

Adrian Moreno Guerra

SÍNTESI I POLIMERITZACIÓ DE L'ÀCID 10, 11 - EPOXIUNDECANOIC

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit per els Drs. Joan Carles Ronda Bargalló i Gerard Lligadas Puig

Grau de Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2014

Index

1. Abstract	3
2. Introducció i objectius	4
2.1. Àmbit de treball	4
2.2. La química i el desenvolupament sostenible.....	4
2.3. Olis vegetals: Química i composició.....	5
2.4. Materials polimèrics a partir d'olis vegetals	6
2.5. Objectius	8
3. Estudi bibliogràfic	10
3.1. Els epòxids	10
3.2. Síntesi d'epòxids a partir de l'oxidació d'alquens	12
3.3. Epoxidació de l'àcid 10-undecenoic	26
4. Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic	28
4.1. Part experimental	28
4.2. Resultats i discussió.....	33
5. Gestió de residus	45
6. Conclusions	46
7. Referències	47
8. Annexos	51

1. Abstract

The growing awareness of society towards major environmental challenges such as global warming, increasing emissions of greenhouse gases and depleting of the earths limited petroleum reserves, are pushing the chemical industry to develop greener products and to find alternative growth strategies based on sustainable models. A particularly relevant option is to replace oil based resources by raw materials derived from renewable feedstocks.

Plant oils and thereof derived fatty acids are important renewable raw materials for polymer chemistry. 10-Undecenoic acid obtained from castor oil pyrolysis is one of the most versatile plant-oil derived commercially available platform chemicals.

However, the reactivity of fatty acids such as 10-undecenoic acid is limited (internal double bonds) and an alternative strategy is the functionalization before to polymerization, widening the synthetic possibilities by introducing easily polymerizable functional groups such as the epoxide group. The challenge to progressively replace fossil feedstocks by material derived from plant oils derived renewable resources is the strategy to follow and it implies not only the development of new original reactions and catalysts but also the application of well established reactions to the functionalization of vegetable oils.

In this context, we have carried out the epoxidation of 10-undecenoic acid with different oxidising agents and catalysts, looking for the most sustainable and efficient method for obtaining a versatile and reactive monomer (10,11-epoxyundecanoic acid). Then we polymerized this monomer using a quaternary ammonium salt, tetrabutylammoniumbromide (TBAB) as a catalyst.

Finally, the fully renewable copolyester have been characterized by $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy, GPC and SEC.

2. Introducció i objectius

2.1. Àmbit de treball

Aquest treball ha estat realitzat al Departament de Química Analítica i Química Orgànica de la Universitat Rovira i Virgili, concretament, dins del grup PolyURV.

L'activitat d'aquest grup es basa en la síntesi i caracterització de polímers amb propietats específiques per aplicacions definides.

Concretament, dins d'aquest grup de recerca he estat en el grup Suspol on es treballa en la síntesi de nous materials a partir dels derivats d'olis vegetals i altres fonts renovables. Els objectius d'aquest grup són la preparació de polímers renovables aplicant metodologies sintètiques eficients i fent un especial èmfasi en els aspectes de sostenibilitat. Les àrees d'interès inclouen la química orgànica i la química de polímers.

2.2. La química i el desenvolupament sostenible

El desenvolupament sostenible va esdevenir com una de les idees claus del segle 20. S'entén com desenvolupament sostenible aquell que és capaç de satisfer les necessitats actuals sense comprometre els recursos i possibilitats de les futures generacions.¹

Així, el desenvolupament sostenible compren tres pilars fonamentals com són la societat, l'economia i el medi ambient. Aquest objectiu només s'assoleix quan tots tres són satisfets simultàniament, per tant és necessari promoure un desenvolupament social i econòmic pendent en tot moment del medi ambient.

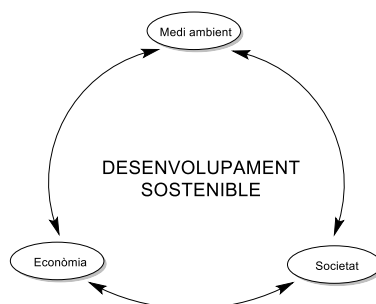


Figura 2.1. Desenvolupament sostenible.

El fet de traslladar aquesta idea al món real representa una gran repte pel camp de la química. Portar a terme una química sostenible requereix de productes desenvolupats mitjançant vies sintètiques sostenibles, és a dir, no perjudicials pel medi ambient. Per aconseguir-ho cal intentar minimitzar al màxim el consum d'energia i matèries primes a més a més, de tenir en compte que els productes produïts han de ser útils pels seus consumidors sense perjudicar-los ni a ells ni al medi ambient. Per tant, el món de la química juga un paper molt important en el desenvolupament sostenible.²

La conservació i la gestió dels residus és essencial per aquest procés ja que la reutilització d'aquests per la producció de nous compostos és especialment important pel desenvolupament sostenible.³ En els darrers anys aquesta idea s'ha vist reforçada per la creixent demanda de productes derivats del petroli, juntament amb la disminució

progressiva de les reserves d'aquest a més a més, del impacte negatiu que aquest provoca sobre el medi ambient.

Aquesta situació ha portat a que en els darrers anys l'atenció es centrés en la utilització de recursos anualment renovables com són els recursos agrícoles amb la finalitat de produir una gran varietat de productes químics i en particular polímers. Un dels recursos renovables més interessants són els olis vegetals degut a la seva elevada disponibilitat i el seu ampli ventall d'aplicacions.^{4,5} Tot i que aquests olis vegetals són els més emprats per la indústria química, també existeixen altres recursos renovables que es poden extreure dels productes agrícoles com són el midó, la cel·lulosa, els sucres i la lignina. Com a conclusió podem afirmar que l'ús d'aquest tipus de fonts renovables, especialment els olis vegetals ofereix un plantejament alternatiu, el qual és sostenible i la seva aplicació és més indulgent amb el medi ambient que la de les fonts fòssils.^{6,7}

2.3. Olis vegetals: Química i composició

Els olis vegetals formen part d'una gran família de compostos químics coneguda com a lípids i estan formats majoritàriament per triglicèrids. Els triglicèrids estan constituïts per una molècula de glicerol, esterificada en els seus tres grups hidroxil, amb tres àcids grassos saturats o insaturats (Figura 2.2). El nombre d'àcids grassos coneguts és molt extens, però els olis vegetals més comuns contenen àcids grassos formats per cadenes que van dels 12 als 22 carbonis i que contenen de 0 a 3 dobles enllaços. Cal dir que també existeixen àcids grassos, tot i que menys habituals, que contenen altres grups funcionals com són el grup hidroxil, epoxi, entre altres.⁸

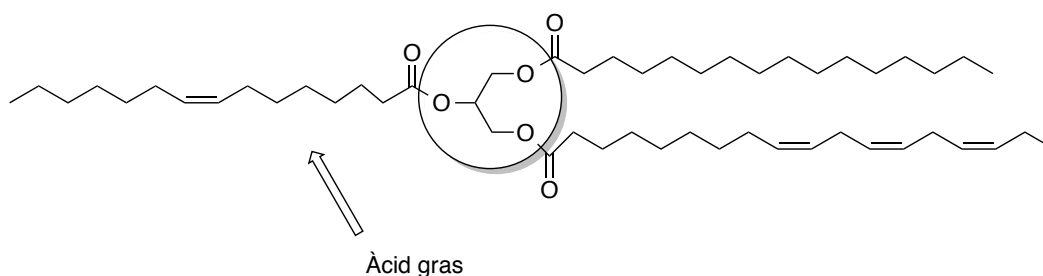


Figura 2.2. Composició dels olis vegetals.

La modificació química d'aquests compostos és una ruta important per tal d'obtenir productes útils per la societat a partir de matèries primes renovables.⁹ Els triglicèrids posseeixen diverses posicions reactives que els fan susceptibles de ser utilitzats en diferents reaccions químiques (Figura 2.3): el grup ester (a), el doble enllaç (b), les posicions al·líliques (c) i la posició α del grup ester (d).

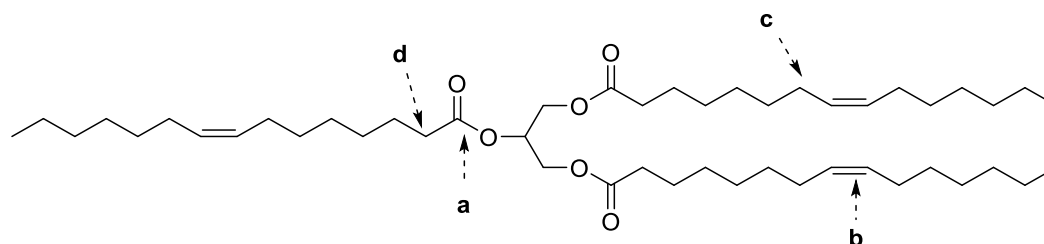


Figura 2.3. Posicions reactives dels triglicèrids.

Aquesta variada reactivitat els fa compostos útils pel desenvolupament de nous camins sintètics eficients per a la producció de nous productes o aplicacions dins del camp del desenvolupament sostenible.

2.4. Materials polimèrics a partir d'olis vegetals

Els polímers són sense cap mena de dubte un dels productes més importants de la indústria química. La majoria d'aquests són produïts a partir de fonts fòssils però això no és l'únic problema que presenten, aquests materials, sinó que també són un dels principals residus degut a l'elevada quantitat de plàstics que es produeix els quals no són biodegradables. Per aquests motius, avui en dia, hi ha un creixent interès en la producció de biopolímers obtinguts a partir d'olis vegetals, els quals presenten nombrosos avantatges comparats amb els anteriors ja que són d'origen renovables i en molts dels casos més barats.

Com s'ha mencionat anteriorment, els triglicèrids contenen diferents posicions reactives, a partir de les quals es produeixen les reaccions químiques, que donen lloc als polímers. En general, existeixen tres vies per a transformar els triglicèrids en polímers: la polimerització directa a través dels dobles enllaços, la polimerització mitjançant la modificació dels grups funcionals i la polimerització de derivats d'olis vegetals. A continuació es comenten breument les diferents vies de polimerització reportades fins al moment.

2.4.1. Polimerització directa

Com s'ha comentat anteriorment, les molècules de triglicèrids contenen dobles enllaços capaços de ser polimeritzats.¹⁰ Aquests dobles enllaços poden polimeritzar per dos vies diferents, mitjançant radicals lliures o bé per polimerització catiònica.

Bàsicament, l'atenció s'ha centrat en el segon cas ja que mitjançant la polimerització per radicals lliures poden ocórrer processos de transferència de cadena degut a les posicions al·líiques que té la molècula. Per altra banda, la polimerització catiònica ha estat àmpliament estudiada per Larock i els seus col·laboradors,¹¹ els quals s'han centrat en la polimerització catiònica directa del doble enllaç de diversos olis vegetals amb comonòmers de derivats fòssils com són l'estirè, el divinilbenzè i el dicitlopentadiè en presència d'un adducte de trifluorur de bor amb dietil èter, el qual actua com agent iniciador.

Com ja s'ha mencionat anteriorment, altres triglicèrids que contenen altres grups funcionals com són el grup hidroxil o epoxi, que permeten una reticulació directa entre ells utilitzant per exemple isocianats i amines.

2.4.2. Polimerització mitjançant modificació dels grups funcionals

Degut a que els dobles enllaços de les molècules de triglicèrids no són suficientment reactius s'han tingut que considerar altres vies alternatives per fer viable el procés de polimerització. Molts esforços s'han centrat en aquest objectiu i el resultat ha estat la modificació de l'estructura principal, per tal de introduir grups funcionals fàcilment polimeritzables i facilitar aquest procés. Aquestes modificacions es poden dur a terme a través de dues vies:

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

- a) Introduint un grup reactiu a la cadena alifàtica el qual sigui capaç de polimeritzar (Figura 2.4, a). Dins d'aquesta via, l'epoxidació de dobles enllaços és una de les rutes sintètiques més importants ja que a part de modificar la funcionalitat permet després la reacció d'obertura d'anell que dona lloc a un gran ventall de possibles grups funcionals com poden ser els èsters, amides entre altres. Altres camins de reacció amb els quals es pot introduir un grup funcional polimeritzable són la hidroformilació amb catalitzadors de rodi o cobalt¹² o bé també es poden modificar els dobles enllaços a través de la reacció de Diels-Alder¹³, entre altres.
- b) Hidròlisi de triglicèrids a monoglicèrids a través de la reacció de gliceròlisis¹⁴ (Figura 2.4, b). Aquesta metodologia consisteix en fer reaccionar els triglicèrids amb glicerol amb el qual generalment, s'obté una mescla de monoglicèrids i diglicèrids que poden ser utilitzats per exemple en la síntesi de poliuretans.

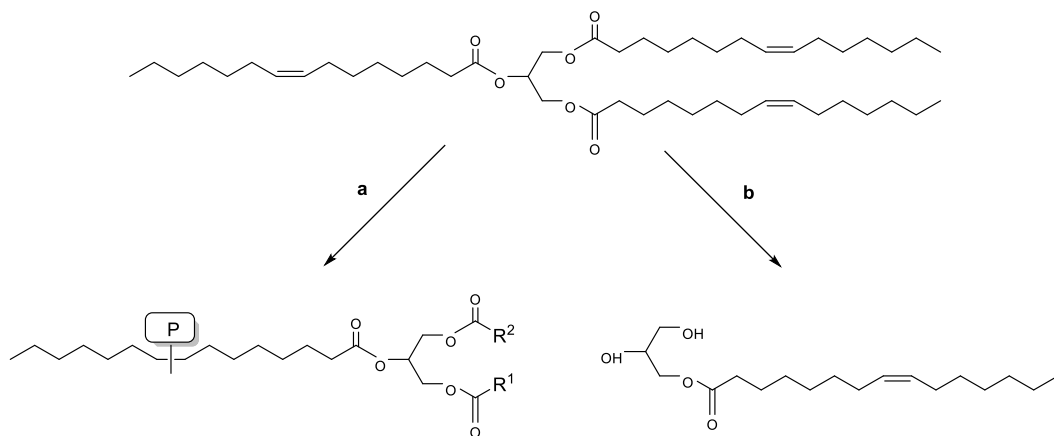


Figura 2.4. Diferents vies d'introduir els grups funcionals fàcilment polimeritzables.

2.4.3. Polimerització de derivats d'olis vegetals

Els àcids grassos poden ser aïllats mitjançant la hidròlisi, piròlisi o metanòlisi obtenint bons rendiments. Així com també es poden obtenir a partir dels triglicèrids mitjançant transformacions químiques que permeten produir una gran varietat de productes (diàcids, àcids insaturats, diols, hidroxiàcids...) amb estructura definida, que un cop purificats poden ser utilitzats com a monòmers en la síntesi de polímers amb propietats específiques.

Un dels exemples, més rellevants en aquest sector, és la preparació de l'àcid 10-undecenoic a partir de l'oli de ricí. L'oli de ricí conté més d'un 90% d'àcid ricinoleic, i aquest quan és sotmès a piròlisi produeix l'heptaldehid i l'àcid 10-undecenoic. L'àcid 10-undecenoic té nombroses aplicacions, la més important és com a precursor del polímer Nylon 11, aquest tipus de Nylon es produeix a través de l'àcid 10-undecenoic que en presència de peròxids dona lloc a l'àcid 11-bromoundecenoic que per reacció amb amoníac forma l'àcid aminoundecenoic, conegut sota el nom de monòmer Rilsan. Sotmetent aquest monòmer a escalfor es produeix el polímer Nylon 11.¹⁵ El Nylon 11 consisteix en un dels primers exemples de polímers sintètics d'origen renovable.

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

Per altra banda una de les reaccions més aplicades en l'actualitat per a la transformació dels àcids grassos en monòmers és la reacció de metàtesi. La metàtesi entre els mateixos derivats d'àcids grassos origina diàcids amb la mateixa estructura (Figura 2.5, **A**).¹⁶ Mentre que la metàtesi creuada, amb acrilat de metil també origina monòmers útils per la polimerització (Figura 2.5, **B**).¹⁷

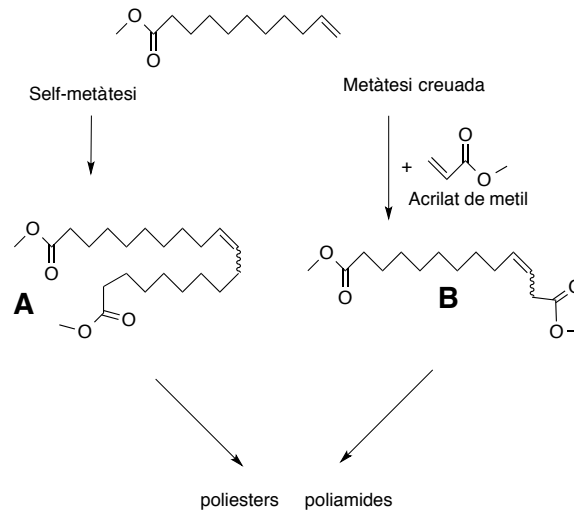


Figura 2.5. Diferents vies per a dur a terme la reacció de metàtesi per obtenir monòmers.

També cal tenir en compte, la possibilitat de poder combinar dos de les vies anteriorment comentades. Com és el cas d'aquest treball, donat que es realitzarà la polimerització d'un derivat d'oli vegetal com és l'àcid 10-undecenoic però abans es realitzarà una modificació dels grups funcionals per tal de substituir el doble enllaç de l'alquè per el grup epòxid, molt més reactiu.

2.5.Objectius

Aquest treball està situat en el context d'una química sostenible. L'objectiu principal del treball és seleccionar un mètode, el més sostenible possible, per a realitzar l'epoxidació d'un derivat d'àcid gras insaturat d'origen renovable i utilitzar-lo com a monòmer per l'obtenció de polièsters renovables a través de la seva polimerització.

En concret el derivat d'àcid gras utilitzat per a dur a terme aquest l'objectiu és l'àcid 10-undecenoic, degut a que és un compost comercial i econòmicament assequible. Tanmateix és un dels principals productes base d'origen renovable per a la indústria.

L'àcid 10-undecenoic s'obté per la piròlisi de l'àcid ricinoleic que prové de l'oli de ricí, oli d'origen vegetal.

