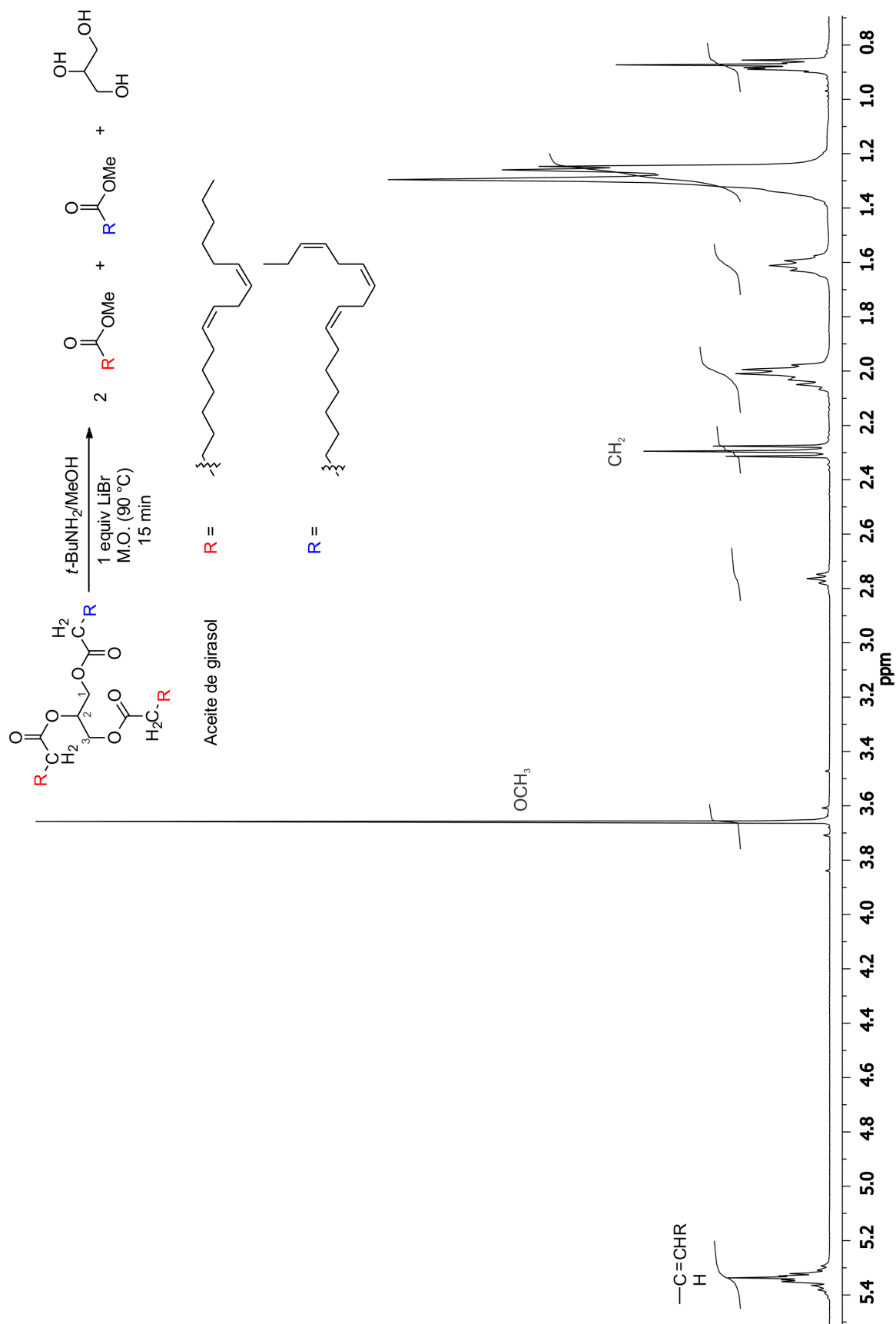


Figura 64. Espectro de RMN de ¹H de la reacción de transesterificación de aceite de girasol bajo las condiciones de la tabla 11, entrada 2., en CDCl₃ a 400 MHz.

