

Fotooxidación sensibilizada de furfural en medio n-butanólico. I. Análisis de los productos de reacción

Alberto Suzarte, Mayda Echeverría, Arístides Rosado y Mario Rodríguez

Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, AP 6880, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 17 de enero del 2000

Aceptado: 12 de julio del 2000

Palabras clave: Dihidrofuranonas, fotooxidación sensibilizada, furfural

Key words: Dihydrofuranones, sensitized photooxidation, furfural.

RESUMEN. Se estudió la oxidación fotosensibilizada de furfural en n-butanol a 60 °C. Puesto que se requiere un alto nivel de irradiación para alcanzar un nivel aceptable de conversión, resulta problemático desde el punto de vista económico y constructivo mantener una temperatura de reacción baja cuando se usa agua a temperatura ambiente como agente refrigerante. La naturaleza de los productos de reacción demuestra que a 60 °C el furfural no sólo reacciona con oxígeno singlete, una parte minoritaria es transformada por vía radicalica por oxidación con oxígeno triplete. Los productos de reacción pueden reaccionar a su vez tanto con oxígeno singlete como con oxígeno triplete o intervenir en reacciones con el solvente. La composición cuantitativa de la mezcla de reacción en fotooxidaciones con adición inicial de agua, o sin esta adición, fue similar. En ambos casos la 2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanona (I) y la 2,5-dihidro-5-butoxi-2-furanona (II) fueron los productos fundamentales. La 2,5-dihidro-5-butoxi-2-furanona fue aislada y caracterizada por primera vez. Este producto presenta interés como comonomero en copolimerización con el acetato de vinilo. Un estudio por RMN demostró que la estructura cíclica de este compuesto es estable a la temperatura de 120 °C o menores. Se discute la posible estructura de los compuestos volátiles sobre la base de sus espectros de masas. La composición cualitativa de la mezcla de productos de reacción fue analizada por cromatografía gaseosa y de capa fina, así como por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas. La naturaleza de los productos secundarios de la reacción demuestra que la oxidación radicalica y las reacciones con el solvente formadoras de acetales disminuyen el rendimiento en los compuestos (I) y (II).

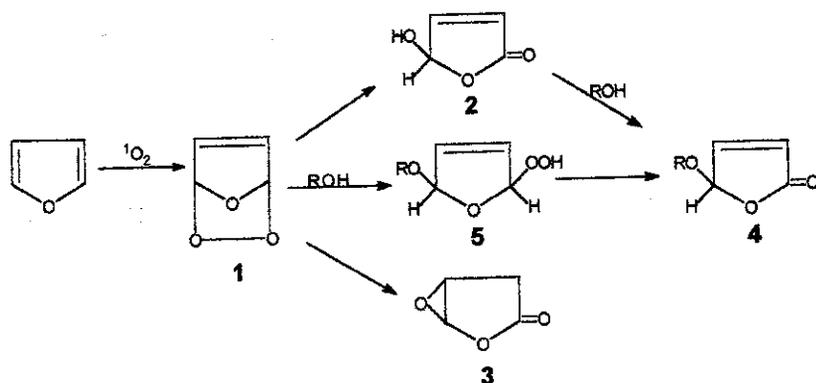
ABSTRACT. The photosensitized oxidation of furfural in n butanol at 60 °C was studied. Since a high level of radiation is necessary to achieve an acceptable yield of reaction products it is economically not simple to maintain a low reaction temperature using room temperature water for cooling. The nature of the reaction products reveal that the furfural at 60 °C, not only reacts with singlet oxygen, a minor part of the consumed furfural is transformed through radical oxidation with triplet oxygen. The reaction products can react further with either singlet or triplet oxygen or undergo reactions with the solvent. The qualitative composition of the reaction mixture in photooxidations with initially added water or without water addition was similar. In both cases, 2,5-dihydro-5-hydroxi-2-furanone (I) and 2,5-dihydro-5-butoxi-2-furanone (II) were the main reaction products. Last compound, a potentially interesting comonomer, was isolated and characterized. The cyclic structure of this compound has proved, by means of NMR, to be stable at the temperature of 120 °C or less. The possible structure of the volatile reaction products present in the reaction mixture is discussed on the basis of their mass spectra. The qualitative composition of the reaction products mixture is analyzed by means of GC, TLC and GC-MS. The nature of the by-products shows that radical oxidation reactions and butyral forming reactions lower the yield of the products I and II.