En base als criteris de sostenibilitat es farà un estudi exhaustiu de la literatura, dels principals mètodes d'epoxidació d'alquens. Per tal de discernir quin és el mètode més sostenible i eficaç per a realitzar l'epoxidació de l'àcid 10-undecenoic. Posteriorment s'utilitzarà aquest monòmer per a la preparació, del corresponent polièster d'origen totalment renovable (Figura 2.6).

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

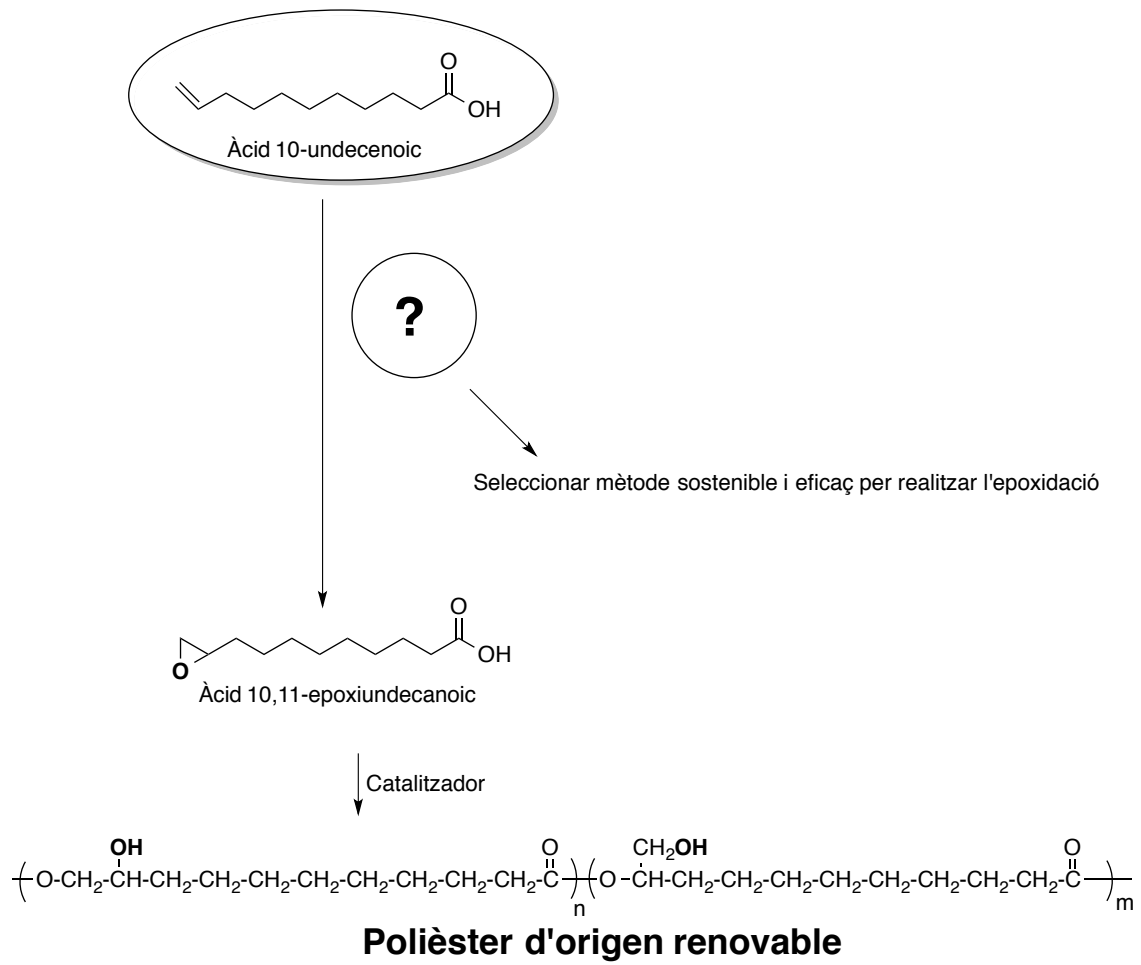


Figura 2.6. Esquema de l'objectiu del treball.

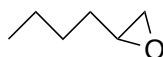
3. Estudi bibliogràfic

3.1. Els epòxids

El terme epòxid defineix un tipus concret d'èters cíclics, els quals contenen un àtom d'oxigen en un anell de tres membres. Els epòxids també són coneguts sota el nom d'oxirans, el terme oxirà prové de l'epòxid més simple, el qual conté dos àtoms de carboni i un àtom d'oxigen formant un anell.

Per tal d'anomenar els epòxids existeixen tres tipus de nomenclatura que són els següents: epòxid-alquens, oxirans o òxids d'alquens, aquesta última deguda a que els epòxids normalment provenen de l'oxidació dels alquens.

Per anomenar un epòxid com epòxid-alquè s'anomena el grup epòxid com a substituent utilitzant el prèfix "epoxi" i la numeració corresponent que designa la ubicació dels àtoms units a l'oxigen, posteriorment s'anomena la cadena o el cicle (Figura 3.1, **A**). Si es considera als epòxids com a derivats d'oxirà, es designa el grup epòxid sota el nom d'oxirà i els substituents amb la numeració corresponent, en cas d'absència de substituents no cal utilitzar la numeració (Figura 3.1, **B**). Per últim, utilitzant la nomenclatura d'òxids d'alquens cal imaginar que en el lloc de l'oxigen hi ha un doble enllaç i afegir el terme òxid a l'alquè obtingut (Figura 3.1, **C**).



- A** 1,2-epoxihexà.
- B** butiloxirà.
- C** òxid de 1-hexè.

Figura 3.1. Sistemes de nomenclatura dels epòxids.

3.1.1. Estructura i reactivitat dels epòxids

Els epòxids tenen una alta reactivitat degut a la facilitat de l'obertura del seu anell de tres àtoms que es troba sotmès a una gran tensió. Els angles interns del'anell, aproximadament són de 60°, considerablement inferiors als angles d'un carboni tetraèdric amb hibridació sp^3 de 109,5° o al corresponent oxigen divalent en els èters de cadena oberta de 110°. Aquesta gran diferència implica que en els epòxids els àtoms no puguin ubicar-se en la posició correcta per obtenir un màxim solapament dels orbitals, és a dir els seus orbitals no tenen un caràcter sp^3 purament sinó que tenen un fort caràcter p. Degut a aquesta disminució dels angles, es considera als epòxids com a anells molt tensionats i altament reactius en comparació als èters ordinaris que es consideren químicament inerts.¹⁸

La reactivitat dels epòxids es basa en la basicitat del parell d'electrons lliures de l'oxigen, el caràcter electròfil dels carbonis directament units a l'oxigen i l'alta tensió de l'anell.

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

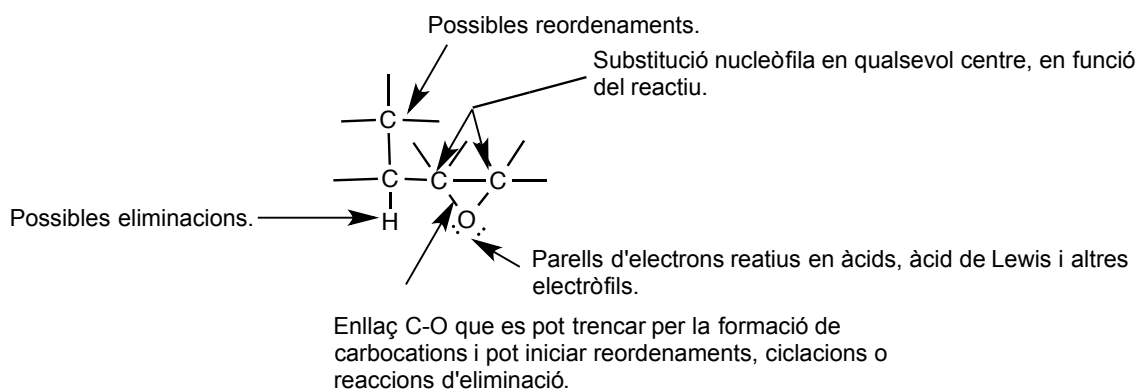


Figura 3.2. Reactivitat dels epòxids.

Dins la variada reactivitat dels epòxids (Figura 3.2), la reacció principal és la substitució nucleòfila sobre un dels carbonis que formen l'anell, amb la conseqüent obertura d'aquest.¹⁹

En la reacció de substitució nucleòfila, l'obertura de l'anell pot succeir tan en medi bàsic com en medi àcid o neutre. Si aquesta ocorre en medi àcid (Figura 3.3), el primer pas és la protonació de l'epòxid. Una vegada l'epòxid es troba protonat és tan reactiu que un dels enllaços C-O comença a trencar-se abans de que es produeixi el segon pas, l'atac nucleòfil. Quan l'enllaç C-O es comença a trencar es genera una càrrega parcialment positiva en el carboni que està perdent els seus electrons d'enllaç amb l'oxigen. Aquesta càrrega similar a un carbocatió provoca que l'epòxid es trenqui en la direcció del carboni que suporta millor la càrrega positiva com passa amb els carbocacions. Per tant, l'atac es produirà, majoritàriament en el carboni més substituït ja que serà el que suportarà millor la càrrega, el producte resultant d'obertura es coneix sota el nom de producte d'obertura anormal.²⁰

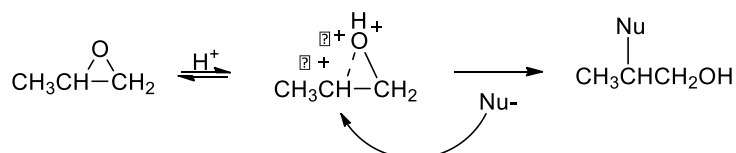


Figura 3.3. Mecanisme de substitució nucleòfila sobre epòxids en medi àcid

La millor forma per descriure la reacció és dir que succeeix per un mecanisme que parcialment és S_N1 i en part S_N2 . No és una reacció S_N1 pura perquè no es forma per complet un carbocatió intermedi; tampoc és una reacció S_N2 pura perquè el grup sortint comença a allunyar-se abans de que el compost sigui atacat pel nucleòfil.

Tanmateix la reacció de substitució nucleòfila també pot tenir lloc sense que l'epòxid és trobi protonat, és a dir, en condicions neutres o bàsiques (Figura 3.4). En aquest cas la reacció sí que és una S_N2 pura. En aquest tipus de reaccions l'enllaç C-O no es trenca fins que no es ataca pel nucleòfil. L'atac del nucleòfil es produeix sobre el carboni menys substituït ja que és el més accessible formant l'ió alcòxid que posteriorment, capta un protó del dissolvent o d'un àcid que s'agregui al finalitzar la reacció, en aquest cas el producte d'obertura es conegut sota el nom de producte d'obertura normal. Així doncs, el centre atacat pel nucleòfil en un epòxid asimètric sota condicions neutres o bàsiques és diferent al centre atacat sota condicions àcides.²⁰

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

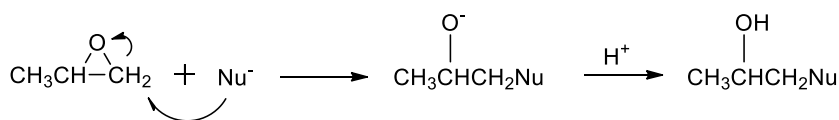


Figura 3.4. Mecanisme de substitució nucleòfila sobre epòxids en medi bàsic o neutre.

En presència d'àcids de Lewis els epòxids poden donar lloc a reordenaments per produir compostos carbonílics tals com aldehids o esters. No obstant, la natura dels productes depèn de les condicions de la reacció. En aquest tipus de reacció (Figura 3.5), l'àcid de Lewis es coordina amb el parell d'electrons lliure de l'oxigen proporcionant l'assistència electròfila necessària per l'obertura de l'anell. Tot seguit, pot succeir la migració d'un hidrogen en un procés concertat o bé la formació d'un carbocatió intermedi, en el qual qualsevol dels dos hidrògens terminals pot migrar i donar el compost carbonílic.²¹

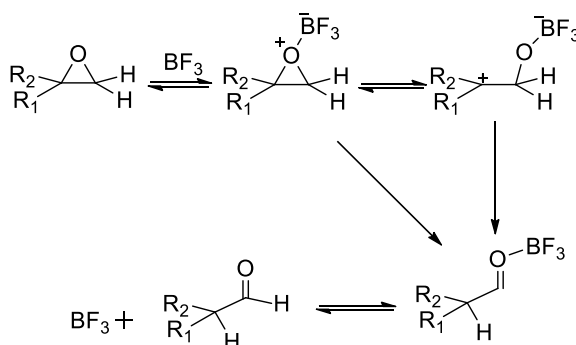


Figura 3.5. Mecanisme de reordenament dels epòxids.

3.2 Síntesi d'epòxids a partir de l'oxidació dels alquens

Les reaccions per formar epòxids a partir de l'oxidació dels dobles enllaços dels alquens, són conegudes sota el nom d'epoxidacions i són la principal via sintètica per a la preparació d'epòxids. En aquest tipus de reaccions bàsicament, el que succeeix és la transferència d'un àtom d'oxigen que reacciona amb el doble enllaç de l'alquè esdevenint en el grup epòxid. L'encarregat de transferir l'àtom d'oxigen és conegut sota el nom d'agent oxidant i es troben disponibles una àmplia varietat d'aquest tipus d'agents (Taula 3.1).

Taula 3.1. Típics agents oxidants emprats en reaccions d'oxidació.

Agent oxidant	Oxigen actiu (wt.%)	Subproductes
O ₂	50,0	H ₂ O
H ₂ O ₂ ^a	47,0	H ₂ O
NaOCl	21,6	NaCl
CH ₃ CO ₃ H	21,1	CH ₃ CO ₂ H
t-BuOOH	17,8	t-BuOH
KHSO ₅	10,5	KHSO ₄
MCPBA ^b	9,3	m-Cl-C ₆ H ₄ CO ₂ H
NaIO ₄	7,5	NaIO ₃
PhIO	7,3	PhI

^a Basat en 100% H₂O₂ ^b Àcid meta-cloroperbenzoic

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

Però a l'hora de seleccionar un reactiu i un mètode d'epoxidació cal tenir en compte els criteris de sostenibilitat següents: el contingut d'oxigen actiu, el preu, la selectivitat, la naturalesa del productes no desitjats i el seu reciclatge. Sobre aquestes bases els oxidants com O_2 i H_2O_2 són els ideals, ja que tan sols produeixen aigua com a subproducte i el seu contingut en oxigen és elevat. No obstant ambdós requereixen la presència de catalitzadors, per activar la transferència de l'oxigen i donar lloc la reacció.

Per tal de seleccionar un mètode d'epoxidació aplicant els criteris de sostenibilitat comentats anteriorment, el primer objectiu del treball és realitzar una breu recerca bibliogràfica dels principals mètodes d'epoxidació, i juntament amb una breu comparativa amb l'objectiu de discernir quin és el mètode d'epoxidació més convenient per el nostre objectiu, epoxidar l'àcid 10-undecenoic per posteriorment realitzar la seva polimerització. Per tal d'estudiar i avaluar l'impacte ambiental i la sostenibilitat dels diferents mètodes descrits s'han calculat diversos paràmetres a un substrat concret per a cada mètode, amb la finalitat de tenir una idea general de quin és el millor mètode per realitzar la nostra reacció. Aquests paràmetres han sigut aplicats sobre la reacció d'epoxidació del 1-hexè en la majoria dels cassos (Figura 3.6), ja que és un compost àmpliament descrit en aquests tipus de transformacions. Així doncs al final de cada mètode descrit es troba un cas experimental extret de la bibliografia on s'han aplicat els paràmetres que a continuació es comenten, amb l'objectiu d'extreure una percepció de quan sostenible és el mètode estudiat.

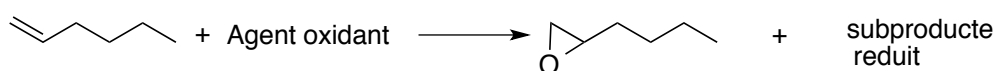


Figura 3.6. Reacció d'epoxidació del 1-hexè on s'han aplicat els diferents factors.

Els paràmetres que s'han utilitzat per a avaluar la sostenibilitat de cadascun dels mètodes estudiats han estat:

- **Factor E:** El factor E introduït per R. Sheldon fa més de 15 anys,²² va ser un dels primers paràmetres utilitzats per l'avaluació del impacte ambiental. El concepte és senzill i fàcil de interpretar. Es calcula dividint la massa total de residus produïda en la preparació d'un compost, per la massa total de producte fabricat o sintetitzat. (Equació 3.1) Com més petit sigui aquest valor, més sostenible serà el nostre procés. Valors de E superiors a 1 indiquen, que el procés no és gaire sostenible és a dir es generen una quantitat considerable de residus.

$$\text{Factor E} = \frac{\text{Massa total de residus (Kg)}}{\text{Massa total de producte (kg)}}$$

Equació 3.1. Càlcul factor E.

- **Economia atòmica (EA):** El concepte d'economia atòmica va ser establert per B. M Trost.²³ Probablement és un dels paràmetres d'anàlisi de reaccions més útils, ja que permet avaluar la quantitat de residus que es generen en una reacció o seqüència de reaccions. El càlcul de l'economia atòmica permet quantificar l'ús que es fa de cada un dels àtoms d'un reactiu indicant quins d'ells

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

s'incorporen realment en el producte final. Per calcular l'economia atòmica, en una reacció del tipus $A + B \rightarrow C + D$ (Figura 3.6) com és el cas estudiat, es divideix la massa molecular del producte, per la massa molecular dels reactius i dels subproductes de reacció no desitjats (Equació 3.2). Com més gran sigui el valor de l'economia atòmica més eficient és el nostre procés, ja que aquest paràmetre reflexa el percentatge dels àtoms dels reactius que es conserven en els productes.

$$EA = \frac{\text{Massa molecular } C}{\sum \text{Massa molecular de reactius}} \times 100$$

Equació 3.2. Càlcul factor EA.

- **Eficiència en carboni (EC):** L'eficiència en carboni es defineix com el percentatge de carboni dels reactius que pertany al producte final.²⁴ El càlcul es realitza dividint la massa total de carboni del producte, per la massa total de carboni dels reactius (Equació 3.3). Aquest valor és anàleg al de l'economia atòmica, però reflexa els àtoms de carboni que provenen de reactius i es conserven en els productes.

$$EC = \frac{\text{Massa de carboni en el producte}}{\text{Massa de carboni en els reactius}} \times 100$$

Equació 3.3. Càlcul factor EC.

