

VALORIZACIÓN DE FURFURAL VÍA DIFERENTES REACCIONES MULTICOMPONENTES USANDO $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

José Martínez^a, **Eliana Nope**^{a*}, Hugo Rojas^a, Ángel Sathicq^b y Gustavo Romanelli^b.

^aUniversidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Tunja, Colombia.

^bCentro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. J.J. Ronco" (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT-CONICET. Calles 47 N° 257, B1900 AJK, La Plata, Argentina).

*e-mail: eliana.nope@uptc.edu.co

Introducción

Furfural es un bloque de construcción ampliamente aplicable para la próxima generación de biocombustibles, bioplásticos, adhesivos ecológicos y productos de la química fina [1]. Se obtiene por la deshidratación de *D*-xilosa y requiere una elevada temperatura y la presencia de un ácido fuerte. Catalizadores ácidos convencionales (H_2SO_4 , HCl y H_3PO_4), han sido utilizados de manera eficiente [2], sin embargo generan problemas de corrosión en el reactor y requieren procesos especiales para su neutralización. Por otra parte, la generación de moléculas complejas y la diversidad de sustratos simples, así como la combinación de aspectos ambientales y económicos, representan un gran desafío en la química orgánica moderna. Reacciones multicomponentes (RMCs) que involucran procesos consecutivos han surgido como poderosas herramientas para alcanzar este objetivo [3]. Dos RMCs interesantes son las reacciones de Hantzsch y Biginelli que son clave para obtener heterociclos nitrogenados polisustituídos que presentan excelente actividad biológica, antibacteriana, entre otras, pero su preparación implica el uso de catalizadores ácidos convencionales [4]. La necesidad de un enfoque "verde" ha fomentado el uso de sólidos ácidos fuertes como sustitutos de estos catalizadores [5]. Sólidos con grupos sulfónicos han sido ampliamente explorados [6]. En este trabajo, se estudiaron catalizadores sólidos con propiedades ácidas y magnéticas en la conversión de xilosa a furfural y su valorización como bloque de construcción en reacciones multicomponentes de Biginelli y Hantzsch.

Resultados

Los sólidos sintetizados $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ fueron caracterizados por curvas de magnetización medidas en un magnetómetro VersaLab, isotermas de N_2 a 77 K, medidas en un Micromeritis ASAP 2020. Se usó FTIR en un espectrómetro Nicolet IS50. La capacidad ácida se determinó por valoración potenciométrica con NaOH (ac) 0,01 M [7].

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas encapsuladas y funcionalizadas muestran un comportamiento superparamagnético [8], sin embargo la respuesta magnética de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ cae drásticamente cuando son funcionalizados con grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. Una mejor dispersión de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ se observa en sólidos con alta área superficial mostrando una relación lineal con la capacidad ácida. En el análisis de FTIR se observa una banda de absorción a 534 cm^{-1} que se asocia con las partículas de Fe_3O_4 [9]. Estas bandas disminuyen con el recubrimiento de SiO_2 y posterior funcionalización con grupos $-\text{SO}_3\text{H}$.

La evaluación catalítica de los sólidos se estudió en la reacción de deshidratación de xilosa a furfural. En 4 horas de reacción los catalizadores mostraron la formación hacia furfural. La conversión fue mayor en los sólidos no magnéticos (69%) sin embargo la presencia de las nanopartículas magnéticas permiten una fácil separación, por lo que $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ se estudió en la valorización de furfural en reacciones de Hantzsch y Biginelli con el fin de obtener diferentes heterociclos de manera selectiva y bajo condiciones libres de solvente. Las condiciones óptimas de reacción fueron: furfural/ acetoacetato de etilo o metilo/ urea o tiourea (1:1:1.5), 25 mg de catalizador, temperatura de reacción 80°C y tiempo de reacción 1.5 h para el protocolo de Biginelli. También se estudió este protocolo usando furfural/ trifluorometilacetoacetato de etilo/ urea o tiourea. En todos los casos, las reacciones procedieron sin problemas y de manera eficiente mostrando rendimientos del 80 y 90% para 3,4-dihidropirimidin-2-(1H)-onas (tionas) y del 81 y 91% para trifluorometilhexahidropirimidina. Para el protocolo de Hantzsch se utilizó furfural/ acetoacetato de etilo o metilo y acetato de amonio o anilina como fuente de nitrógeno, los productos fueron obtenidos con alta selectividad y libres de productos secundarios con rendimientos del 85 y 91%. En estas reacciones el catalizador fue separado usando un campo magnético externo.

Conclusiones

Los procedimientos presentan ventajas de bajo impacto ambiental, altos rendimientos, selectividad, tiempo de reacción corto y fácil separación del catalizador. La respuesta magnética y la capacidad ácida de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ caen drásticamente cuando el sólido es funcionalizado con grupos $-\text{SO}_3\text{H}$; sin embargo, se pueden separar fácilmente, además métodos catalíticos simples se desarrollaron para la obtención de furfural y la preparación de varios heterociclos a partir de reacciones multicomponentes usando $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$.

Referencias

- [1] G. H. Jeong, E. G. Kim, S. B. Kim, E. D. Park, and S. W. Kim, "Fabrication of sulfonic acid modified mesoporous silica shells and their catalytic performance with dehydration reaction of d-xylose into furfural," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 144, pp. 134-139, 2011.
- [2] D. Nandan, P. Sreenivasulu, L. N. Sivakumar Konathala, M. Kumar, and N. Viswanadham, "Acid functionalized carbon-silica composite and its application for solketal production," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 179, pp. 182-190, 2013.
- [3] M. S. Singh and S. Chowdhury, "Recent developments in solvent-free multicomponent reactions: a perfect synergy for eco-compatible organic synthesis," *RSC Advances*, vol. 2, pp. 4547-4592, 2012.
- [4] O. C. Agbaje, O. O. Fadeyi, S. A. Fadeyi, L. E. Myles, and C. O. Okoro, "Synthesis and in vitro cytotoxicity evaluation of some fluorinated hexahydropyrimidine derivatives," *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, vol. 21, pp. 989-992, 2011.
- [5] P. T. Anastas and J. B. Zimmerman, "Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, pp. 94A-101A, 2003/03/01 2003.
- [6] D. Yamaguchi, M. Kitano, S. Suganuma, K. Nakajima, H. Kato, and M. Hara, "Hydrolysis of Cellulose by a Solid Acid Catalyst under Optimal Reaction Conditions," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 3181-3188, 2009/02/26 2009.

- [7] M. L. Testa, V. La Parola, and A. M. Venezia, "Esterification of acetic acid with butanol over sulfonic acid-functionalized hybrid silicas," *Catalysis Today*, vol. 158, pp. 109-113, 2010.
- [8] Y. Wu, T. Zhang, Z. Zheng, X. Ding, and Y. Peng, "A facile approach to Fe₃O₄@Au nanoparticles with magnetic recyclable catalytic properties," *Materials Research Bulletin*, vol. 45, pp. 513-517, 2010.
- [9] S. Musić, S. Krehula, S. Popović, and Ž. Skoko, "Some factors influencing forced hydrolysis of FeCl₃ solutions," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 1096-1102, 2003.