

VALORIZACIÓN DE DESECHOS DE BIOMASA: OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE ALQUILFUROATOS Y DIHIDROPIRIMIDONAS CATALIZADA POR UN HETEROPOLIÁCIDO DE ESTRUCTURA TIPO PREYSSLER INCLUIDO EN SÍLICE

Omar M. Portilla Zúñiga¹, Eliana R. Nope Vargas¹, Angélica M. Escobar Caicedo¹,
Romina A. Frenzel¹, Ángel G. Sathicq¹, Gustavo P. Romanelli^{1,2}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA). La Plata, Buenos Aires, Argentina, ommipz@gmail.com

² Cátedra de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata. La Plata, Buenos Aires, Argentina, gpr@quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN:

Por desechos de biomasa se entiende cualquier material orgánico aparte de la materia prima para lo cual fueron sembrados, por ejemplo los desechos de hojas y bagazo de la caña durante la producción de azúcar o las cascara y semillas de frutas en la industria alimentaria; es abundante, de bajo costo y hasta el momento, la única fuente de carbono renovable en la tierra, lo que hace que sea una alternativa a las necesidades energéticas y materia prima para una amplia gama de aplicaciones en la síntesis de compuestos, que puede aliviar gradualmente la dependencia de los combustibles fósiles. De la biomasa se pueden obtener compuestos interesantes como ácido furoico y furfural, los cuales pueden ser usados como material de partida para la obtención de otros compuestos de interés como ésteres y heterociclos como las dihidropiridinas y derivados, que cuentan con aplicaciones en la industria farmacéutica y de alimentos entre otros. Por esto, su preparación por metodologías más limpias y eficientes puede considerarse un gran logro en la química contemporánea. En este trabajo se desarrolló y optimizó la síntesis de alquilfuroatos mediante la metodología de Fischer y la obtención de dihidropirimidonas por el método de Biginelli y de Hantzsch. Todos los procesos se desarrollaron en condiciones libres de disolvente mediante el uso de $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}@SiO_2$ como catalizador ácido reutilizable obteniéndose muy buenos rendimientos.

Palabras clave: Ésteres, Dihidropirimidonas, Heteropoliácidos, Síntesis eco-compatible.

INTRODUCCIÓN

Los procesos en los que se utilizan heteropoliácidos (HPAs) como catalizadores ácidos sólidos presentan numerosas ventajas sobre la catálisis que emplea ácidos

líquidos. Los HPAs no son corrosivos, son eco-compatibles y presentan menos problemas de eliminación. Es posible su reutilización y es más fácil su separación de productos líquidos comparado con catalizadores homogéneos [1]. Los heteropoliácidos, químicamente se pueden definir como clústeres moleculares que son notables por su diversidad estructural, sus propiedades ácidas y electrónicas. Estos compuestos son ácidos protónicos complejos que incorporan aniones polioxometálicos con octaedros metal-oxígeno como unidades estructurales básicas. El $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$ (Pentafofosfato (V)-triacontatungstato de Sodio), conocido como anión de Preyssler, es una estructura de gran tamaño, que encierran en su cavidad central un catión Na^+ , dicha cavidad está formada por cinco unidades PW_6O_{22} derivadas del anión de Keggin ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) que se han modificado por la eliminación de dos conjuntos de tres octaedros de WO_6 de las esquinas compartidas (figura 1). En estado sólido el anión se comporta como un ácido de Bronsted, siendo un ácido más fuerte que los ácidos sólidos convencionales como $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y las zeolitas HX y HY [2].

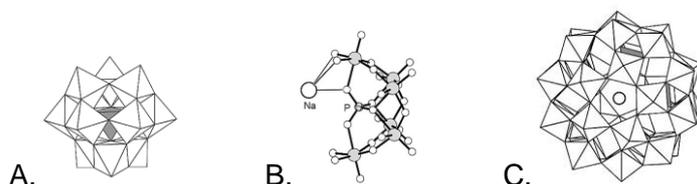


Figura 1. Representación poliédrica de A. Ácido de Keggin, B. unidad PW_6O_{22} . C. Ácido de Preyssler

Los HPAs tipo Preyssler han sido usados ampliamente en síntesis orgánica, algunos ejemplos son la síntesis de pirimidinas [3], 2-amino-4H-cromenos [4], 1,5-benzodiazepinas [5], isoxasoles [6], ésteres [7], etc. Basados en la capacidad del heteropolicompuesto de actuar como catalizador ácido en una amplia gama de reacciones, en este trabajo se desarrolla la optimización de la síntesis de alquifuroatos y dihidropirimidonas siguiendo las metodologías de Fischer y de Biginelli-Hantzsch respectivamente en condiciones libres de disolvente usando como catalizador el ácido de Preyssler $\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{29}\text{MoO}_{110}$ incluido en sílice (SiO_2) mesoporosa obtenido siguiendo un proceso sol-gel.