- **Eficiència atòmica (EfA):** L'economia atòmica es basa en càlculs sobre les equacions estequiomètriques, sense tenir en compte ni l'excés dels reactius ni el rendiment de la reacció. Per corregir aquest handicap, K. M. Doxsee²⁵ va introduir el paràmetre d'eficiència atòmica en el qual s'introdueix el factor del rendiment. Per realitzar el càlcul cal multiplicar el rendiment de la reacció estudiada, per el paràmetre d'economia atòmica i dividir-lo per 100 (Equació 3.4). Aquest valor reflexa l'eficiència del procés.

$$EfA = \frac{\text{Rendiment de la reacció} \times \text{Economia atòmica}}{100}$$

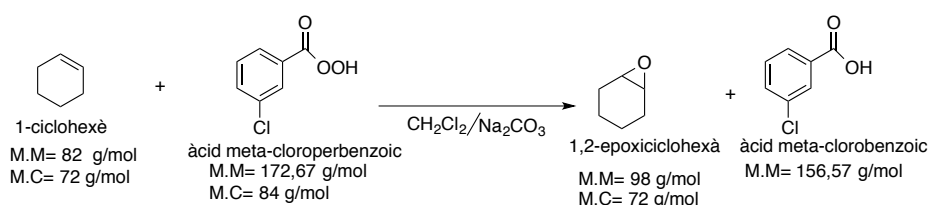
Equació 3.4. Càlcul factor EfA.

Un cop realitzada la recerca bibliogràfica, els mètodes sobre els quals s'ha centrat l'estudi més detalladament són l'epoxidació d'alquens mitjançant peràcids i l'epoxidació d'alquens mitjançant peròxid d'hidrogen. S'han seleccionat aquests dos mètodes per els següents motius:

- a) Pel que fa a l'oxidació d'alquens mitjançant peràcids, es pot avançar que és un dels mètodes més eficaços, ràpids i més ben descrits per a dur a terme aquest tipus de reaccions.
- b) Per altra banda en els darrers anys la investigació s'ha centrat en l'ús d'agents oxidants respectuosos amb el medi ambient, i en aquest aspecte el peròxid d'hidrogen és el millor representant degut al seu baix cost econòmic i l'ampli ventall de catalitzadors disponibles per dur a terme les reaccions d'epoxidació.

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

Aquest tipus de reactius convencionals funcionen bastant bé, però també tenen certs inconvenients associats al seu ús en aquest tipus de reaccions, com són la tendència a generar subproductes com glicols o esters de glicols a través de la reacció de l'aigua amb l'epòxid o amb el medi àcid de la reacció. Un altre dels principals problemes és el de purificar el producte final dels residus generats que en aquest tipus de reacció solen ser elevats. Finalment també cal tenir en compte que les epoxidacions amb peràcids s'han de dur a terme a baixa temperatura, per evitar la descomposició dels radicals peròxids.



Rendiment= 71%
Temperatura= 25C°
Temps= > 4 hores

Cas experimental 1. Epoxidació del 1-ciclohexè amb MCPBA.²⁶

En aquest mètode els factors van ser aplicats a l'epoxidació del 1-ciclohexè, degut a la dificultat de trobar un cas experimental on es realitza l'epoxidació del 1-hexè. Es va seleccionar el 1-ciclohexè degut a la seua similar pes molecular

Taula 3.2. Paràmetres de sostenibilitat calculats a partir del cas experimental 1.

Factors	Valors
Factor E	1.6
EA	38.0
EfA	27.0
EC	46.0

3.2.2. Oxidació d'alquens mitjançant H₂O₂

Com s'ha comentat anteriorment, el peròxid d'hidrogen és probablement junt amb l'oxigen molecular el millor agent oxidant en el que respecta a consideracions ambientals i econòmiques. A continuació es mostren les principals vies d'epoxidació d'alquens mitjançant peròxid d'hidrogen. La classificació es basa en el tipus de catàlisi i el tipus de catalitzador, encarregat d'activar el peròxid d'hidrogen per donar lloc la reacció.

3.2.2.1 Sistemes heterogenis

3.2.2.1.1. Hidrotalcites

Un dels sistemes heterogenis més important per realitzar l'epoxidació d'alquens mitjançant peròxid de hidrogen són les hidrotalcites. Aquest tipus d'argiles són utilitzades comunament degut a la seua gran basicitat fet que promou l'epoxidació.

Una de les hidrotalcites més conegudes és la Mg₁₀Al₂(OH)₂₄CO₃ desenvolupada per Kaneda, desafortunadament aquest tipus de sistemes requereixen l'ús d'amides²⁷ o nitrils²⁸ per a activar el peròxid d'hidrogen i com a conseqüència generen àcids

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

carboxílics com a subproductes, la qual cosa pot dificultar la separació de l'epòxid desitjat.

El funcionament d'aquest tipus de sistemes es basa en una primera etapa en la qual s'activa el peròxid d'hidrogen a 60 °C (Figura 3.9, **A**) i en la segona es realitza l'epoxidació que mecanísticament és similar a la dels peràcids, excepte en que es dur a terme en medi bàsic (Figura 3.9, **B**).

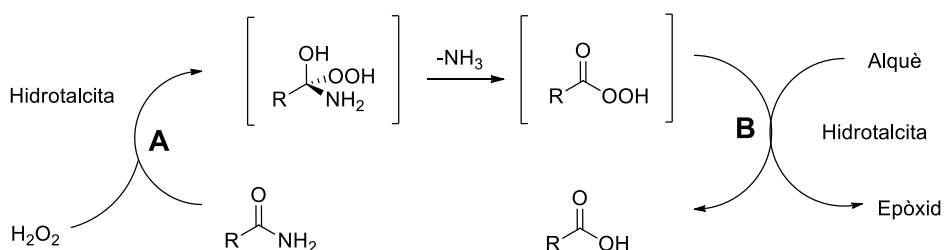
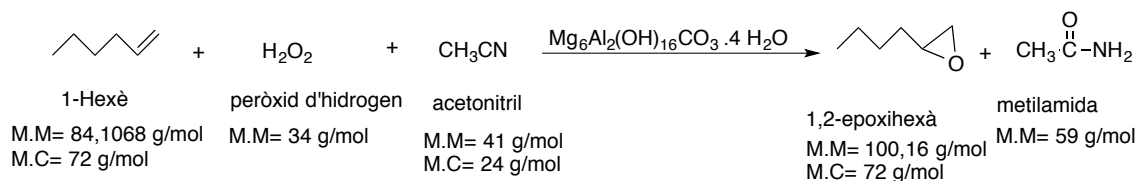


Figura 3.9. Funcionament del sistemes heterogenis, hidrotalcites

En els últims anys s'ha treballat per tal d'evitar la generació d'àcids carboxílics com a subproductes, en una varietat d'alúmines simples que poden absorbir el peròxid d'hidrogen formant en la superfície un complex oxidant (Alúmina-OOH), no obstant aquests sistemes encara es troben en ple desenvolupament i proporcionen rendiments baixos.²⁹



Rendiment= 57%

Temperatura= 70C°

Temps= 3 minuts escalfament de microones

Cas experimental 2. Epoxidació del 1-hexè mitjançant $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hidrotalcita).³⁰

Taula 3.3. Paràmetres de sostenibilitat calculats a partir del cas experimental 2.

Factors	Valors
Factor E	0.6
EA	63.0
EfA	35.9
EC	75.0

3.2.2.2.Sistemes homogenis

3.2.2.2.1.Òxids metàl·lics solubles

Aquest ampli grup es troba format per els polioxometalls, peroxi-tungstats i els peroxi-molibdats entre altres.

Els polioxometalls són sals formades per un complex d'anions que incorporen dos o més metalls com a cations. Aquest tipus de sistemes poden actuar com a catalitzadors en les reaccions d'epoxidació, no obstant s'obtenen selectivitats i conversions baixes i tenen un rang de selecció de solvent bastant inferior en comparació en altres

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

sistemes.³¹ Per exemple, la sal $(R_4N)_9Ni(OH_2)H_2F_6O_{38}NaW_{17}O_{55}$ (on R és un grup alquil) és capaç d'epoxidar a 60 °C en un sistema bifàsic que utilitza dissolvents halogenats.³²

Un dels sistemes més importants són els peroxi-tungstats. La composició d'aquests sistemes deriva de l'àcid tungstic (H_2WO_4) i contraions d'amoni o fòsfor. Aquest tipus de catalitzadors són àcids de Lewis que actuen com a agents de transferència de fase en epoxidacions catalítiques amb peròxid d'hidrogen. Un dels catalitzadors més reconeguts dins d'aquests sistemes és el descobert i aïllat per Venturello i els seus col·laboradors.³³ (Figura 3.10)

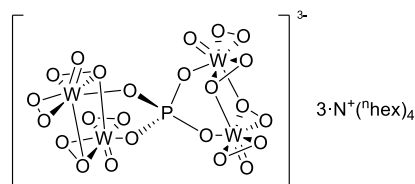
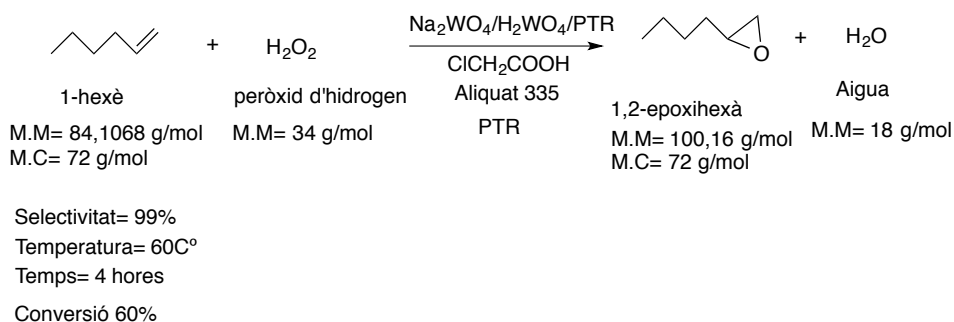


Figura 3.10. Estructura química dels catalitzadors de tungstè descrit per Venturello.

Els catalitzadors de tungstè en epoxidacions amb peròxid d'hidrogen són molt més eficients que altres òxids metàl·lics ja que, la seva estructura química afavoreix la transferència de l'oxigen sobre la desproporció del peròxid d'hidrogen. Aquest tipus de catalitzadors poden ser utilitzats en sistemes bifàsics emprant solvents clorats o solvents aromàtics com el benzè, no obstant Noyori va demostrar que els alquens terminals podien ser epoxidats a 90 °C sense la presència de solvents orgànics si s'utilitzava una vigorosa agitació.^{34,35}

El gran inconvenient d'aquests tipus de catalitzadors és que només són realment efectius sobre alquens alifàtics, els epòxids sensiblement àcids com poden ser el fenil oxirà, no són estables en les condicions de reacció i donen lloc a la descomposició hidrolítica, fet que implica que s'obtenen baixos rendiments i conversions.³⁴ Aquest fet és comú per tots els sistemes que utilitzen catalitzadors que són àcids de Lewis amb peròxid d'hidrogen, com és el cas dels peroxi-tungstats. Degut a les limitacions anteriors els catalitzadors de tungstè només poden ser utilitzats per a la formació d'epòxids estables, és a dir que provinquin d'alquens alifàtics. Un altre aspecte important a tenir en compte és el tipus de sal d'amoni utilitzada conjuntament amb en l'àcid tungstic per a fabricar el catalitzador, ja que el catalitzador a de tenir una funció de partició correcta, una que li permeti actuar en la fase aquosa que conté el peròxid d'hidrogen i un altre amb el substrat orgànic. Aquest fet eleva el preu del catalitzador, degut a que les sals d'amoni utilitzades sovint tenen un preu elevat.



Cas experimental 3. Epoxidació del 1-hexè mitjançant el peroxi-tungstats (Tungstè).³⁶

Taula 3.4. Paràmetres de sostenibilitat calculats a partir del cas experimental 3.

Factors	Valors
Factor E	0.2
EA	84.8
EfA	-
EC	100

3.2.2.2.2. Complexes de coordinació amb metalls

3.2.2.2.2.1. Porfirines

Les porfirines són el grup prostètic de les cromoproteïnes porfiríniques. La seva composició, es basa en un anell tetrapirròlic amb substituents laterals i un àtom metàl·lic en el centre unit per quatre enllaços de coordinació.³⁷ (Figura 3.11)

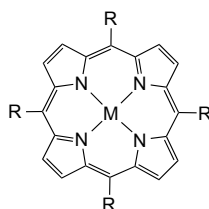


Figura 3.11. Estructura de les porfirines.

Les porfirines han sigut àmpliament estudiades com a lligands per estabilitzar metalls i augmentar la seva reactivitat. Les porfirines de manganès i ferro són les més importants de cara a les reaccions d'epoxidació, ja que les porfirines d'altres metalls com el crom donen rendiments i conversions inferiors.³⁸

L'epoxidació dels alquens amb aquest tipus de sistemes succeeix a través d'espècies oxo-metàl·liques que són les encarregades de la transferència de l'oxigen a l'alquè, aquestes espècies es poden considerar un superòxids en els quals un metall reduït és oxidat per un agent oxidant com poden ser el peròxid d'hidrogen o l'oxigen (Figura 3.12, **A**). El mecanisme d'actuació de les metal·lo-porfirines com catalitzadors per l'epoxidació consisteix en el següent cicle catalític (Figura 3.12), la metal·lo porfirina reacciona amb l'agent oxidant que és capaç de donar un àtom d'oxigen, formant l'espècie oxo-metàl·lica que posteriorment transfereix l'oxigen al substrat. La transferència d'oxigen al substrat esdevé en la reducció del complex metàl·lic en dos electrons, per tant només metalls com són el Fe(III), Mn(III), Cr(III) i Ru(III) són capaços tant d'oxidar-se per formar l'espècie oxo-metàl·lica com de reduir-se en la transferència de l'oxigen.³⁹

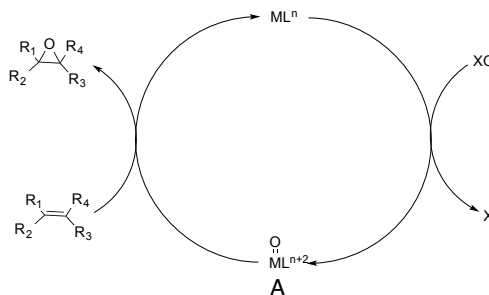


Figura 3.12. Cicle catalític de les porfirines/salens, on ML= complex metàl·lic de coordinació, L= porfirina o Salen.

3.2.2.2.1.1. Porfirines de manganès

Va ser Mansuy,^{40,41} qui va descobrir l'efectivitat de les porfirines de manganès en l'epoxidació d'alquens, amb presència de peròxid d'hidrogen, aquest tipus de porfirines clorades, (Figura 3.13) requerien ser resistents a l'oxidació del cycle catalític i als additius emprats tals com imidazoles i àcids carboxílics per obtenir altes reactivitats.

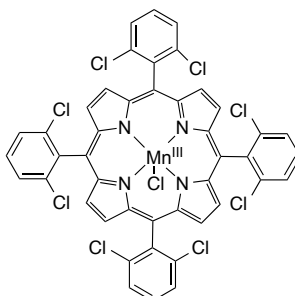


Figura 3.13. Porfirina de manganès clorada.

Posteriorment Quici,^{42,43} va modificar les porfirines amb lligands penjants per determinar l'efecte dels additius enllaçats covalentment. Les porfirines modificades que tenien un àcid carboxílic unit a un imidazol, (Figura 3.14) van mostrar més alta reactivitat que les no modificades.

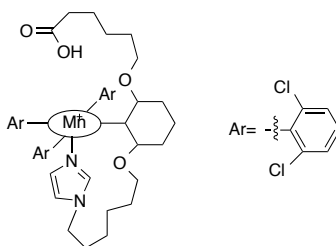


Figura 3.14. Porfirina modificada per Quici.

El rol que assumeixen els additius és el següent (Figura 3.15), l'imidazol es troba coordinat al manganès al llarg de la reacció mentre que l'àcid carboxílic afavoreix el trencament de l'enllaç O-O del peròxid d'hidrogen, amb la consegüent formació del intermedi Mn-oxo, tot seguit el cycle catalític es completa en la transferència de l'oxigen al substrat.⁴⁴

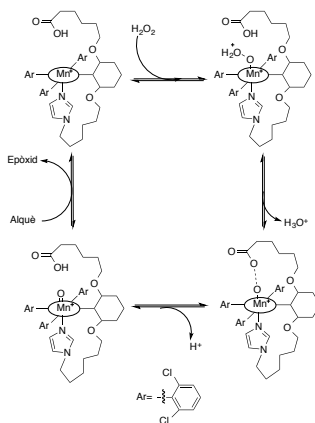
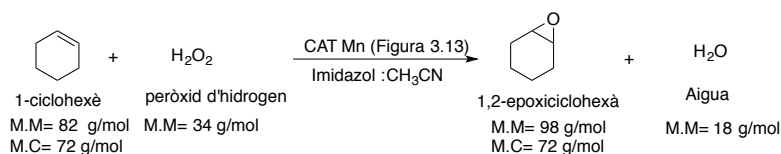


Figura 3.15. Mecanisme d'epoxidació de les porfirines modificades de manganès.

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic



Rendiment= 91%
 Temperatura= 20C°
 Conversió= 100%
 Temps= 90 minuts

Cas experimental 4. Epoxidació del 1-ciclohexè mitjançant porfirina de manganès. Mn-(TDCPP)(Cl)⁴¹

En aquest cas els factor van ser aplicats a l'epoxidació del 1-ciclohexè, ja que no va ser possible trobar un cas experimental on es realitza amb 1-hexè.

Taula 3.5. Paràmetres de sostenibilitat calculats a partir del cas experimental 4.

Factors	Valors
Factor E	0.2
EA	84.5
EfA	76.9
EC	100

3.2.2.2.1.2. Porfirines de ferro

Les porfirines de ferro tenen una alta activitat en les reaccions d'epoxidació però unes conversions i selectivitats baixes en comparació amb les de manganès. Traylor,⁴⁵ va fer dos grans descobriments en aquesta àrea. Primer que el trencament de l'enllaç O-O del peròxid d'hidrogen, no succeïa de manera heterolítica donant l'espècie Fe(V)-oxo sinó que es produïa de manera homolítica, donant com a intermedi l'espècie catiónica radical Fe(IV)-O. (Figura 3.16)



Figura 3.16. Formació de l'espècie catiónica radical Fe(IV)-O

En segon lloc Taylor,⁴⁶ va demostrar que les porfirines deficientes en electrons donaven millors resultats en les reaccions d'epoxidació (Figura 3.17). El principal problema d'aquest tipus de porfirines és que un cop format el intermedi catiónic radical Fe(IV)-O es poden produir reaccions laterals com són la descomposició d'aquesta espècie o bé la formació de radicals alcòxid que donen reaccions secundàries no desitjades.