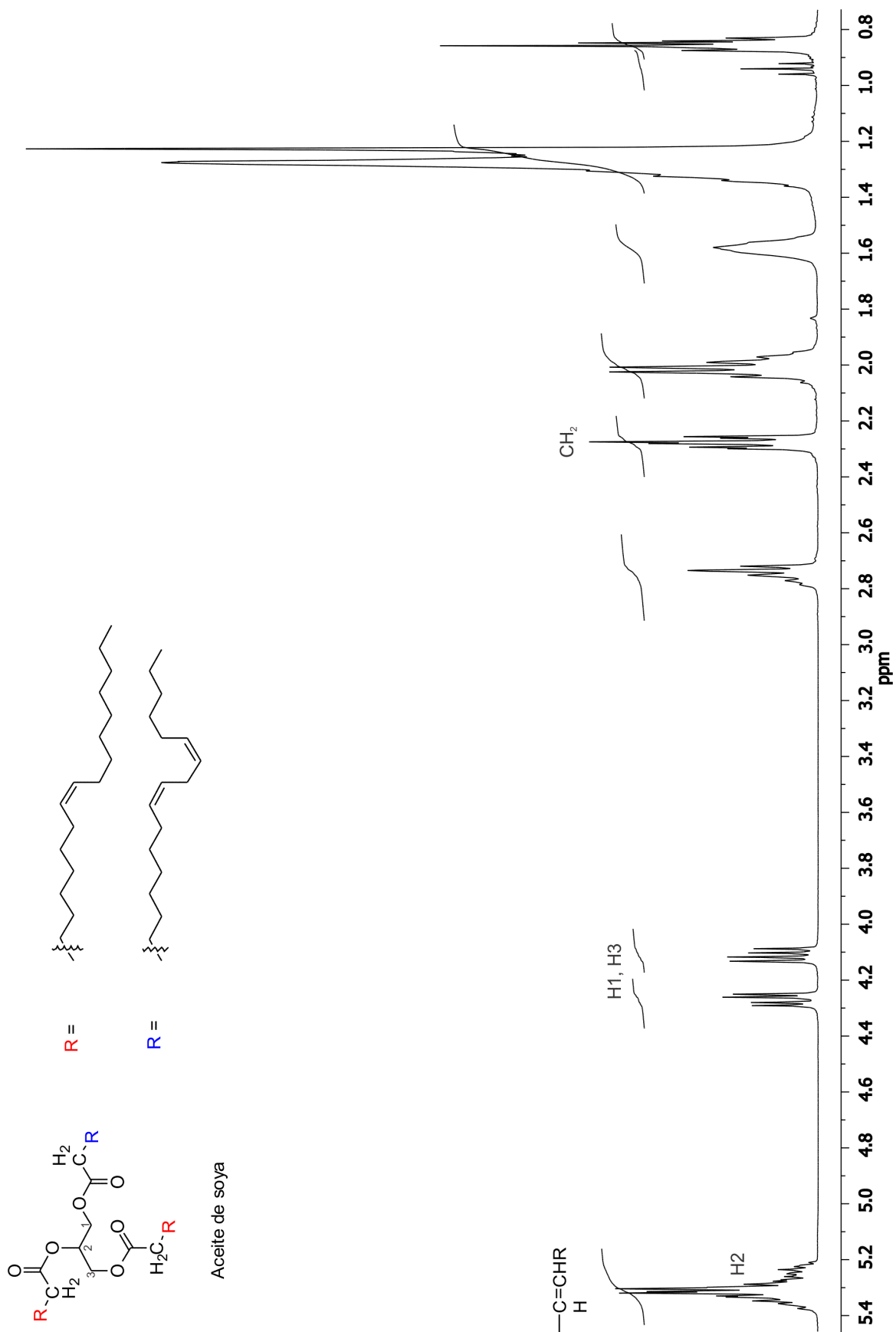


Figura 65. Espectro de RMN de ^1H de aceite de soya en CDCl_3 a 400 MHz.