RESULTADOS

Síntesis de ésteres

Los resultados del test catalítico en la reacción de esterificación del ácido 2-furoico con butanol se muestran en la Tabla 1.

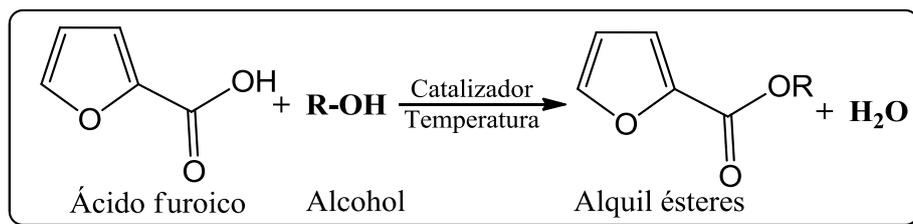


Tabla1. Reacción de esterificación utilizando $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}@SiO_2$

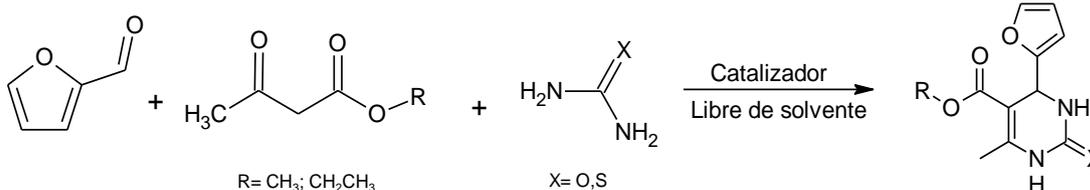
| Entrada | Temp. (°C) | Cantidad de catalizador (mg) | Relación ácido/alcohol (moles) | Rto% |
|---------|------------|------------------------------|--------------------------------|------|
| 1 | 125 | 100 | 1:33 | 89 |
| 2 | 125 | 150 | 1:33 | 92 |
| 3 | 125 | 200 | 1:33 | 93 |
| 4 | 95 | 200 | 1:33 | 23 |
| 5 | 140 | 200 | 1:33 | 95 |
| 6 | 125 | 50 | 1:11 | 77 |
| 7 | 125 | 50 | 1:6 | 93 |
| 8 | 125 | 50 | 1:2 | 97 |

De los resultados obtenidos en la Tabla 1, se puede observar que a mayores temperaturas mejores son los rendimientos obtenidos, y que variando la relación entre la cantidad de catalizador y la relación molar entre los sustratos se utilizan menores cantidades a la misma temperatura obteniendo un máximo rendimiento (Entrada 8). Se pudo determinar que las condiciones óptimas de reacción son: 50 mg de catalizador, relación molar ácido/alcohol: 1:2, y una temperatura de 125°C. Con estas condiciones se estudio la reacción variando el alcohol, utilizando hexanol y octanol con rendimientos de 95 y 98% respectivamente.

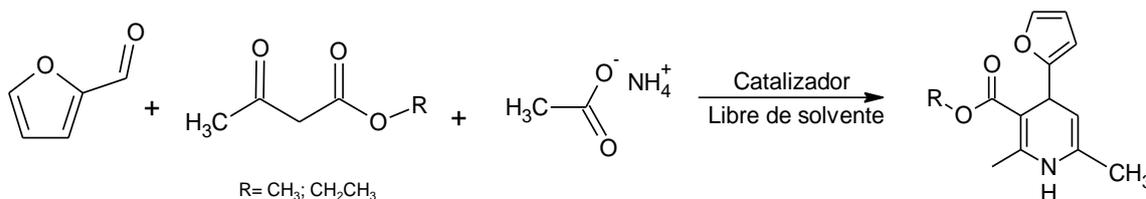
Síntesis multicomponente

Se estudió la síntesis multicomponente de Biginelli y Hantzsch, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Reacción Biginelli