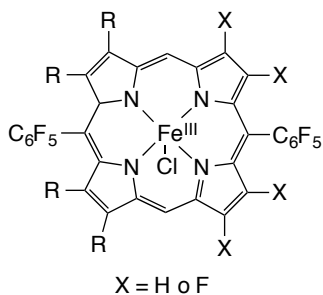
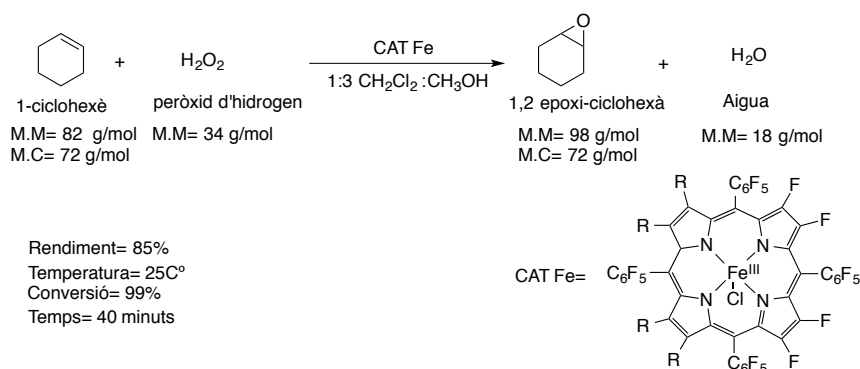


Figura 3.17. Porfirina deficient en electrons.

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic



Cas experimental 5. Epoxidació del 1-ciclohexè mitjançant porfirina de ferro. Fe-(TPFPP)(Cl)⁴⁷

Taula 3.6. Paràmetres de sostenibilitat calculats a partir del cas experimental 1.

Factors	Valors
Factor E	0.2
EA	84.5
EfA	72.0
EC	100

Com en el cas anterior els paràmetres van ser calculats sobre l'epoxidació del 1-ciclohexè, ja que no va ser possible trobar un cas experimental on s'estudiés el substrat 1-hexè.

3.2.2.2.2. Salens

Els salens són bases de Schiff, compostos orgànics utilitzats com a lligands en la química de coordinació.

La condensació d'una diamina amb un aldehyd, forma una base de Schiff. Si la base de Schiff s'utilitza com a lligand el metall es coordina a través del nitrogen de la imina i un altre grup, normalment l'oxigen que prové de l'aldehyd original. (Figura 3.18) Aquest tipus de lligands presenten dos enllaços covalents i dos posicions de coordinació en una estructura plano-quadrada, això provoca que aquest tipus de lligands siguin ideals per a la coordinació equatorial de metalls de transició. Des del punt de vista estructural aquest lligands són molt similars a les porfirines, però parteixen amb l'avantatge que són més fàcils de preparar i també més econòmics.⁴⁸

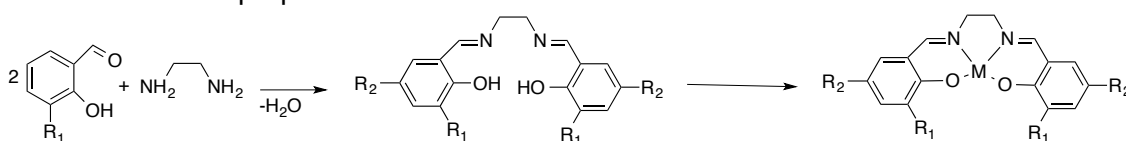


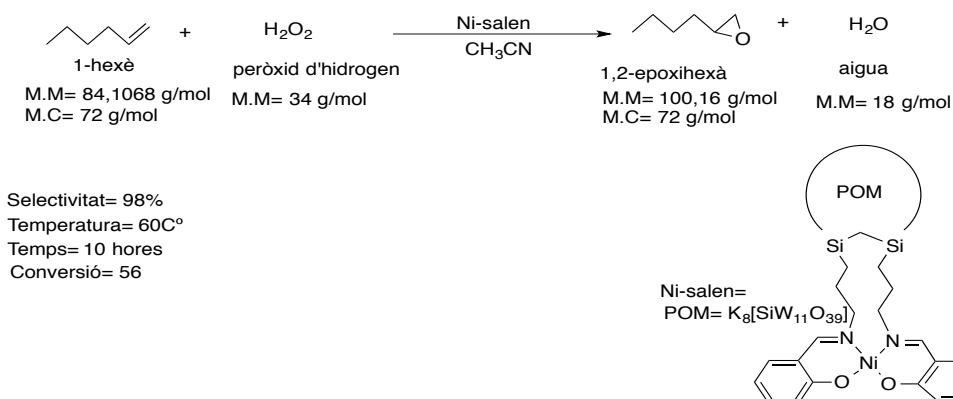
Figura 3.18. Síntesi de Salen.

Els salens i les porfirines tenen similituds electròniques i catalítiques, la seva activitat catalítica en l'epoxidació d'alquens es produeix a través d'espècies oxo-metàl·liques i seguint el cicle catalític que s'ha descrit anteriorment en la secció de les porfirines (Figura 3.12).³⁹ Donat que el mecanisme d'epoxidació transcorre per mitja d'espècies oxo-metàl·liques, requereixen metalls que puguin oxidar-se i reduir-se en dos valències respectivament, els metalls més estudiats en aquests tipus de catalitzadors són els de Fe(III), Ni (II)⁴⁹ i el més estudiat el Mn (III).⁵⁰

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

Els complexes Mn-salen han sigut àmpliament estudiats en les reaccions d'epoxidació. Les reaccions d'epoxidació catalitzades per aquest tipus de Salens, és coneixen sota el nom d'epoxidació de Jacobsen-Katsuki.³⁸ Berkessel,⁵¹ va ser el primer a documentar sobre els catalitzadors de Mn-salen en epoxidacions en presència de peròxid d'hidrogen i va demostrar la necessitat d'additius tals com imidazoles per a la generació dels intermedis Mn-oxo i per l'escissió heterolítica de l'enllaç O-O del peròxid d'hidrogen.

El principal problema en els catalitzadors de Mn-salen, és que quan es realitza l'epoxidació mitjançant peròxid d'hidrogen en medi aquòs es produeix la desactivació del mateix catalitzador, degut a la formació de radicals a través de l'escissió homolítica de l'enllaç O-O del peròxid d'hidrogen. Els additius comentats anteriorment, com són l'imidazol, fomenten en certa manera aquest procés de desactivació. No obstant, existeixen vies alternatives que utilitzen adductes anhidres de peròxid d'hidrogen, com per exemple el complex peròxid d'hidrogen-òxid de trifenilfosfina ($\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})/\text{H}_2\text{O}_2$) que són capaços de produir peràcids en solució en presència d'anhídrid maleic i d'aquesta manera captar els radicals i evitar el problema de la desactivació.⁵²



Cas experimental 6. Epoxidació del 1-hexè mitjançant salen de níquel unit covalentment a un polioxometall.⁵³

Taula 3.7. Paràmetres de sostenibilitat calculats a partir del cas experimental 6.

Factors	Valors
Factor E	0.2
EA	84.8
EfA	-
EC	100

3.2.2.2.3. Bipiridines, penantolines i altres lligands anàlegs.

L'ús del ferro com a centre catalitzador comporta diversos avantatges en comparació amb altres metalls de transició. És el segon metall més abundant de l'escorça terrestre i relativament no tòxic. En l'actualitat Beller,⁵⁴ ha demostrat que la combinació de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, amb o sense àcid piridin-2,6-dicarboxilic (H_2pydic) amb una base orgànica és capaç de catalitzar l'epoxidació d'olefines per mitja de peròxid d'hidrogen en bons rendiments. Durant aquests estudis, es va mostrar que el 5-cloro-1-metilimidazol és capaç d'obtenir bons rendiments sobre l'epoxidació de alguns aromàtics sense l'ús de H_2pydic , però no té bons rendiments en l'epoxidació d'alguns

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

alifàtics. Una combinació de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ amb H_2pydic i una base de imidazol voluminosa va ser requerida per epoxidar una gama més amplia de substrats.⁵⁵

Aquest tipus de catalitzadors s'estan estudiant en els darrers anys degut al seu elevat potencial, en els últims estudis s'ha demostrat que es pot realitzar l'epoxidació d'alquens terminals i substituïts en presència de baixes concentracions de $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i 1-metilimidazol en acetona.⁵⁶ L'ús de acetona com a dissolvent presenta un gran avantatge respecte als altres solvents típicament utilitzats i normalment tòxics com són el acetonitril i el diclorometà, o cars com són els ter-butil alcohols. Un altre aspecte positiu, és que en els darrers estudis s'ha utilitzat 1-metilimidazol com additiu, el qual és menys car que altres imidazols utilitzats en altres estudis.

3.2.2.3. Enzims

3.2.2.3.1. Citocrom P450

El citocrom P450 forma part d'una àmplia família d'enzims cisteïna que es troben presents en totes les formes de vida (plantes, bacteries i mamífers). Aquest tipus d'enzims juguen un paper clau en l'oxidació tant de molècules exògenes com endògenes. Tot aquest grup d'enzims cisteïna està format per una porfirina de ferro (III) unida covalentment a la proteïna mitjançant un àtom de sofre d'un lligand cisteïna proximal (Figura 3.19).⁵⁷

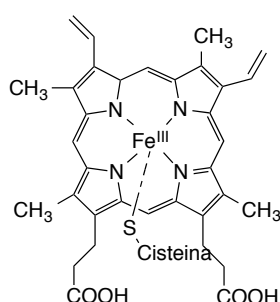


Figura 3.19. Composició de la porfirina presents ens els enzims cisteïna

Els alquens són fàcilment epoxidables pels enzims com el citocrom P450 seguint el mateix cicle catalític esmentat en les porfirines (Figura 3.12), ja que estan compostats per una porfirina de ferro (III), no obstant, algunes de les epoxidacions catalitzades produeixen productes secundaris. També un altre aspecte negatiu és que els alquens terminals inhibeixen els citocrom P450 degut a la formació irreversible d'una N-alquil-porfirina com a producte no desitjat, conegut sota el nom de pigment verd. Aquest inconvenient és similar al comentat anteriorment per les porfirines de ferro. El citocrom P450, conté una porfirina de ferro (III), que a l'hora de reaccionar amb el peròxid d'hidrogen dona lloc a l'espècie intermèdia catiònica radical de Fe(IV)-O , aquest intermedi pot formar l'enllaç C1-O (Figura 3.20, **A**) que produiria l'epòxid o bé pot formant l'enllaç C1-N (Figura 3.20, **B**) en un dels nitrògens de l'anell de porfirina que conduirà al producte N-alquilat.⁵⁸

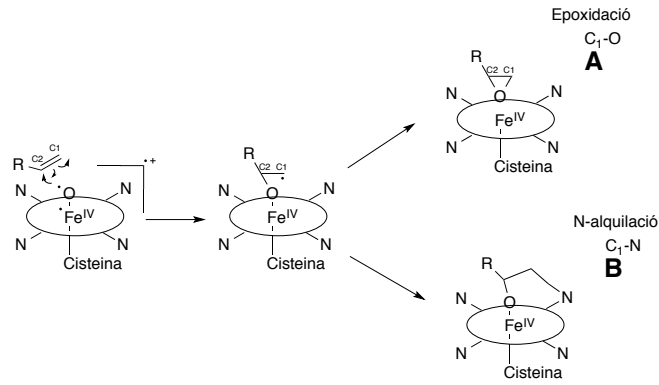


Figura 3.20. Inhibició del citocrom P-450.

3.2.2.3.2 Lipases

Algunes lipases són enzims capaços, (Figura 3.21) en presència d'agents oxidants com el peròxid d'hidrogen, de catalitzar la transformació d'àcids carboxílics en els seus corresponents peràcids.

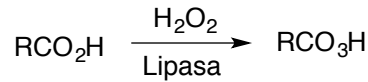


Figura 3.21. Acció catalítica de les lipases

D'aquesta àmplia família, les més conegudes i utilitzades per el seu alt rendiment i estabilitat, són les anomenades novozyme 435. Aquest tipus de lipases provenen de la família "Candida antarctica" i es troben suportades sobre una superfície polí-acrílica. Aquest tipus d'enzims han sigut molt estudiats en els darrers anys degut al seu elevat potencial, ja que normalment es forma el peràcid *in situ* i posteriorment es realitza la reacció d'epoxidació. Sense cap mena de dubte el millor que ofereixen aquests enzims és la possibilitat de tornar a produir el peràcid a partir del àcid un cop acabada la reacció d'epoxidació (Figura 3.22). D'aquesta manera es soluciona un problema molt important com és la formació de subproductes, que succeïa en l'epoxidació mitjançant peràcids. (Cas experimental 1) L'inconvenient d'aquests tipus d'enzims és que després de cada cycle catalític s'ha de realitzar un rentat en acetat d'etil per tal de reutilitzar-lo. L'activitat d'aquest tipus de lipases es reté durant els dos primers cycles, la conversió a partir del tercer cycle decreix entre un 81%-85%. Un cop reciclat l'enzim sis vegades perd considerablement part de la seva activitat.^{59,60}

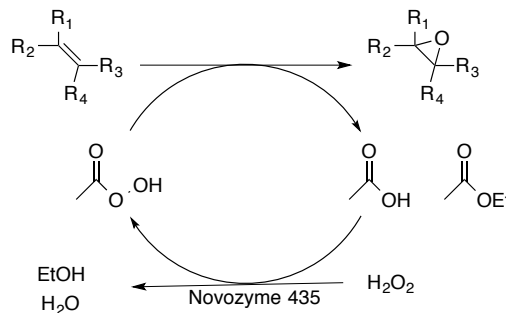
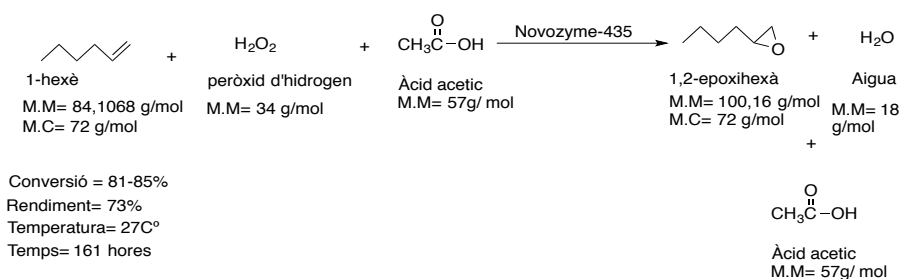


Figura 3.22. Cycle catalític de la lipasa novozyme 435

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic



Cas experimental 7. Epoxidació del 1-hexè mitjançant la lipasa novozyme-435.⁵⁹

Taula 3.8. Paràmetres de sostenibilitat calculats a partir del cas experimental 7.

Factors	Valors
Factor E	0.2
EA	84.8
EfA	61.3
EC	100

En aquest cas en el càlculs dels paràmetres, no s'ha tingut en compte, ni l'aportació del àcid peracètic com a reactiu ni la de l'àcid acètic com a producte, degut a la seva regeneració en cada cicle com es pot comprovar en la figura 3.22.

A partir de l'estudi dels diferents cassos experimentals seleccionats es pot concloure que un dels mètodes més sostenible és el de l'epoxidació mitjançant enzims, com per exemple les lipases. També es pot apreciar la tendència a l'ús de catalitzadors formats per lligands coordinats a centres metàl·lics, ja que també redueixen molt la quantitat de residus generats. Pel que fa al mètode més àmpliament descrit i conegut com és l'epoxidació amb peràcids, tot i ser un dels mètodes més eficaços té en contra el handicap de generar altes quantitats de residus en comparació amb els altres mètodes estudiats.

A l'annex I es recull de forma resumida l'estudi de sostenibilitat de tots els cassos experimentals estudiats a la literatura.

3.3. Epoxidació de l'àcid 10-undecenoic.

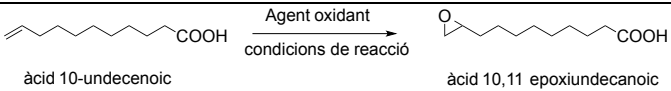
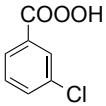
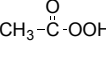
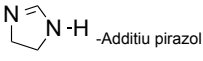
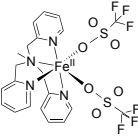
En el apartat anterior s'ha comentat els principals mètodes d'epoxidació d'alquens, comparant les avantatges e inconvenients entre ells. Aquest apartat recull una breu recerca bibliogràfica dels diferents mètodes d'epoxidació aplicats a l'àcid 10-undecenoic, per finalment arribar a la conclusió de quin seria el millor mètode per a dur terme l'epoxidació en el nostre cas, tenint en compte la informació de l'apartat anterior i la d'aquest mateix.

Com s'ha comentat anteriorment, una de les vies més conegudes per epoxidar olefines és l'ús de peràcids, l'epoxidació de l'àcid 10-undecenoic també s'ha realitzat per aquest tipus de mètode.^{61,62} A partir dels resultats descrits es pot extreure la conclusió que les epoxidacions realitzades amb peràcids comercials donen millors resultats que les que es realitzen amb peràcids generats *in situ*. Un altre cas experimental interessant d'epoxidació de l'àcid 10-undecenoic, és mitjançant peròxid d'hidrogen i polioxometalls.⁶¹ En aquest cas, concretament de polioxometalls de tungstè en un sistema bifàsic. En aquest cas el rendiment i la conversió són més elevats amb comparació a el cas anterior de l'epoxidació mitjançant peracètic. Per altre

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

banda una altra metodologia on s'ha dut a terme amb èxit l'epoxidació de l'àcid 10-undecenoic és amb catalitzadors de Re amb peròxid d'hidrogen, utilitzant alcohols fluorats com a dissolvents,⁶³ obtenint rendiments elevats. En els darrers anys les línies per realitzar l'epoxidació d'aquest tipus de substrat s'han encaminat envers a la sostenibilitat. Aquest fet es veu reflectit en els últims estudis realitzats amb lligands tetradentats amb peròxid d'hidrogen⁶⁴ o el citocrom P450,^{65,66} anteriorment comentat.