INTRODUCCION

La fotooxidación sensibilizada de furanos con oxígeno singlete ha sido profusamente estudiada.¹⁻¹⁰ Dado el carácter electrofílico del oxígeno singlete 6 y en razón del estudio cinético efectuado sobre la reacción de éste con furanos disustituídos en las posiciones 2 y 5, se ha propuesto que igual densidad electrónica en estas posiciones determina una adición de Diels-Alder sincrónica, mientras que para diferentes densidades electrónicas la reacción transcurre a través de un estado de transición asimétrico.^{8,9}

Fariña y col.⁷ demuestran que en la fotooxidación sensibilizada del furano en medio metanólico anhidro, los productos primarios son la 2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanona (esquema I, compuesto 2) y la 4,5 epoxitetahidro-2-furanona (esquema I, compuesto 3); esta última en proporción muy minoritaria. El producto final fundamental de la reacción, la 2,5-dihidro-5-metoxi-2-furanona (esquema I, compuesto 4), se forma por ulterior esterificación del compuesto 2, y no como se ha propuesto 3-5, por vía de la reacción del ozónido intermediario (esquema I, compuesto 1) con el metanol para dar lugar al correspondiente metoxihidroperóxido intermediario (esquema I, compuesto 5).

Lo anteriormente expresado es válido para furanos con átomos de hidrógeno en las posiciones 2 y 5. En este último caso un rápido reordenamiento del ozónido (esquema I, compuesto 1) con transferencia del hidrógeno de la posición 2 a la 5 permite la obtención directa de las 2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanona (esquema I, compuesto 2).



Esquema 1.

Para una serie de furanos sustituidos en posición 2 se han aislado sin embargo los metoxihidroperóxidos correspondientes.¹⁰ Para estos compuestos el rápido reordenamiento del ozonido intermediario es impracticable. Fariña y col.⁷ postulan que ocurre una descarboxilación del ozonido intermediario formado en la fotooxidación sensibilizada de ácidos furóicos, previa al reordenamiento que da lugar a las 2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanonas correspondientes.

En el caso de la fotooxidación sensibilizada de furfural en medio etanólico, se reporta que el producto final fundamental es la 2,5-dihidro-5-etoxi-2-furanona, así como la formación paralela del éster etílico del ácido fórmico.²

Es de esperar por tanto que la reacción en medio butanólico lleve a la formación de 2,5-dihidro-5-butoxi-2-furanona como producto fundamental. Puesto que el rendimiento cuántico de la reacción es bajo, para lograr altas conversiones de furfural se requieren elevados niveles de radiación y altas concentraciones de oxígeno molecular. Los altos niveles de radiación necesarios hacen costoso y complejo el efectuar la reacción a bajas temperaturas ($< 40^{\circ}\text{C}$) cuando se usa agua de enfriamiento a temperatura ambiente como medio refrigerante. Las reacciones propias de la oxidación radicalica iniciada fotolítica o térmicamente, así como otras reacciones como las de acetalización, pueden ocasionar, cuando la reacción se efectúa a temperatura algo más elevada (60°C), la formación de productos colaterales.

En el presente trabajo se hace un estudio analítico de la mezcla de los productos de esta reacción a fin de conocer mejor el peso relativo de los mecanismos involucrados en el proceso. Además se aísla y caracteriza a

la 2,5-dihidro-5-butoxi-2-furanona. Este compuesto presenta interés como comonomero, copolimerizado por ejemplo, con acetato de vinilo.

PARTE EXPERIMENTAL

Se fotooxidó al furfural (150 mL) en solución butanólica (1,36 mol/L) en ausencia y presencia de agua (4,03 mol/L) añadida inicialmente a la solución. Se utilizó rosa bengala (0,724 g/L) como sensibilizador óptico, una corriente de oxígeno de 100 mL/min., finamente dispersada, radiación de lámpara de tungsteno (600 W) filtrada por una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, la que también realiza la función de refrigerante. Esto último se logra haciendo circular la mencionada disolución por una camiseta interna del reactor de vidrio y por un intercambiador de calor externo en el que se utiliza agua a temperatura ambiente para su enfriamiento. La radiación partiendo de la lámpara situada en el centro del reactor de vidrio atravesaba la solución filtrante/refrigerante la mezcla de reacción y se reflejaba nuevamente hacia el seno del reactor mediante una cubierta de aluminio laminado situada sobre la pared externa del reactor. Temperatura de reacción: 60°C .

El furfural utilizado fue tratado con NaHCO_3 y destilado al vacío previo a su uso. El n-butanol y la rosa bengala utilizados fueron reactivos de calidad analítica de las firmas Merck y Fluka A.G., respectivamente.

Se utilizó un cromatógrafo checo Chrom 4, dotado de columnas rellenas y detectores de ionización de llama y de termoconductividad.

Los espectros de RMN se obtuvieron en un equipo JEOL FX-90Q, empleando DMSO como solvente. El análisis cualitativo de los productos de la reacción se realizó en un sistema CG-EM de la firma JEOL, modelo DX-300. La columna capilar usada

fue de FFAP, 30 m, la temperatura de la fuente iónica fue de 220°C y el voltaje de ionización de 70 eV.