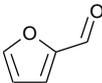
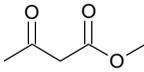
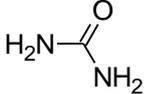
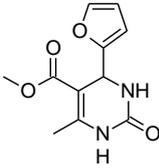
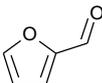
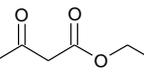
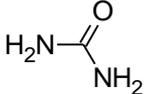
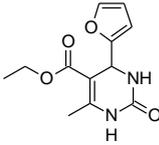
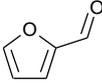
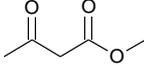
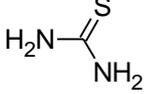
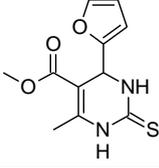
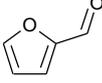
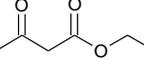
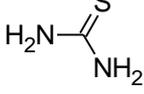
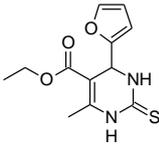
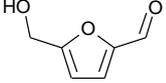
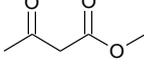
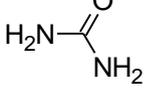
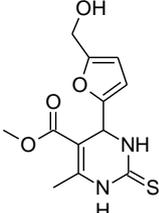
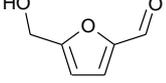
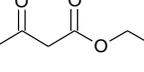
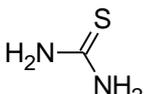
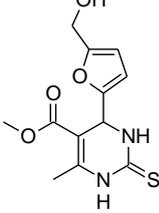
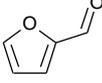
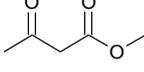
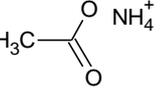
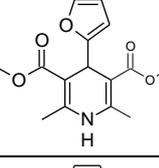
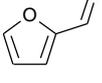
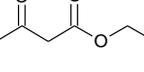
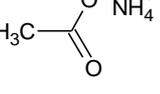
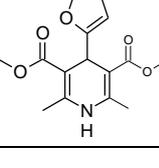


Reacción Hantzsch



Reacción síntesis multicomponente de Biginelli y Hantzsch.

Tabla 2. Condiciones de reacción para la síntesis multicomponente de Biginelli y Hantzsch.

| Entrada | Aldehído | β -cetoéster | Fuente de nitrógeno | Producto | Rendimiento (%) |
|---------|---|---|---|--|-----------------|
| 1 |  |  |  |  | 48 |
| 2 |  |  |  |  | 50 |
| 3 |  |  |  |  | 85 |
| 4 |  |  |  |  | 86 |
| 5 |  |  |  |  | 90 |
| 6 |  |  |  |  | 93 |
| 7 |  |  |  |  | 90 |
| 8 |  |  |  |  | 91 |

De los resultados obtenidos para las reacciones multicomponente de Biginelli (entrada 1-6) y Hantzsch (entrada 7 y 8) en la tabla 2, se puede observar que para la reacción

de Biginelli se obtienen rendimientos entre el 50 y el 90% usando condiciones libres de solvente a 80°C, en el caso de la reacción de Hantzsch se obtienen rendimientos del 90% en condiciones libre de solvente, usando furfural, acetoacetato de etilo y metilo y acetato de amonio con una relación molar 1:2:1 a 80°C con un tiempo de reacción de 1 hora. En todos los casos se observa solo la formación del producto de interés.

CONCLUSIÓN

Se sintetizó y caracterizó el catalizador ácido $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}@SiO_2$, y se estudió su actividad catalítica en reacciones de esterificación y en reacciones multicomponente de Hantzsch y Biginelli, encontrando que es un catalizador versátil y presenta excelentes rendimientos hacia los productos de interés.

REFERENCIAS

- [1] Romanelli, G. et al. *Mini Rev. Org. Chem.*, 6(4), 359-366, 2009.
- [2] Bamoharram, F.F et al. *Appl. Catal. A.*, 1(302), 42-47, 2006.
- [3] Heravi, M.M. et al. *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 1(249), 1-3, 2006.
- [4] Heravi, M.M. et al. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 15(17), 4262-4265, 2007.
- [5] Heravi, M.M. et al. *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 2(261), 156-159, 2007.
- [6] Heravi, M.M. et al. *Synth. Commun*, 1(38), 135-140, 2008.
- [7] Ruiz, D.M. et al. *Appl. Catal. A.*, 1(374), 110-119, 2010.