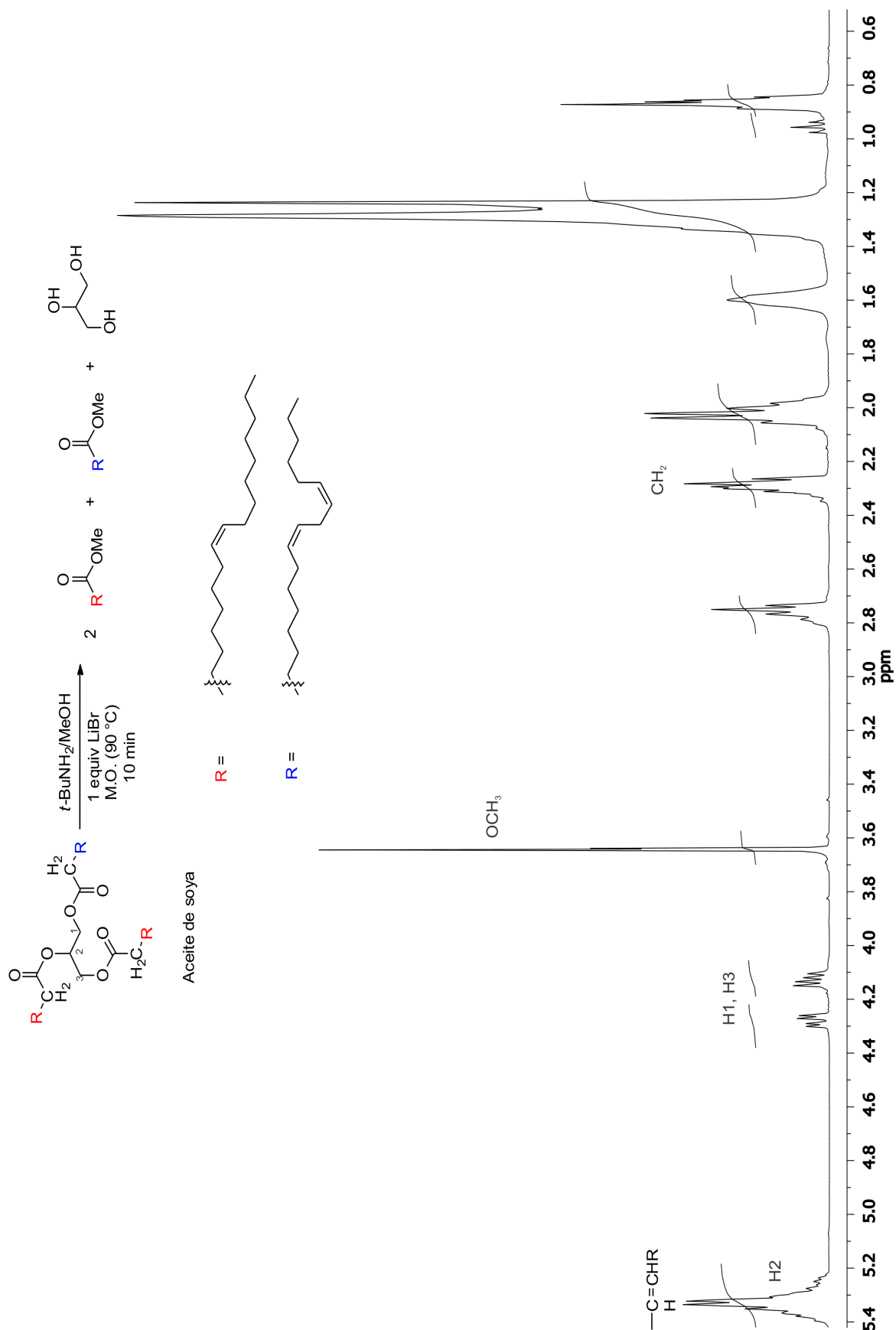


Figura 66. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción de transesterificación de aceite de soja bajo las condiciones de la tabla 10, entrada 1 en CDCl_3 a 400 MHz.