Taula 3.9. Epoxidació de l'àcid 10-undecenoic en presència de diferents agents oxidants.

			
àcid 10-undecenoic		àcid 10,11 epoxiundecanoic	
Agent oxidant	Condicions de reacció	Conversió (%)	Rendiment (%)
	Dicloroetà 25 °C 4 Hores	100	97
	H ₂ O ₂ (33%) 35 °C 6 Hores	90	58
[PW ₁₂ O ₄₀] ³⁻ / H ₂ O ₂	PTC (aliquat 336) catalitzador transferència de fase. 5 Hores 35 °C	46	62
CH ₃ -ReO ₃	 -Additiu pirazol Hexafluoroisopropanol 0 °C 6 Hores H ₂ O ₂	100	80
	Acetonitril (ACN) Atmosfera inert 25 °C H ₂ O ₂	60	>70
Citocrom P-450	Tampó fosfat MCPBA	-	80

4. Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

4.1. Part experimental.

4.1.1. Reactius, dissolvents i tècniques de laboratori

4.1.1.1. Reactius i dissolvents

En aquest apartat es mostren tots els reactius emprats per a dur a terme la part experimental.

Reactius	Dissolvents
Sulfat magnèsic anhidre Scharlau	1,2-Dicloroetà Scharlau (DCE)
Àcid meta-cloroperbenzoic 70-75% Aldrich	Diclorometà Scharlau (DCM)
Àcid 10-undecenoic 98% Aldrich	Tetrahidrofura (THF)
Tiosulfat de sodi Scharlau	Èter dietílic Aldrich
Santonox R Aldrich	Metanol SDS
Hidrogen carbonat de sodi Scharlau	Heptà Aldrich
Monoperoxiflat de sodi (MMPP) 80% Aldrich	Hexà Aldrich
Aliquat 335 Fluka	Acetona Scharlau
Peròxid d'hidrogen 30% Aldrich	
Àcid formic 99% Merk	
Novozyme 435 Aldrich	
Àcid p-toluensulfonic 98% Aldrich	
Ortofomiat de metil Fluka	
Bicarbonat sòdic Scharlau	
Hidròxid de lití Aldrich	
Àcid clorhídric Scharlau	
Bromur de tetra-butilamoni Fluka	

A l'annex II es recull la perillositat i la manipulació dels principals reactius emprats.

4.1.1.2. Tècniques de laboratori.

Totes les reaccions realitzades han estat seguides per cromatografia de capa fina (CCF) mitjançant plaques de silica-gel 60 F₂₅₄ i les següents solucions reveladores:

-Revelador d'epòxids: Solució de iodur-vermell de metil en n-butanol

-Revelador de compostos carbonitzables: Solució de Anisaldehyd-àcid sulfúric en etanol.

4.1.2. Tècniques instrumentals

4.1.2.1. Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN)

Els espectres de ressonància magnètica nuclear han sigut enregistrats amb un aparell VARIANT GEMINI de 400 Mhz.

Les dades de desplaçament químic de RMN ^1H , i de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ es donen en part per milió (ppm) respecte al tetrametilsilà (TMS) com a referència interna.

4.1.2.2. Determinació del percentatge de conversió per RMN de ^1H

Per tal de determinar el percentatge de conversió de producte de partida (alquè), d'anell oxirà i de producte d'obertura de l'anell en cadascuna de les reaccions s'han analitzat les dissolució resultants en CDCl_3 mitjançant R.M.N. de ^1H (Figura 4.1, com a exemple). Amb l'ajuda de la assignació de les senyals i les integracions d'aquestes, s'ha comparat quant de producte final desitjat (anell oxirà) o no desitjat (producte d'obertura de l'anell) hi havia respecte el producte inicial. S'utilitza per calcular el percentatge l'equació 4.1 tenint en compte la mitjana de la integració de les tres senyals corresponents als protons olefínics del producte de partida (entre 5.0-6.0 ppm) i les senyals corresponents a aquests mateixos protons del producte epoxidat o bé del producte d'obertura de l'anell (entre 2.4-3.0 ppm i 3,8-5.0 ppm, respectivament).

$$\% \text{ conversió} = \frac{A}{A+B} \times 100$$

Equació 4.1. Determinació del percentatge mitjançant RMN de ^1H (A= Mitjana de les integracions de les senyals del producte desitjat o bé del no desitjat, B= Mitjana de les integracions del producte de partida).

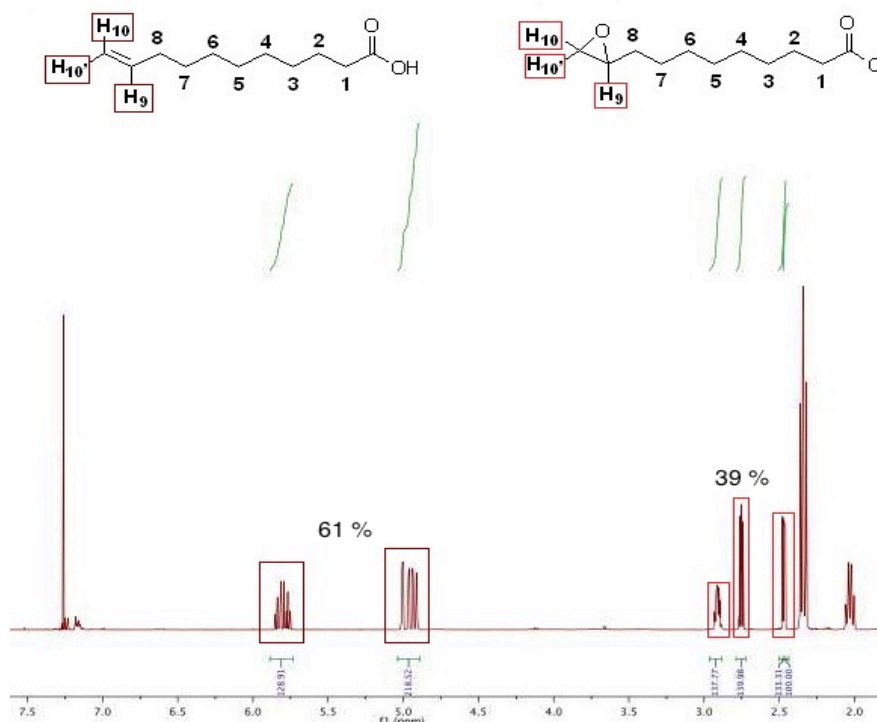


Figura 4.1. Espectre R.M.N. ^1H en CDCl_3 de la dissolució de l'epoxidació amb lipases novozyme 435 corresponent una barreja del producte desitjat i producte de partida.

4.1.2.3. Cromatografia d'exclusió molecular(SEC)

El pes molecular mitjà en número (M_n) i el pes molecular mitjà en pes (M_w) del corresponent polièster van ser determinats a través d'un aparell de cromatografia d'exclusió molecular, Agilent 1200 series constituït per tres columnes (PL Gel MIXED-A, PL Gel MIXED D i PL Gel MIXED-E) amb índex de refracció com a detector. El flux de treball utilitzat va ser de 1.0 ml/min i la concentració de la mostra de 0.1 % (p/p). La fase mòbil estava constituïda per tetrahidrofura (THF). Com a patró intern es va utilitzar toluè. El calibratge de l'aparell va ser dut a terme amb patrons de poliestirè monodispers. La preparació de la mostra va ser la següent: es pesen 5.0 mg del corresponent polièster i es dissolen amb THF, posteriorment la dissolució resultant es filtra prèviament a l'injecció de 1.8 μ L al cromatògraf.

4.1.2.4. Calorimetria diferencial de rastreig(DSC)

La temperatura de fusió del corresponent polièster van ser determinades per l'analitzador tèrmic Mettler DSC821e amb l'ús de nitrogen com a gas de purga. La mostra va ser escalfada de 30 °C a 200 °C, amb un gradient d'escalfament de 10 °C /min. La preparació de la mostra va ser la següent: es pesen entre 6.0-12.0 mg del corresponent polièster i s'introdueixen en una capsula específica per a dur a terme l'assaig tèrmic.

4.1.3. Síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic mitjançant MCPBA

Es dissol el MCPBA (7.5 g, 0.043 mols) en 100 ml de 1,2-diclorometà (DCE), sota agitació vigorosa. Posteriorment, es porta la dissolució a un embut de decantació per tal d'eliminar l'excés d'aigua del MCPBA. A continuació, la dissolució es seca amb sulfat magnesi anhidre ($MgSO_4$). Un cop acabat el processat del MCPBA, es porta la dissolució resultant a un matràs de 250 ml de 3 boques al qual s'adapta un sistema de reflux. Un cop assolida la temperatura de treball (80 °C) s'introdueix l'àcid 10-undecenoic (5.0 g, 0.027 mols) i una petita quantitat de Santonox R. Després de 3 hores es deixa refredar i es renta amb una dissolució de tiosulfat de sodi 3% ($Na_2S_2O_3$) (5x50 ml). Posteriorment es renta 5 vegades en una dissolució d'hidrogen carbonat de sodi 4 % ($NaHCO_3$) (5x20 ml). Un cop acabat tots els rentats, es procedeix a seca la fase orgànica amb $MgSO_4$ i la dissolució resultant es porta al rotavapor.

4.1.4. Síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic mitjançant monoperoxiflat de magnesi (MMPP)

En aquest apartat es descriuen els quatre assajos realitzats amb MMPP:

- A. En un matràs de fons rodó de dos boques s'introdueix l'àcid 10-undecenoic (5.0 g, 0.027 mols) amb 14 ml de heptà i 2ml de d'aigua, tot seguit s'afegeix el MMPP (8.2 g, 0.017 mols) una petita quantitat de SantonoxR i 3 gotes de aliquidat 335. En aquest cas, es va treballar a temperatura ambient. Després de

12 hores la dissolució obtinguda es renta amb èter dietílic (Et_2O) (3x10ml) i posteriorment es seca en MgSO_4 , la dissolució resultant es duu al rotavapor.

- B. Es segueix el procediment anteriorment descrit, amb tres modificacions que són el sistema de dissolvent, l'aliquat 335 i la temperatura ja que en aquest cas només introduïm 7 ml de metanol com a dissolvent, no s'addiciona l'aliquat 335 i en el matràs de reacció s'adapta un sistema de reflux per tal d'assolir la temperatura de treball (60 °C). El temps de reacció va ser de 8 hores.
- C. Se segueix el mateix procediment que en el cas A, substituint el dissolvent per 14 ml de DCE, absència de aliquat 335 i la temperatura de treball per 80 °C. El temps de reacció va ser de 6 hores.
- D. Es segueix el procediment A amb dos úniques modificacions, el sistema de dissolvent 7 ml de heptà i 7 ml metanol en aquest cas i el matràs de reacció que es va adaptar a un sistema de reflux, per tal d'assolir la temperatura de treball (60 °C). El temps de reacció va ser de 9 hores.

4.1.5. Síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic mitjançant l'àcid performic

Com en l'apartat anterior, en aquest es descriu breument els assajos realitzats amb l'àcid performic com a reactiu:

- A. En un bany de gel/sal es col·loca el matràs de fons rodó de 100 ml on prèviament s'ha introduït l'àcid 10-undecenoic (5.0 g, 0.027 mols), 2,5 ml de peròxid d'hidrogen (33%), 3 gotes de aliquat 335 i 10 ml de hexà. Un cop assolida la temperatura de treball (0 °C) s'introdueix durant 20 minuts l'àcid fòrmic (1.4 g, 0.030 mols). Després de 24 hores, la dissolució es renta amb Et_2O (3x10ml). La dissolució resultant es porta al rotavapor.
- B. Mateix procediment que l'anteriorment descrit, amb la única modificació de la temperatura 25 °C. En aquest cas la reacció es va aturar a les 6 hores i es va a tornar a deixar fins les 24 hores.
- C. Mateix procediment que en els casos anteriors. El temps de reacció va ser de 20 minuts.

4.1.6. Síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic mitjançant peròxid d'hidrogen amb catalitzador de peroxi-tungstè

En un matràs de fons rodó de 100 ml de dos boques s'introdueix el catalitzador de tungstè⁶⁷ (1.8 g, 0.00084 mols) amb l'àcid 10-undecenoic (5.0 g, 0.027 mols) i 3 ml de DCE. El matràs s'adapta a un sistema de reflux per assolir la temperatura de treball 70° C. Un cop assolida aquesta, s'introdueixen 1,67 ml de peròxid d'hidrogen 33%. Després de 2 hores, es deixa refredar la dissolució resultant, es renta amb Et_2O (4x10 ml) i es porta al rotavapor.

4.1.7. Síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic mitjançant peròxid d'hidrogen amb catalitzador enzimàtic, lipases

En un matràs de fons rodó de 100 ml s'introdueix l'àcid 10-undecenoic (0.80 g, 0,0040 mols) amb 5 ml de toluè sota agitació magnètica durant 10 minuts. Tot seguit, s'introdueix la lipasa novozime 435 (0,075g) i es manté l'agitació durant 10 minuts

més. Finalment, s'introdueix el peròxid d'hidrogen 33% (0.350 ml). Un cop passades 21 hores s'atura la reacció. La dissolució resultant es filtra per gravetat i es renta amb aigua (3x10 ml). Un cop recollida la fracció orgànica es duu al rotavapor.

4.1.8. Síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic a partir del undecenoat de metil

4.1.8.1. Etapa I: Síntesi de l'undecenoat de metil a partir de l'àcid 10-undecenoic

En un matràs de fons rodó de 50 ml de dos boques s'introdueix l'àcid 10-undecenoic (5.0 g, 0.027 mols) conjuntament amb metanol (10.4 g, 0.32 mols), ortoformiat de metil (3.1 g, 0.03 mols) i l'àcid p-toluensulfonic (0.052 g, 0.00027 mols). S'adapta el matràs a un sistema de reflux per tal d'assolir la temperatura de treball (40 °C). Després de 3 hores i 20 minuts s'atura la reacció i es deixa refredar. La dissolució resultant es renta amb una dissolució de bicarbonat sòdic (Na_2CO_3) (3x10 ml) i posteriorment amb èter dietílic (3x10 ml). Un cop acabats tots els rentats, es seca la fase orgànica amb MgSO_4 i es duu al rotavapor. En última instància el producte obtingut és purificat per destil·lació al buit. El rendiment obtingut per aquesta etapa va ser de un 94% respecte a l'àcid 10-undecenoic.

4.1.8.2. Etapa II: Epoxidació del undecenoat de metil mitjançant MCPBA

Es dissol el MCPBA (12.8 g, 0.074 mols) en 100 ml de DCE sota agitació vigorosa. Posteriorment, es porta la dissolució a un embut de decantació per tal d'eliminar l'excés d'aigua del MCPBA i a continuació la dissolució es seca en sulfat de magnesi anhidre (MgSO_4). Un cop acabat el processat del MCPBA, s'introdueix la dissolució obtinguda en un matràs de 250 ml de dos boques amb l'undecenoat de metil (7.0 g, 0.035 mols) i una petita quantitat de Santonox R. S'adapta el matràs a un sistema de reflux per tal d'assolir la temperatura de treball (80 °C). Després de 8 hores s'atura la reacció i la mescla resultant es deixa refredar. A continuació la dissolució es filtra i renta amb DCE fred, posteriorment es realitzen els rentats amb una dissolució de Na_2SO_3 3% (5x50 ml) i 5 vegades amb una dissolució de NaHCO_3 (5x20 ml). Finalment la dissolució resultant es seca en MgSO_4 i es dur al rotavapor. El rendiment d'aquesta etapa va ser de 91% respecte el undecenoat de metil.

4.1.8.3. Etapa III: Desprotecció del 10,11-epoxiundecanoat de metil per mitja de d'hidròxid de liti (Li(OH))

Es preparen dos dissolucions; en la primera en un matràs de 250 ml de dos boques s'introdueixen 12 ml d'aigua i l'hidròxid de liti (Li(OH)) (0.80 g, 0.034 mols) sota agitació i en la segona, en un vas de precipitats s'introdueix el 10,11-epoxiundecenoat de metil (5.0 g, 0.023 mols) amb 103 ml de THF. Un cop homogeneïtzades les dos dissolucions s'afegeix la segona sobre la primera mitjançant un embut de decantació, a una velocitat elevada (Temps d'addició = 30 minuts). Un cop finalitzada l'addició i passades 23 hores s'atura la reacció. La dissolució resultant s'acidifica fins a un pH de 4 mitjançant una dissolució d'àcid clorhídric al 4% a continuació la dissolució es renta amb aigua (3x10 ml) i Et_2O (3x10 ml) i es duu al rotavapor. Finalment, el producte final

va ser purificat a partir d'una recristal·lització amb acetona. El rendiment d'aquesta etapa va ser d'un 21% respecte l'àcid 10,11-epoxiundecanoat de metil.

4.1.9. Polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic.

La polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecenoic s'ha realitzat seguint el procediment descrit a la bibliografia.⁶⁸ En un tub de reacció s'introdueix l'àcid 10,11-epoxiundecanoic (0.50 g, 0.0025 mols) amb bromur de tetra-butilamoní (TBAB) (19.0 mg, 0.000056 mols) sota agitació. S'augmenta gradualment la temperatura fins que el sòlid fon, un cop es troba en estat fons s'augmenta la temperatura fins a assolir 140 °C. Un cop aconseguida la temperatura es manté 2 hores. Tot seguit es torna a dissoldre el sòlid amb 2 ml de THF amb escalfament tèrmic. A continuació el sòlid es reedissolte i es precipita mitjançant l'addició de Et₂O, gota a gota durant 30 minuts. Finalment, es filtra el sòlid al buit i seca a 40 °C durant 12 hores.

4.2. Discussió de resultats

4.2.1. Síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

Com s'ha comentat anteriorment, el principal objectiu d'aquest treball és epoxidar l'àcid 10-undecenoic seleccionant el mètode més efectiu i sostenible possible. Per mitjà de l'estudi bibliogràfic dels diferents mètodes podem concloure que el principal mètode és l'epoxidació amb peràcids degut al seu alt rendiment, concretament el peràcid més utilitzat és l'àcid meta-cloroperbenzoic (MCPBA).

Les reaccions d'epoxidació mitjançant MCPBA, es realitzen a temperatura ambient (25 °C) i amb l'ús de diclorometà (DCM) i dicloroetà (DCE) com a dissolvent, aquest tipus de reaccions requereixen un excés de MCPBA.

Les reaccions d'epoxidació mitjançant peràcids es produeixen a través d'un mecanisme concertat, en el qual l'estat de transició està compres per un cicle de cinc baules (Figura 3.7).

Una de les principals raons de que la reacció sigui tant lenta és la presència en el reactiu comercial d'un determinat percentatge d'aigua, que s'afegeix amb la finalitat d'emmagatzemar-lo de forma segura.

Tanmateix, una característica determinant de la reacció és la formació dels ponts d'hidrogen intramoleculars del peràcid, que posteriorment faciliten la transferència de l'oxigen al doble enllaç. La presència d'aigua produeix una competència en la formació de ponts d'hidrogen, provocant una disminució dels ponts d'hidrogen intramoleculars del peràcid i d'aquesta manera dificultant que es produeixi la reacció.

Un altre factor que impedeix que la reacció d'epoxidació es doni d'una manera ràpida, és el fet de no poder treballar a temperatures altes, degut a que els peràcids descomponen molt fàcilment. Actualment en alguns estudis,⁶⁹ s'ha treballat en l'addició de inhibidors de radicals, per tal d'evitar el procés específic de descomposició dels peràcids i així treballar a temperatures moderadament altes.

Tenint en compte les consideracions anteriors, es va procedir a realitzar l'epoxidació del nostre substrat, l'àcid 10-undecenoic amb MCPBA, eliminant prèviament el seu contingut d'aigua i en presència d'un inhibidor de radicals, el Santonox R. Concretament es van realitzar dos experiències, una treballant a 80 °C amb 1,2-dicloroetà (DCE), procediment assajat amb anterioritat al grup amb molt bons resultats i la segona com a reacció de referència és va treballar a 25 °C amb DCM. En

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

ambdues experiències el MCPBA es va secar dissolent-lo en el dissolvent corresponent i tractant-lo amb sulfat de magnesi anhidre. Cal destacar també que en ambdós experiències es va utilitzar un 20% d'excés d'àcid meta-cloroperbenzoic (Figura 4.2)

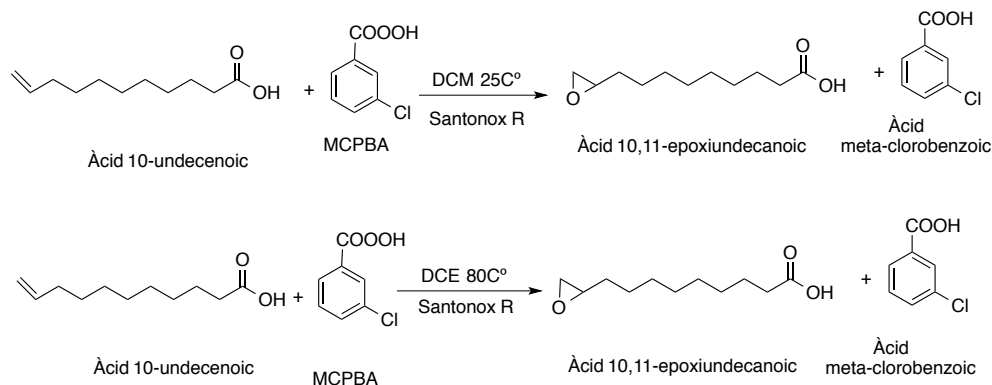


Figura 4.2. Reaccions d'epoxidació realitzades mitjançant MCPBA

Les reaccions es van seguir per cromatografia de capa fina fins que es va observar la total desaparició de l'àcid de partença, el que va requerir 6 hores de reacció a 25 °C amb DCM i només 3 hores en la reacció amb DCE a 80 °C. Un cop finalitzada la reacció, els crus de reacció es van processar i els productes obtinguts es van analitzar per RMN-¹H.

La primera observació que es va poder extreure va ser la notable pèrdua del producte, deguts als diversos rentats en medi bàsic que s'efectuen normalment per tal d'eliminar l'excés de reactiu. Normalment les epoxidacions amb MCPBA descrites a la literatura⁷⁰ es realitzen sobre substrats que tenen el grup àcid protegit en forma d'èster. En el nostre cas tant el producte de reacció com el producte resultant del MCPBA contenen grups carboxílics per el que no és possible eliminar selectivament aquest últim mitjançant els rentats bàsics. Per tant es pot concloure que el procediment de separació no és l'adequat. La revisió bibliogràfica va posar de manifest que en l'epoxidació de l'àcid 10-undecenoic amb el MCPBA, els productes s'acostumen a separar per columna.⁶² Aquesta tècnica no és la més adequada per quant es volen obtenir grans quantitats de producte. També cal afegir que és una tècnica que consumeix una gran quantitat de dissolvent i fase estacionària i com a conseqüència genera una gran quantitat de residus.

L'anàlisi dels espectres de ¹H-RMN dels productes, va posar de manifest que els productes obtinguts es trobaven fortament impurificats.

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

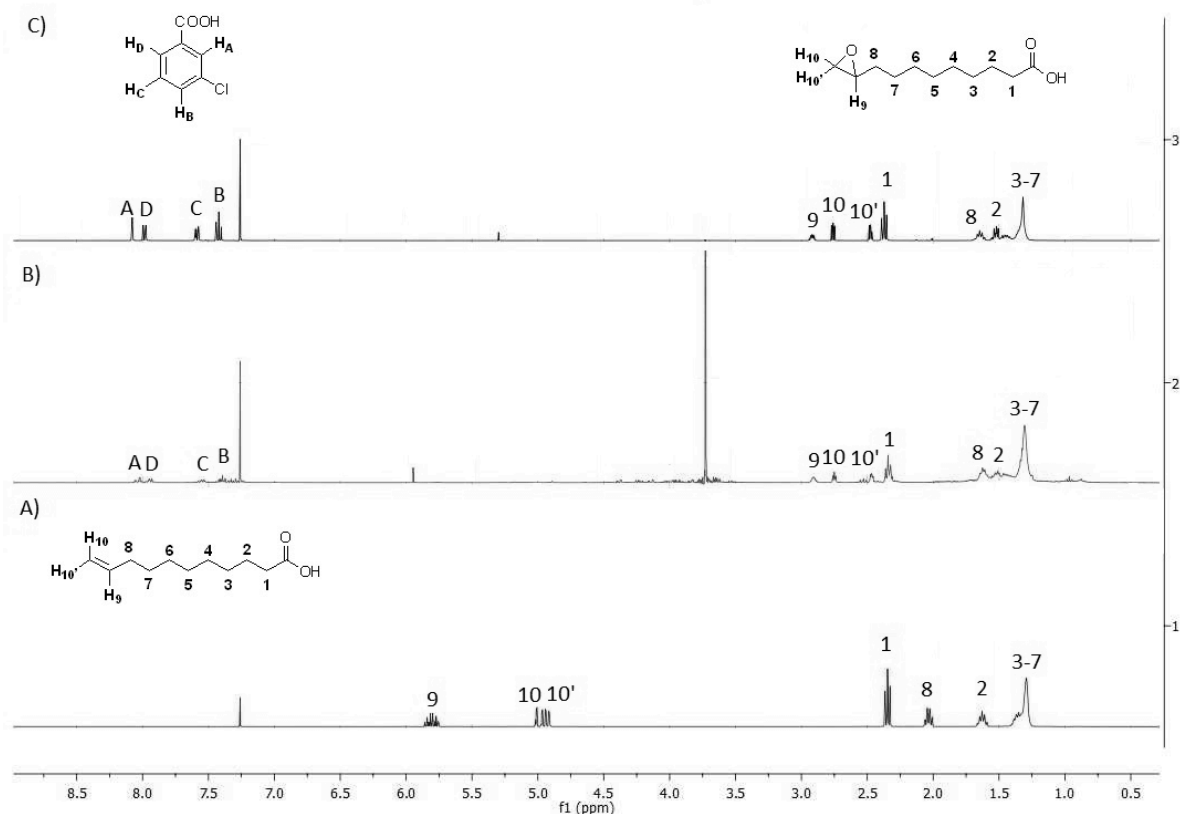


Figura 4.3. Espectres R.M.N. ^1H de **A)** Àcid 10-undecenoic en CDCl_3 . **B)** Producte resultat de la reacció amb MCPBA a 80°C . **C)** Cru de la reacció amb MCPBA a 80°C .

En els espectres que es mostren a les figura superior podem observar l'àcid 10-undecenoic, l'àcid de partença (**A**) i el producte després d'haver estat purificat format en l'epoxidació mitjançant MCPBA a 80°C amb DCE (**B**). En la figura 4.3 (**A**), entre 4,9-5,9 ppm es poden apreciar clarament les senyals corresponents als protons olefínics, el protó H_9 que apareix a un desplaçament químic de 5,8 ppm es presenta com un multiplet degut al seu acoblament amb els protons $\text{H}_{10'}$ en posició cis, H_{10} en posició trans i H_8 que apareixen 4,9 i 2 ppm, respectivament. Per que fa a la senyal del protó $\text{H}_{10'}$ presenta un doblet de doblets degut al seu acoblament amb H_9 en cis ($J_{cis} = 8 \text{ Mhz}$) i amb H_{10} en posició geminal. De la mateixa manera el protó H_{10} es presenta com un doblet de doblets degut al seu acoblament amb H_9 en trans ($J_{trans} = 16 \text{ Mhz}$) i amb H_{10} en posició geminal. Si comparem l'espectre anterior amb el de la figura 4.3 (**B**) podem concloure que la reacció ha finalitzat, ja que podem observar la desaparició dels protons olefínics i l'aparició entre 2,4-2,9 ppm de les senyals corresponents als protons de l'anell oxirà (H_9 , $\text{H}_{10'}$ i H_{10}).

Com s'ha comentat anteriorment, el producte de reacció es troba impurificat. Aquest fet es pot apreciar si s'observa la figura 4.3 (**B**) entre 3,8-5 ppm apareix un conjunt complex de senyals que es poden atribuir a productes d'obertura de l'anell oxirà, per part del grup àcid durant la reacció o per l'aigua durant l'etapa de rentats i extracció (Figura 4.4).

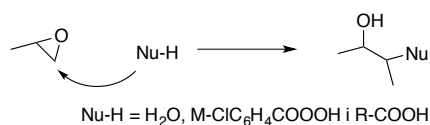


Figura 4.4. Mecanisme de formació dels productes d'obertura. Atac nucleòfil a l'anell oxirà.

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

Els resultats de les quatre experiències es mostren a la taula 4.1, les quatre experiències van ser seguides per capa fina fins que es va observar la total desaparició de l'àcid de partença, excepte en l'assaig **A** que es va decidir aturar pel fet de que la reacció no avançava. Aquest fet va requerir 9 hores amb l'assaig **D**, 8 hores amb l'assaig **B**, 6 hores per l'assaig **C** i 12 hores en el cas de l'assaig **A**.

Un cop finalitzades les reaccions, els crús de reacció es van processar i els productes obtinguts es van analitzar per R.M.N-¹H. A partir dels resultats de la taula 4.1, la primera conclusió que es pot extreure és l'alta tendència del nostre substrat a donar el producte d'obertura, ja que en tres dels quatre assajos el percentatge de producte d'obertura supera el 80%. Aquest fet es degut principalment a l'alta reactivitat dels alquens terminals que com en el cas del nostre substrat s'epoxiden i reaccionen més fàcilment que els alquens interns. Un altre aspecte a tenir en compte i que col·labora a la formació de producte d'obertura és que el nostre substrat conté un grup carboxílic que pot actuar com a nucleòfil en determinats moments. En els assajos **B** i **D** s'intueix que l'elevat percentatge de producte d'obertura podria haver esdevingut per l'ús del metanol com a dissolvent, ja que pot actuar com a nucleòfil. Pel que respecta l'assaig **C**, es torna a posar de manifest l'alta reactivitat del nostre producte ja que malgrat que en aquest cas el dissolvent no tenia caràcter nucleòfil, el fet de treballar a temperatures elevades i l'alta reactivitat del nostre producte, no va ser possible obtenir un baix percentatge de producte d'obertura. Del primer cas l'assaig **A**, podem extreure que la millor manera de dur a terme aquest tipus de reacció és a baixa temperatura, en aquest cas es va treballar a temperatura ambient i es pot observar en els resultats de la taula 4.1 que es l'únic assaig en el qual es va evitar la formació de producte d'obertura. Tot i l'èxit d'evitar la formació del producte d'obertura la reacció es va donar de manera molt lenta en comparació en les altres, es va anar controlant per capa fina i RMN-¹H i un cop passades les 12 hores no va avançar més. El fet de que la reacció no avança més fa pensar en la descomposició del mateix peràcid, ja que com s'ha comentat anteriorment són d'una inestabilitat elevada. A partir dels resultats obtinguts podem concloure que el MMPP en les condicions estudiades no és un reactiu adequat per dur a terme l'epoxidació del nostre substrat, degut a la seva inestabilitat i a tindre que treballar en sistemes bifàsics en els quals els dissolvents pròtics tendeixen a reaccionar donant el producte d'obertura.

Taula 4.1. Resultats obtinguts en l'epoxidació del àcid 10-undecenoic amb MMPP.

Assaig	% doble enllaç ^f	% anell oxirà ^f	% producte d'obertura ^f
A ^b	77	23	0
B ^c	0	0	100
C ^d	0	17	83
D ^e	0	0	100

^aCondicions generals: àcid 10-undecenoic (0.0266 mols), MMPP (0.013 mols), per **A** i **D**, 3gotes de aliuat 335. ^b14 ml de heptà/2ml d'aigua. ^c7ml de metanol. ^d14 ml de DCE. ^e7 ml de heptà/7ml de metanol. ^fConversió mesurada per R.M.N de ¹H.

En base a aquests resultats i dificultats trobades es va decidir realitzar un últim intent amb peràcids i es va seleccionar l'àcid perfòrmic, com a peràcid, per dur a terme l'epoxidació de l'àcid 10-undecenoic. L'àcid perfòrmic presenta tot un seguit d'avantatges:

- Es pot preparar *in situ* per reacció de l'àcid fòrmic amb peròxid d'hidrogen.

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

- b) L'àcid fòrmic pot produir-se a partir de fonts renovables, com per exemple del tractament hidrotèrmic de la biomassa.⁷²
- c) Al tenir un pes molecular net petit en comparació als altres peràcids, el volum de residus general es redueix considerablement.
- d) És un àcid soluble amb aigua per tant el producte final es podrà purificar amb rentats d'aigua en el processat.
- e) És un reactiu descrit i utilitzat en l'epoxidació de derivats d'àcids grassos.⁷³

A partir de les experiències realitzades amb MMPP, es va poder concloure que la temperatura és un factor determinant a l'hora de que la reacció es doni de manera eficaç i amb el menor percentatge de producte d'obertura possible. Tenint en compte aquestes consideracions és van realitzar diferents assajos amb l'àcid performic. El primer **A** treballant a 0 °C i amb hexà com a dissolvent, el segon **B** a temperatura ambient i amb toluè i el tercer **C** a 40 °C amb hexà. En totes les experiències, l'àcid performic es va generar *in situ* per reacció de l'àcid fòrmic amb peròxid d'hidrogen (30%) (Figura 4.6).

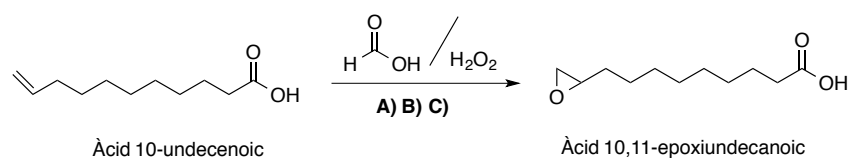


Figura 4.6. Reaccions d'epoxidació realitzades mitjançant àcid performic.

Els resultats dels assajos es poden observar a la taula 4.2, les reaccions van ser seguides i analitzades com s'ha descrit anteriorment en els casos tant del MCPBA com del MMPP, es a dir per capa fina i R.M.N.⁻¹H. Els temps de reacció van ser els següents per l'assaig **A** van passar 24 hores i la reacció no va avançar, per l'assaig **B** la reacció va ser aturada en 6 hores, posteriorment va ser tornada a ficar i aturada a les 24 hores, pel que fa a l'assaig **C** el temps de reacció va ser de 20 minuts.

A partir dels resultats de la taula 4.2 es pot discernir que l'àcid performic, no és un bon agent oxidant per a dur terme l'epoxidació de l'àcid 10-undecenoic, ja que com anteriorment amb el MMPP s'obtenen grans quantitats de percentatge de producte d'obertura. Respecte a l'assaig **A** la reacció d'epoxidació no té lloc, a tant baixa temperatura. Mentre que pel que fa a l'assaig **C**, quan la reacció es dur a terme a temperatures moderades la reacció es realitza de manera molt ràpida i la generació del producte epoxidat esdevé immediatament a producte d'obertura, el que fa pensar que a altes temperatures la reactivitat de l'anell oxirà és creixent. D'aquesta manera augmenta la probabilitat de que el mateix àcid performic o el grup carboxílic del nostre substrat puguin atacar nucleofilicament donant el producte d'obertura. En l'assaig **B** la reacció es va realitzar a temperatura ambient, un cop passades les 6 hores es va analitzar i determinar el percentatge d'epòxid que s'havia format, el qual respecte el percentatge d'olefina era bastant reduït (28% a 72%). També es podia observar el començament de l'aparició de les senyals del producte d'obertura. La reacció es va deixar passades les 24 hores i es va tornar a analitzar, confirmant que tot l'epòxid que s'havia format era ara producte d'obertura. A partir dels resultats obtinguts aquest assaig es pot concloure que en l'epoxidació de l'àcid 10-undecenoic mitjançant àcid performic, no es possible aïllar el producte desitjat, ja que en el moment de la formació d'aquest tot seguit es genera el producte d'obertura de manera consecutiva degut,

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

principalment, a l'alta reactivitat de l'anell oxirà i als atacs nucleòfils per part de l'àcid performic.