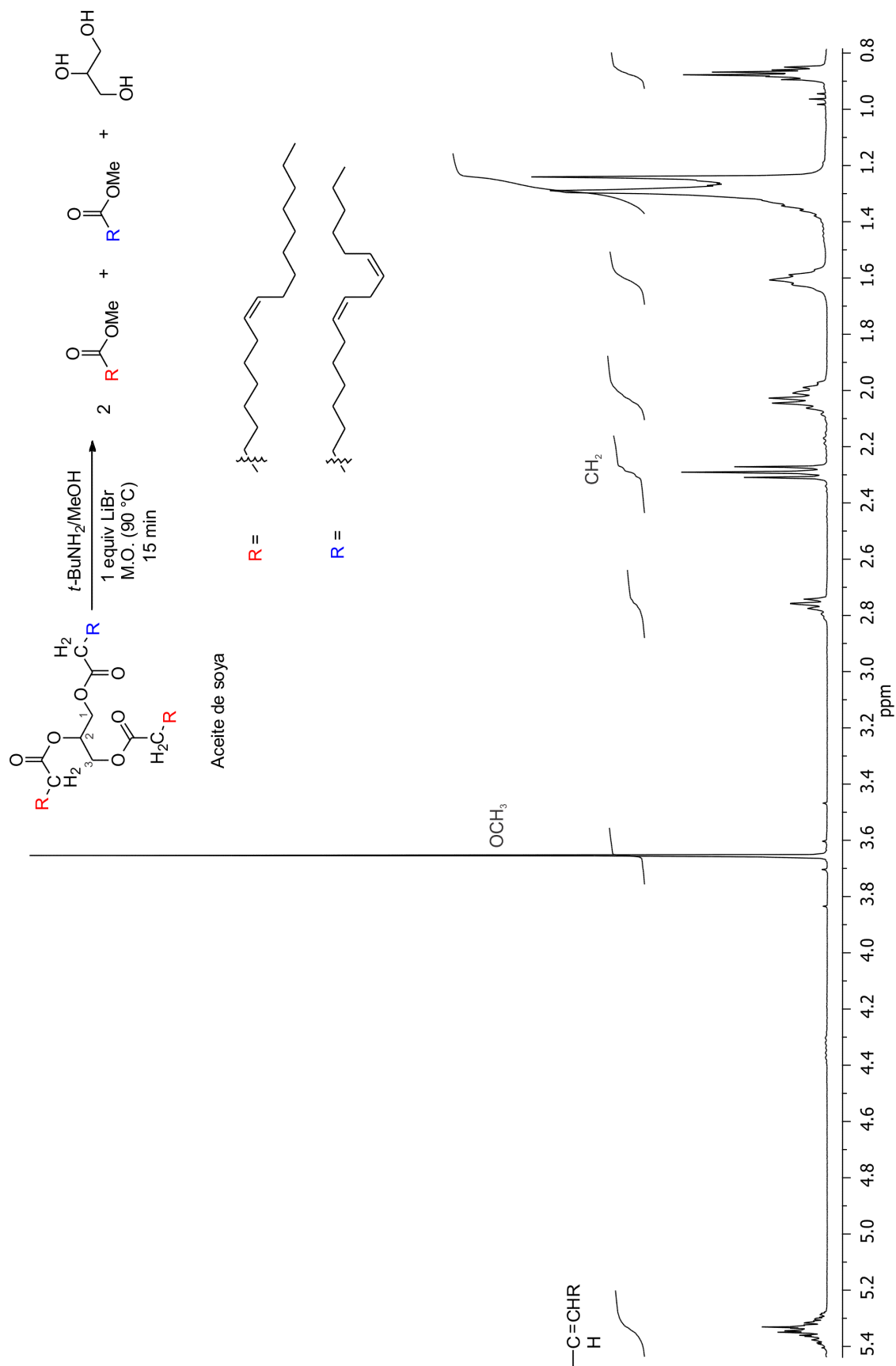


Figura 67. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de transesterificación de aceite de soja bajo las condiciones de la Tabla 10, entrada 2 en CDCl_3 a 400 MHz.

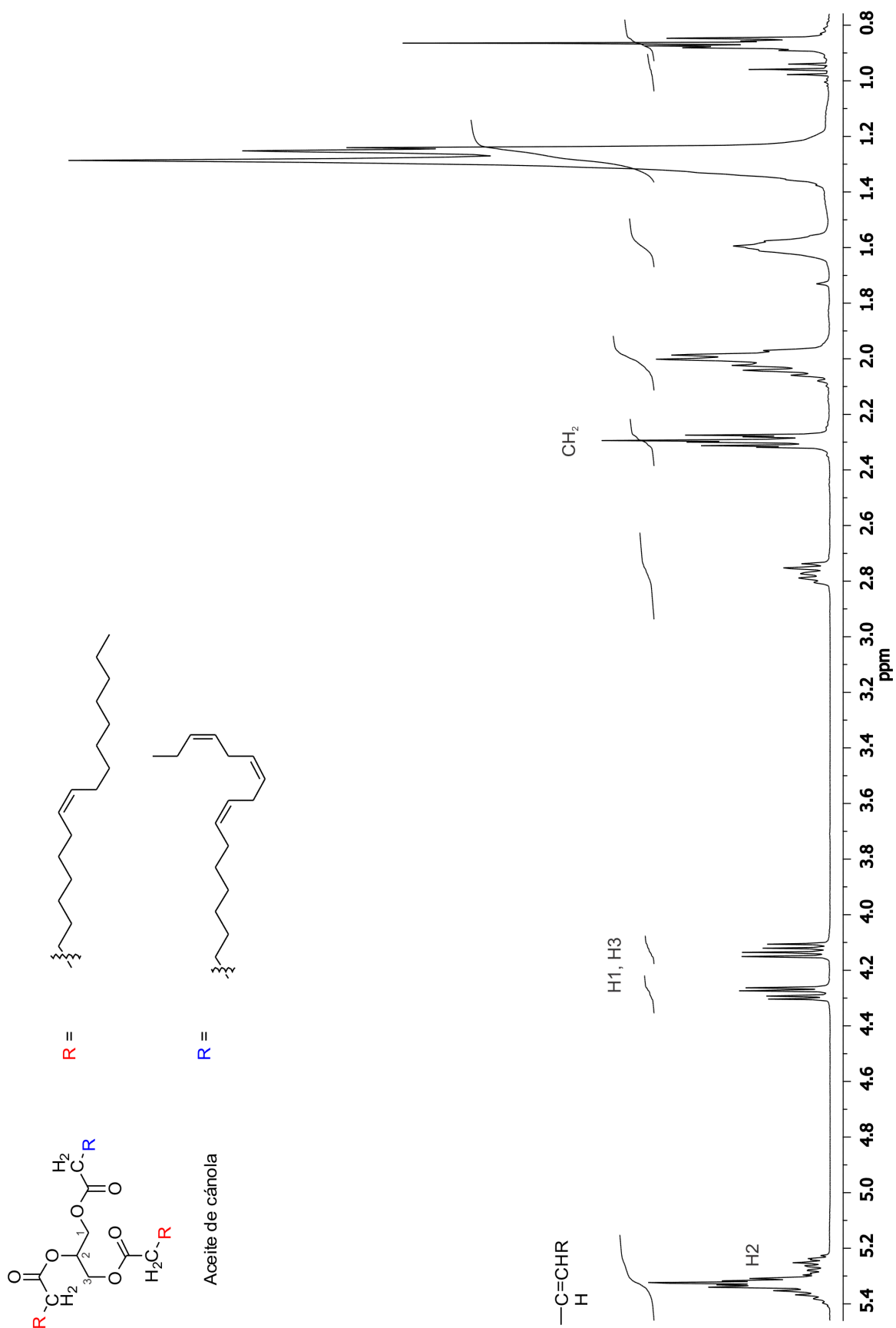


Figura 68. Espectro de RMN de ^1H de aceite de cáñola en CDCl_3 a 400 MHz.