Taula 4.2. Resultats obtinguts en l'epoxidació del àcid 10-undecenoic amb àcid performic.^a

Assaig	% doble enllaç ^e	% anell oxirà ^e	% producte d'obertura ^e
A ^b	100	0	0
B ^c	72	28	0
B ^{c*}	0	0	100
C ^d	0	0	100

^aCondicions generals: àcid 10-undecenoic (0.0266 mols), àcid formic (0.0297 mols), 3 gotes d'aliquat 335. ^b10 ml de hexà/2,5 ml H₂O₂. ^c15 ml de toluè/ 0,19 ml H₂O₂ a les 6 hores. ^{c*} Assaig B a les 24 hores ^d10ml de hexà./2,5 ml de H₂O₂. ^ePercentatge mesurat per RMN de ¹H.

Un cop examinada la via d'epoxidació mitjançant peràcids, es va decidir provar un altre tipus de via, concretament l'epoxidació mitjançant peròxid d'hidrogen catalitzada a través de polioxometalls en específic peroxi-tungstats. L'assaig amb aquest tipus de reactiu es va realitzar a 70 °C amb DCE (Figura 4.7). Els resultats obtinguts van ser molt similars als obtinguts mitjançant l'epoxidació amb peràcids.

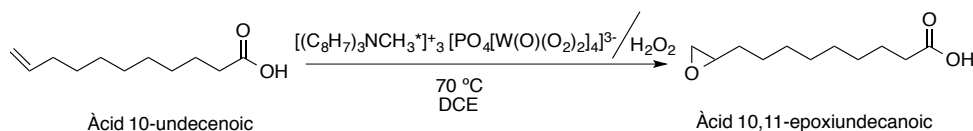


Figura 4.7. Reacció d'epoxidació amb peròxid d'hidrogen mitjançant catalitzador de tungstè.

En última instància es va decidir intentar realitzar l'epoxidació de l'àcid 10-undecenoic amb peròxid d'hidrogen catalitzada per enzims, en concret les lipases novozyme 435 (Figura 4.8). En els darrers anys aquest mètode ha sigut àmpliament estudiat amb bons resultats sobre alguns terminals.⁵⁹ La reacció es va realitzar a temperatura ambient amb toluè i es va aturar a les 21 hores, els resultats es van determinar i analitzar com anteriorment s'ha comentat en els altres mètodes. El percentatge d'alquè va ser de 39% enfront un 61% d'epòxid format, no es va observar la formació de producte d'obertura. A partir dels resultats obtinguts podem concloure que l'epoxidació del àcid 10-undecenoic pot ser realitzable en un futur mitjançant aquest tipus de lipases, optimitzant diferents paràmetres com son temperatura i temps.

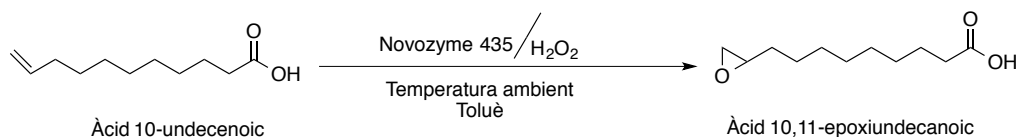


Figura 4.8. Reacció d'epoxidació amb peròxid d'hidrogen mitjançant catalitzador de tungstè.

A la literatura s'ha descrit⁷⁴ un procediment que permet hidrolitzar els èsters alifàtics en condicions molt suaus en presència de grups epòxid sense que aquests es vegin afectats. L'existència d'aquest procediment ens va fer plantejar una ruta alternativa per poder aconseguir l'àcid 10,11-epoxiundecanoic a partir d'un derivat de l'àcid 10-undecenoic com és el undecenoat de metil. Aquesta ruta consisteix a protegir l'àcid 10-undecenoic per mitjà de la seva esterificació donant lloc al undecenoat de metil,

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

posteriorment epoxidar aquest mitjançant MCPBA per obtenir el 10,11-epoxiundecanoat de metil i finalment desprotegir el grup ester per obtenir el nostre producte l'àcid 10,11-epoxiundecanoic (Figura 4.9).

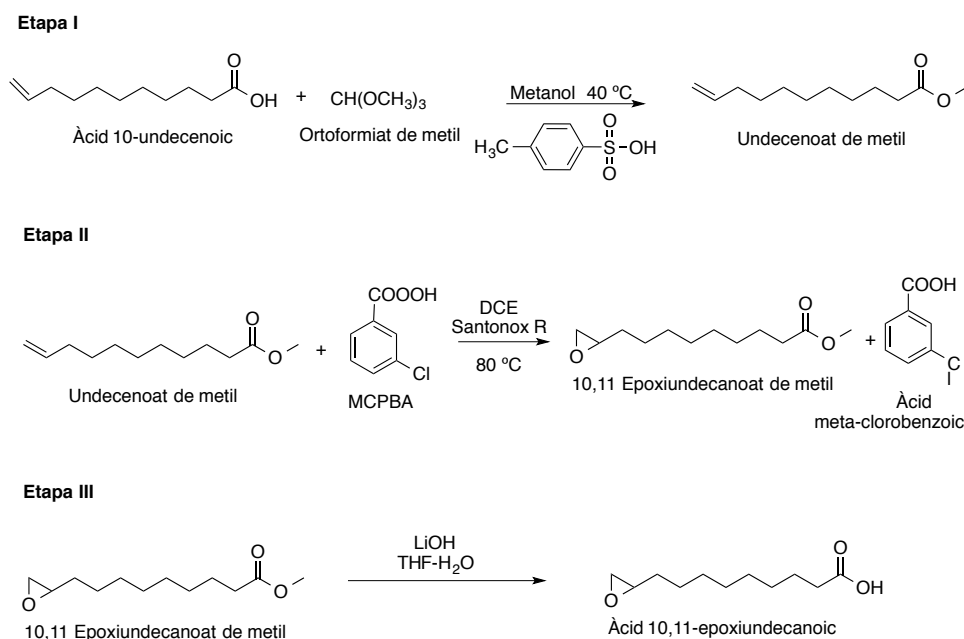


Figura 4.9. Ruta alternativa per a l'obtenció de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic.

En la figura 4.9 es poden observar les tres etapes d'aquesta síntesi. En l'**etapa I** l'esterificació, es va realitzar en medi àcid en presència del ortoformiat de metil per tal de desplaçar la reacció cap a la formació de l'undecenoat de metil. El producte resultant es va purificar per destil·lació al buit i es va obtenir amb un rendiment de 94%.

Pel que fa a l'**etapa II**, l'epoxidació es va realitzar sota les mateixes condicions i procediment que en el cas anteriorment comentat en el que es va realitzar amb MCPBA. En aquest cas l'epoxidació es va donar en molt elevada conversió i el producte final es aconseguir aïllar amb una puresa acceptable (únicament un 9% de producte d'obertura) i amb una elevada conversió (91 % de producte epoxidat). El rendiment que es va obtenir en aquesta etapa va ser de un 91%.

Donats als bons resultats obtinguts en l'etapa d'epoxidació es va procedir a realitzar l'etapa de desprotecció selectiva.

Pel que fa a l'**etapa III**, corresponent a la desprotecció selectiva del grup ester es va aconseguir dur-la a terme amb èxit, després de realitzar diverses experiències en les quals es va observar que reduint la quantitat d'aigua es minimitzava els productes d'obertura de l'epoxit. Per tal de purificar el producte final es va realitzar una recristal·lització a baixa temperatura ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) en acetona. El rendiment obtingut en aquesta etapa va ser de un 21% tot i que el procediment no ha estat optimitzat, ja que normalment dona resultats molt satisfactoris. Un cop finalitzada l'**etapa III** i després del processat corresponent, els producte va ser analitzat per RMN- ^1H i RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$.

L'anàlisi dels espectres de RMN- ^1H i RMN- ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del producte, va confirmar l'estructura del producte esperat (Figura 4.10 i 4.11).

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

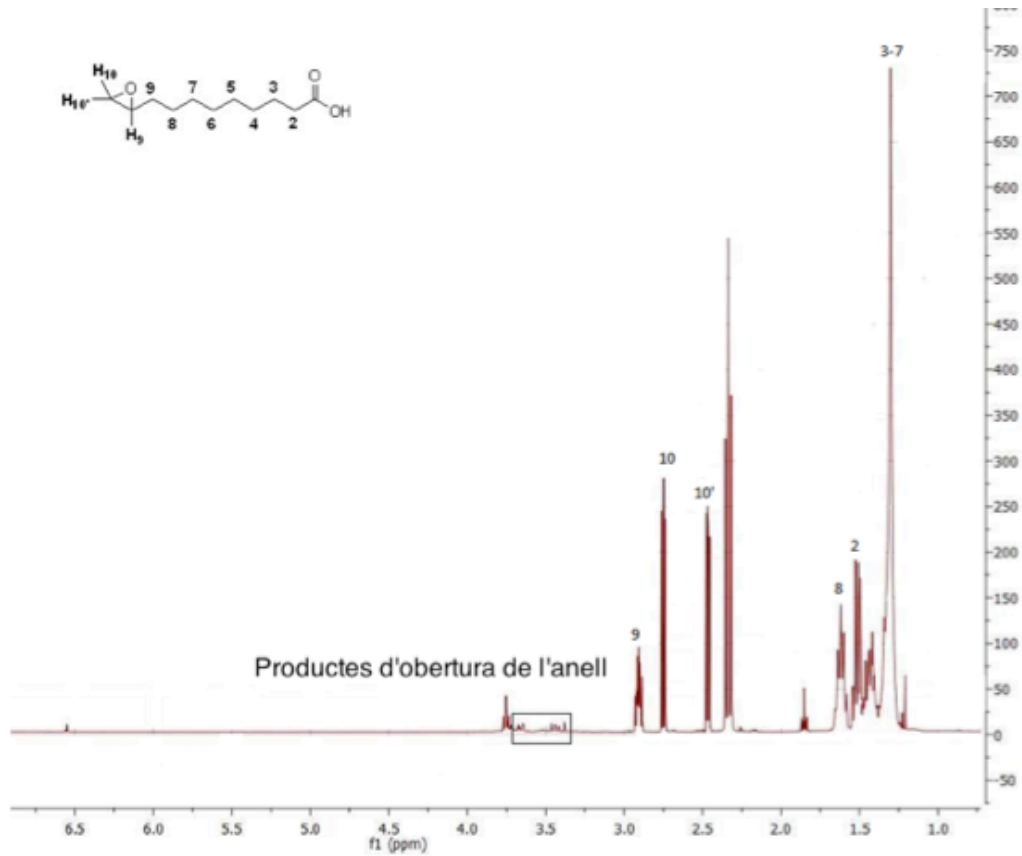


Figura 4.10. Espectre de ^1H de RMN en CDCl_3 del l'àcid 10,11-epoxiundecanoic^a.
^a H_9 (2,9 ppm). $\text{H}_{10'}$ (2,4 ppm) $J_{\text{cis}}=4$ Mhz, $J_{\text{gem}}=3$ Mhz. H_{10} (2,7 ppm) $J_{\text{trans}}= 8$ Mhz $J_{\text{gem}}=3$ Mhz.

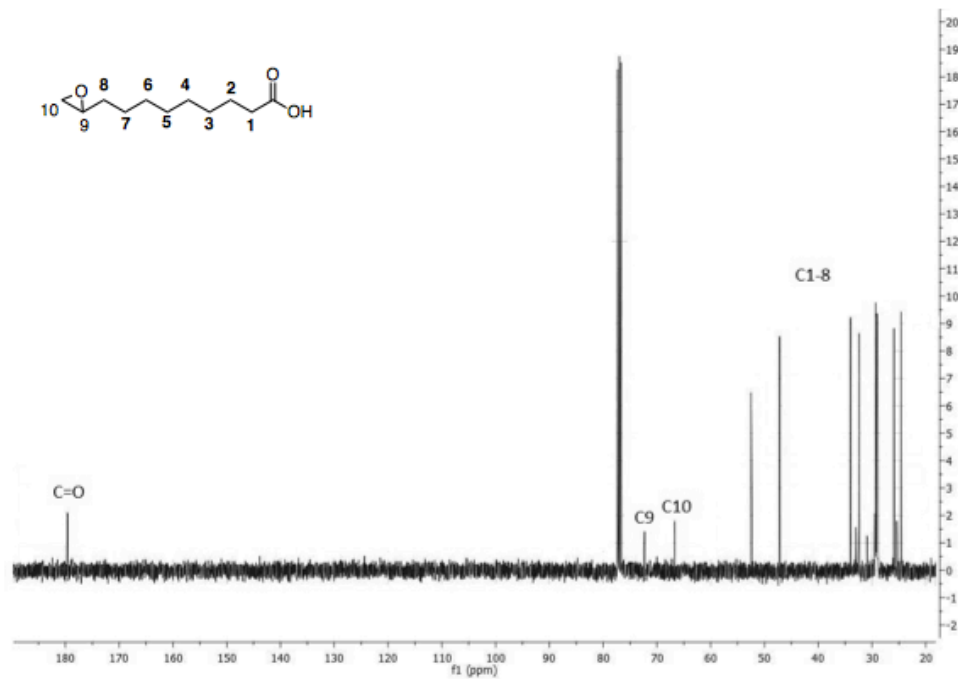


Figura 4.11. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de RMN en CDCl_3 del l'àcid 10,11-epoxiundecanoic.

4.2.2. Polimerització de l'àcid 10,11 epoxiundecanoic

Un cop aconseguida la síntesi de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic, l'últim pas va ser realitzar la seva polimerització per obtenir el corresponent polièster d'origen renovable.

La polimerització realitzada es basa en la policondensació per atac del grup carboxílic a l'anell epòxid catalitzada per sals d'amoni quaternàries. (Figura 4.12)

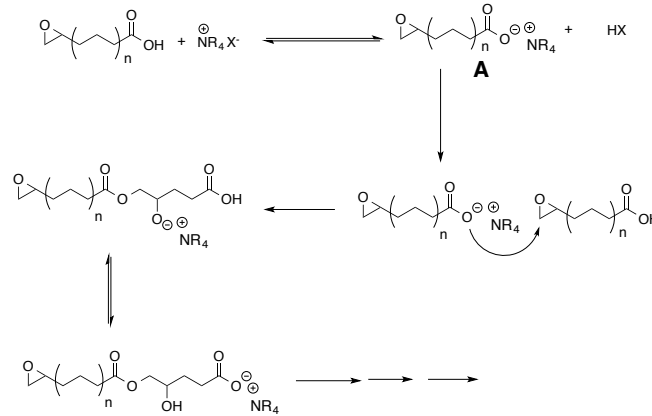


Figura 4.12. Mecanisme de polimerització mitjançant sals d'amoni quaternàries.

Durant la polimerització la sal d'amoni reacciona amb el grup carboxílic generant un ió carboxilat "nu" d'elevada nucleòfilia, (Figura 4.12, A) el qual permet accelerar la reacció amb el grup epòxid.

Aplicant aquesta metodologia es va obtenir el polímer en forma de un sòlid blanc amb un rendiment del 74%

Per tal de caracteritzar el polímer obtingut es van emprar les següents tècniques instrumentals RMN-¹H, DSC i SEC. A continuació es mostren els resultats obtinguts.

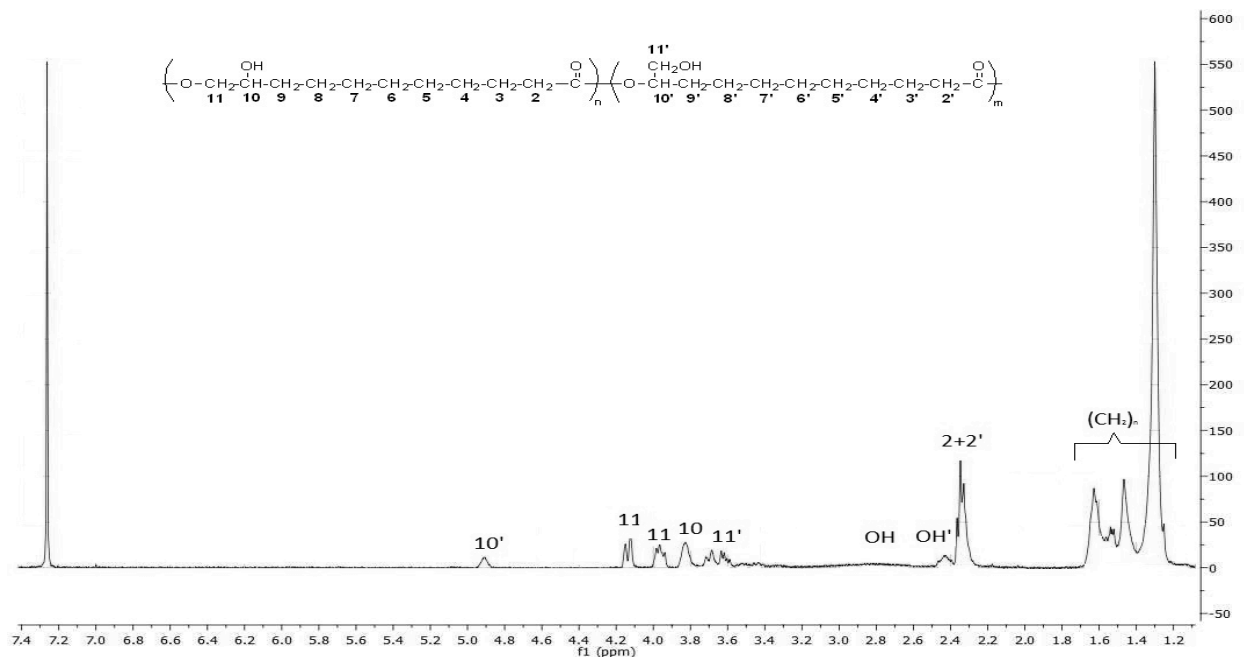


Figura 4.13. Espectre de ¹H de RMN en CDCl₃ del copolièster obtingut mitjançant la polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic.

Treball Fi de Grau Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic

Per realitzar l'assignació de les senyals de RMN-¹H es van utilitzar els resultats d'un estudi amb compostos model realitzat per altres membres del grup.

En la figura superior es pot observar l'espectre de RMN-¹H corresponent al polièster sintetitzat. A partir de la figura 4.13 podem observar que la polimerització s'ha donat completament, ja que les senyals corresponents a l'anell oxirà han desaparegut (2.4-2.9 ppm). No obstant, la informació més rellevant que aporta l'espectre és la possibilitat de distingir les senyals resultants dels diferents productes d'obertura tant el normal (atac al carboni menys substituït), protons H₁₀ i H₁₁ respectivament i l'obertura anormal (atac al carboni més substituït), protons H_{10'} i H_{11'} respectivament. Aquest conjunt de senyals apareixen entre 3.4-5.2 ppm i a partir de la seva integració podem saber la relació de producte d'obertura normal i anormal. Per aquest cas concret la relació establerta a partir de les integrals és de 56 % de producte d'obertura normal i 44 % de producte d'obertura anormal. Aquesta relació va ser establerta a partir de les integracions de les senyals dels protons H₁₁ i H_{11'}. Per tant a partir dels resultats obtinguts anteriorment podem concloure que el polièster sintetitzat és un copolímer amb diferents subunitats i que amb aquest tipus de catalitzador l'obertura normal és dona de manera lleugerament més favorable.

En la següent figura (Figura 4.14) es poden observar els resultats de l'assaig realitzat per SEC, a partir d'aquest assaig es pot concloure que el copolímer sintetitzat presenta una distribució de pesos moleculars monomodal relativament estreta, amb valors de Mn =3700, Mw=5500 i un D=1.47, respecte al poliestirè.

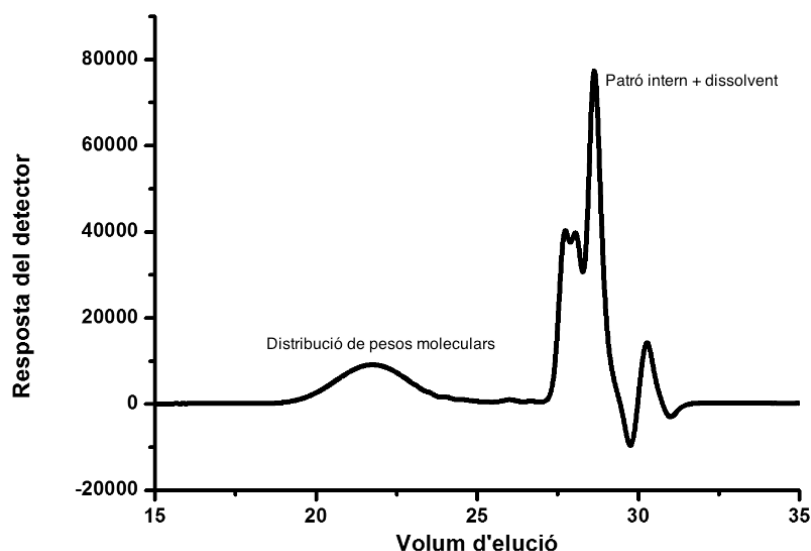


Figura 4.14. Cromatograma del copolímer analitzat per SEC.

Per acabar la caracterització del polímer, es va realitzar un assaig per DSC, amb l'objectiu d'obtenir informació sobre la cristallinitat del polímer i el seu comportament depenent de la temperatura. En la figura 4.15 s'observen els resultats obtinguts. A partir d'aquesta figura podem concloure que el polímer sintetitzat és semicristal·lí, ja que es poden observar dos endotermes de fusió a 78°C i 97 °C, respectivament.

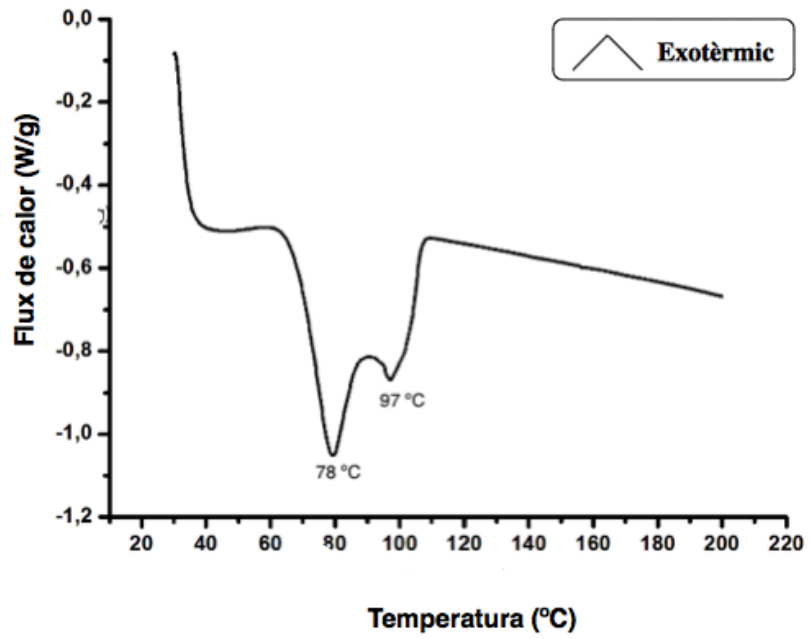


Figura 4.15. Corba diferencial de calor del corresponent copolièster.

5. Gestió de residus

El tractament correcte dels residus és essencial tant per el seu aprofitament i eliminació com per aconseguir el mínim impacte en el medi ambient. Els residus químics que es generen al laboratori tenen certa perillositat, degut a les seves propietats físico-químiques. Com succeeix en qualsevol tipus de residus, la gestió dels residus químics del laboratori ha d'incloure operacions enfocades a la minimització de la producció d'aquests i a la promoció de la recollida selectiva i l'optimització dels mètodes d'eliminació.

En el laboratori on he realitzat el treball, els residus no es tracten de forma directa sinó que en funció de la seva naturalesa, propietats físico-químiques, possibles reaccions secundaries i tractament final, els residus es separen en diferents bidons i després aquests són enviats a l'empresa corresponent perquè digui a terme el seu tractament. A continuació, es mostra una taula (Taula 4.1) dels diferents tipus de bidons que es poden trobar al laboratori per la separació dels residus pertinents.

Taula 5.1. Gestió de residus al laboratori.

Bidó	Tipus de residus
Dissolucions aquoses	En aquest bidó podem introduir qualsevol solució en la qual el dissolvent majoritari sigui aigua.
Dissolucions de compostos no halogenats	Aquest bidó engloba totes aquelles dissolucions les quals el dissolvent utilitzat es dissolvent diferent a l'aigua i no conté en la seva estructura halògens.
Dissolucions de compostos halogenats	Les dissolucions de compostos halogenants constitueixen totes aquelles solucions que continguin com a dissolvent un compost halogenat com el CHCl_2 o bé algun reactiu que contingui halògens en la seva estructura
Dissolucions de metalls pesants	Els metalls pesants són elements amb una elevada toxicitat, per tant és important la seva separació. Les dissolucions que contenen qualsevol tipus d'aquest elements es dipositen en aquest bidó.
Dissolucions de permanganat	Com els seu propi nom indica, en aquest bidó es dipositen totes les dissolucions que continguin permanganat.
Sòlids	En aquest bidó s'introdueix qualsevol tipus de residu que el seu estat físic sigui sòlid, ja pot ser un reactiu o un paper de filtre.
Vidre contaminat	Qualsevol objecte de vidre que s'hagi trencat o esquerdat durant una operació al laboratori, s'ha de dipositar en aquest bidó
Xeringues	S'introdueixen en aquest bidó les xeringues que ja no serveixen per a l'ús en el laboratori degut a qualsevol defecte ocasionat en elles.
Agulles de xeringues	Les agulles de xeringa es separen de la xeringa i es dipositen en aquest bidó.
Paper	Aquest bidó serveix per recollir tota classe de residu de paper que no hagi estat contaminat per cap producte o reactiu.

6. Conclusions

- Of all the methods described in the literature for the epoxidation of alkenes the most sustainable are those that use oxidizing agents of low molecular weight such as hydrogen peroxide, although the most effective are those which use peracids such as MCPBA.
- According to literature the most efficient method for the epoxidation of 10-undecenoic acid is the use of MCPBA.
- Epoxidation of 10-undecenoic acid with MCPBA, provides high conversion but the final product is difficult to be isolated without using chromatographic techniques.
- Epoxidation of 10-undecenoic acid with other oxidizing agents gives unsatisfactory results due to the high reactivity of the final epoxide group which produces different percentages of the ring opening byproducts.
- Epoxidation of 10-undecenoic acid with the enzyme 435, constitutes the most effective and sustainable epoxidation method.
- Selective ester hydrolysis of methyl 10-undecenoate is also an effective method to produce the 10,11-epoxyundecanoic acid.
- The polymerization of 10,11-epoxyundecanoic acid proceeds effectively under quite mild conditions using tetrabutylammonium bromide (TBAB) as catalyst.

7. Referències

- ¹Report of United Nations Conference on Environment and development, Rio de Janeiro, Brazil, June 3-14, 1992. <http://www.un.org/documents/ga/conf151/aconf15126-1annex1.htm>, Accessed, April 10, 2014.
- ² Metzger, J. O. *Chemosphere* **2001**, 43, 83
- ³Eissen, M.; Metzger, J. O.; Schmidt, E.; Scheneidewind, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 415
- ⁴Warwel, S.; Brüse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Rühgen, M. *Chemosphere* **2001**, 43, 39
- ⁵de Espinosa, M. L.; Meier, A. R. M. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 837.
- ⁶ Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites.; Mohanty, A. K; Misra, M; Drzal, L. T; Eds.; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, 2005.
- ⁷Yu, L.; Dean, K.; Li, L. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 576
- ⁸ Fatty Acid and Lipid Chemistry.; Gunstone, F., Eds.; Blackie Academic and Profesional, London, 1996.
- ⁹Gunstone, F. D. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2001**, 103, 307
- ¹⁰March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism, and Structure 5thed; Smith, M. B., March, J., Eds.; Wiley Interscience, John Wiley & Sons: Canada 2001.
- ¹¹a) Li, F.; Larock, R. C.; Otaigbe, J. U. *Polymer* **2000**, 41, 4849. b) Li, F.; Larock, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 80, 658.
- ¹²Kandanarachchi, P.; Guo, A.; Petrovic, Z. *J. Mol. Catal. A.Chem.* **2002**, 184, 65.
- ¹³Li, L.; Coppola, E.; Rine, J.; Miller, L. J.; Walker, D. *Energy Fuels*. **2010**, 24, 1305.
- ¹⁴ Sonntag, N. O. V. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1982**, 59, 795.
- ¹⁵ Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical technology: Oil Castor; Naughton C. F., Eds John Wiley & Sons, 2011, 1-20.
- ¹⁶Rielp, M. H.; Pettrak, J.; Faulstich, M.; Hermann, A. W. *Macromol.Symp.* **2010**, 293, 39.
- ¹⁷ Meier, R. A. *Macromol.Chem. Phys.* **2009**, 210, 1073.
- ¹⁸Química Orgànica Quinta Edición.; Morrison, T. R, Boyd, N. R., Eds Addison Wesley Iberoamericana S.A: México 1990, 702-704.
- ¹⁹Functional Group Chemistry.; Hanson, R. J., Eds.; The Royal Society Of Chemistry: 2001, 44-46.
- ²⁰Química Orgànica Quinta Edición.; Bruice, Y. P., Eds Pearson Educación de México, 2008.

- ²¹Shayne G. C. Sam. The mechanism of Lewis Acid Catalysed Epoxide Rearrangement To Aldehyde. Directed by Jim Coxon. Doctoral Thesis. University of Canterbury. February 2005.
- ²² Sheldon. A. R. *The E factor: Publications* [Web en línia] [Consulta: 6-05-14]
- ²³Trost, M. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 259.
- ²⁴Curzons, D. A.; Constable, C. J. D.; Mortimer, N. D.; Cunningham, L.V. *Green Chem.* **2001**, *3*, 1
- ²⁵Green Organic, Chemistry: Strategies, Tools, and Laboratory Experiments.; Doxsee, M. K.; Hutchison, E. J. Eds Brooks/Cole: Belmont, CA **2004**.
- ²⁶Anderson, K. W.; Veysoglu, T. *J. Org. Chem.***1973**, *38*, 2267.
- ²⁷Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *J. Org. Chem.***1999**, *64*, 2966.
- ²⁸Ueno, S.; Yamaguchi, K.; Yoshida, K.; Ebitani, K.; Kaneda, K. *Chem. Commun.***1998**, 295.
- ²⁹Rinaldi, R.; Sepúveda, J.; Schuchardt, U. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 281.
- ³⁰Pillai, R. U.; Sahle-Demessie, E.; Varma, S. R. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2909.
- ³¹Bösing, M.; Nöh, A.; Loose, I.; Krebs, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7259.
- ³²Ben-Daniel, R.; Khenkin, M. A.; Neumann, R. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3722.
- ³³Venturello, C.; D'Aloisio, R.; Bart, J. C. J.; Ricci, M. *J. Mol. Catal.* **1985**, *32*, 107.
- ³⁴Sato, K.; Aoki, M.; Ogawa, M.; Hashimoto, T.; Panyella, D.; Noyori, R. *Bull Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 905.
- ³⁵Sato, K.; Aoki, M.; Ogawa, M.; Hashimoto, T.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8310.
- ³⁶Maheswari, U. P.; de Hoog, P.; Hage, R.; Gamez, P.; Reedjik, J. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1759.
- ³⁷The Porphyrin Handbook Volume I: Synthesis and Organic Chemistry.; Kadish. M. K., Smith, M. K., Guillard. R., Eds.; Academic Press: San Diego, USA 2000.
- ³⁸Traylor. T. G.; Miksztal, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7443.
- ³⁹Pietikäinen. Pekka. Mn-Salen Catalyzed Asymmetric Epoxidation: Search For New Oxidation Systems. Directed by Gösta Brunow. Doctoral Thesis. University of Helsinki. June 2001.
- ⁴⁰Battioni, P.; Renaud, J. F.; Bartoli, M.; Reina-Artiles, M.; Fort, M.; Mansuy, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8462.
- ⁴¹Renaud, J-P.; Battioni, P. Bartoli, F. J.; Mansuy, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 888.
- ⁴²Banfi, S.; Legramandi, F.; Montanari, F.; Pozzi, G.; Quici S.; *J. Chem. Soc. Commun* **1991**, 18,1285.

- ⁴³Anelli, L. P.; Banfi, L.; Legramandi, F.; Montanari, F.; Pozzi, G.; Quici, S. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1993**, 1343.
- ⁴⁴d'A. Rocha Gonsalves, M. A.; Serra, C. A. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 168, 25.
- ⁴⁵Traylor, T. G.; Tsuchiya, S.; Byun, Y.-S.; Kim, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2775.
- ⁴⁶Traylor, T. G.; Kim, C.; Richards, J. L.; Xu, F.; Perrin C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3468.
- ⁴⁷Nam, W.; Oh, S.-Y.; Sun, J. Y.; Kim, J.; Kim, W.-K.; Woo, K. S.; Shin, W. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 7903.
- ⁴⁸Atwood, A. D.; Harvey, J. M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 37
- ⁴⁹Yoon, H.; Wagler, R. T.; O'Connor, J. K.; Burrows, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4568.
- ⁵⁰Katsuki, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 113, 87
- ⁵¹Berkessel, A.; Frauenkron, M.; Schwenkreis, T.; Steinmetz, A.; Baum, G.; Fenske, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 113, 321
- ⁵²Pietikäinen, P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 165, 73
- ⁵³Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Mohammadpoor-Baltork, I.; Shams, E.; Rasouli, N. *Appl. Catal., A* **2008**, 334, 106
- ⁵⁴Schröder, K.; Tong, X.; Bitterlich, B.; Tse, K. M.; Gelalcha, G. F.; Brückner, A.; Beller, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6339.
- ⁵⁵Schröder, K.; Enthaler, S.; Bitterlich, B.; Schulz, T.; Spannenberg, A.; Tse, K. M.; Junge, K.; Beller, M. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 5471.
- ⁵⁶Hasan, K.; Brown, N.; Kozak, M. C. *Green Chem.* **2011**, 13, 1230.
- ⁵⁷Meunier, B.; de Visser, P. S.; Shaik, S. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3947.
- ⁵⁸Cytochrome P450: Structure, Mechanism, And Biochemistry Second Edition.; Ortiz de Montellano, R. P., Eds Plenum Press-New York and London. 1995
- ⁵⁹Ankudey, G. E.; Olivo, F. H.; Peeples, L. T. *Green Chem.* **2006**, 8, 923.
- ⁶⁰Rüsch gen. Klass, M.; Warwel, S. *Ind. Crop. Prod.* **1999**, 9, 125.
- ⁶¹Yadav, D. G.; Satoskar, V. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 74, 397
- ⁶²Cravotto, G.; Gaudino, C. E.; Barge, A.; Binello, A.; Albertino, A.; Aghemo, C. *Nat. Prod. Lett.* **2010**, 24, 428.
- ⁶³Iskra, J.; Bonnet-Delpon, D.; Bélgué, J.-P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 1001.
- ⁶⁴Morris, S. L.; Girouard, P. M.; Everhart, H. M.; McClain, E. W.; van Paridon, A. J.; Pike, D. R.; Goh, C.; *Inorg. Chim. Acta* **2014**, 413, 149.
- ⁶⁵Sheng, X.; Horner, H. J.; Newcomb, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13310.
- ⁶⁶Chen, X.; Su, Z.; Horner, H. J.; Newcomb, M. *Org. Biomol. Chem.* **2011**, 9, 7427

- ⁶⁷Venturello, C.; D'Aloisio, R. *J. Org. Chem.* **1998**, 53, 1556.
- ⁶⁸White, E. J.; Earls, D. J.; Sherman, W. J.; López, C. L.; Dettloff, L. M.; *Polymer.* **2007**, 48, 3990.
- ⁶⁹Fernández-Francos, F.; Foix, D.; Serra, A.; Salla, J. M.; Ramis, X. *React. Funct. Polym.* **2010**, 70, 798.
- ⁷⁰Muggee, J.; Vogl, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1984**, 22, 2501.
- ⁷¹Marcel, S. F.; Jie, K. L.; Lam, C. K. *Ultrason. Sonochem.* **1995**, 2, 11.
- ⁷²Fangming, J.; Yun, J.; Guangming, L.; Kishita, A.; Tohji, K.; Enomoto, H. *Green Chem.* **2008**, 10, 612.
- ⁷³Campanella, A.; Fontanini, C.; Baltanás A. M. *Chem. Eng. J.* **2008**, 104, 466.
- ⁷⁴Liu, Y. Z.; Ji, J-X.; Li, B-G. *J. Chem. Soc. PerkinTrans I.* **2000**, 3519.



Síntesi i polimerització de l'àcid 10,11-epoxiundecanoic by [Moreno Guerra, Adrian Bargalló Ronda, Joan Carles](#) is licensed under a [Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional License](#).

Puede hallar permisos más allá de los concedidos con esta licencia en <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ca>