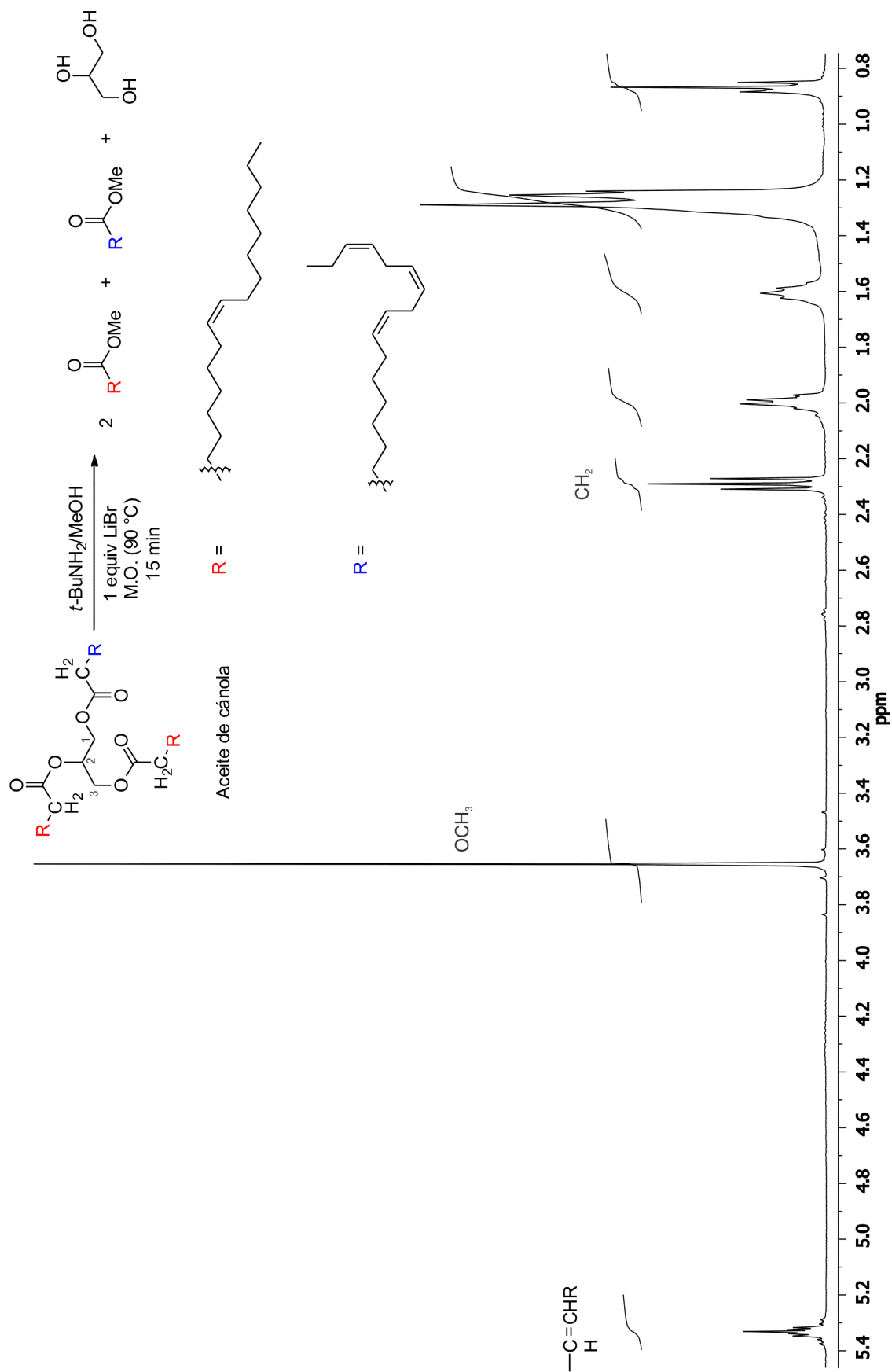


Figura 69. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de transesterificación de aceite de cáñola bajo las condiciones de 5 equiv de $t\text{-BuNH}_2$, 5 ml de MeOH y 1 equiv de LiBr, en CDCl_3 a 400 MHz.