RESULTADOS

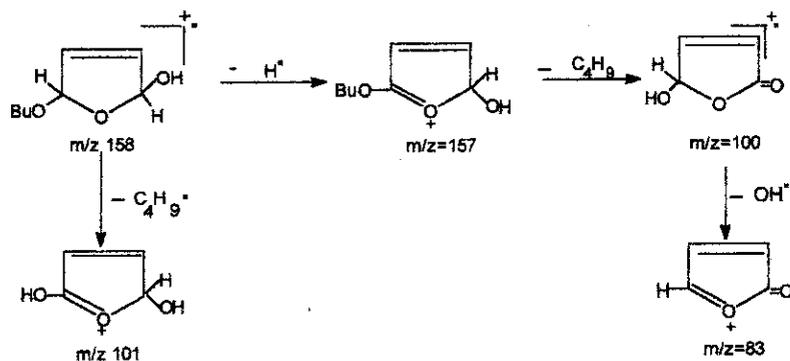
El análisis por cromatografía gaseosa de la mezcla de reacción muestra una composición cualitativa semejante para fotooxidaciones con adición inicial de agua o sin adición inicial de la misma. En la Figura 1 se muestra el cromatograma gaseoso obtenido de la mezcla de reacción en un experimento en que no se añadió agua inicialmente. Después de separar la casi totalidad del solvente y del furfural remanente se obtuvieron 3 fracciones de compuestos volátiles por destilación fraccionada al vacío (1 mm Hg), que destilaron a temperaturas entre 80 y 105°C . Las 3 fracciones totalizaron, en el caso de un experimento con adición inicial de agua, 93 mL, quedando 34 g de compuestos menos volátiles y resinas como residuo. Aproximadamente 20 mL se acumularon en la trampa de frío y contenían, según los resultados del análisis por CG, fundamentalmente furfural y minoritariamente los otros compuestos de la primera fracción volátil.

El análisis por cromatografía de capa fina (silicagel HF-254, solvente: benceno-metanol-ácido acético, 45:8:4), usando un revelador universal (ácido fosformolbídico) y otro selectivo a ácidos, (bromocresol pupura-etanol-KOH), evidenció que en las fracciones aisladas existen 2 componentes fundamentales, uno con $R_f = 0,93$, que posteriormente se identificó como correspondiente al pico 5 del cromatograma de la Figura 1 y otro con igual R_f ($R_f = 0,77$) que la 2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanona, ($R_f = 0,77$), patrón sintetizado según Fariña y col.⁷ Este compuesto, que se revela en capa fina con el revelador selectivo a ácidos, no se observa en el cromatograma gaseoso con toda probabilidad porque resinifica en las condiciones de este análisis. Es conocido que la 2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanona presenta equilibrio con su forma abierta denominada comúnmente como ácido β formil acrílico. Los residuos de destilación, analizados por capa fina, contenían también a este último compuesto. Puesto que su R_f coincide con el del patrón al variar la fase móvil o la fase estacionaria, se identifica esa sustancia como la 2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanona (compuesto I), lo que se sustenta igualmente por los resultados de otros estudios de la fotooxidación sensibilizada de furfural.^{2,4}

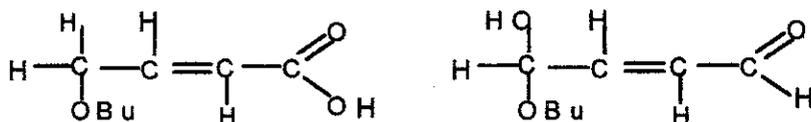
La primera fracción destilada presenta un enriquecimiento de las impurezas correspondientes a los picos 3 y 4 del cromatograma de la Figura 1 y el componente fundamental se corresponde con el pico 5 de la referida figura. Los espectros de masas de los

componentes de la fracción se muestran en la Figura 2.

A partir de su espectro de masas (**espectro A**) se puede asignar al compuesto más volátil (correspondiente al pico 3, Fig. 1) la estructura del 2,5-dihidro-5-butoxi-2-hidroxi-furano.



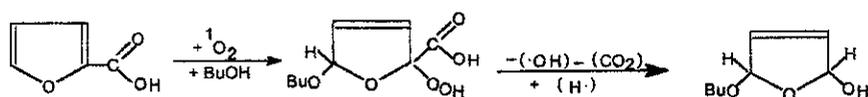
La isomerización parcial del M^+ a las estructuras abiertas



con ulterior pérdida de $-\text{COOH}$ y $-\text{CHO}$, respectivamente, puede explicar el origen de los pequeños fragmentos a m/z 113 y m/z 129.

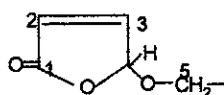
El compuesto de volatilidad intermedia (correspondiente al pico 4, Fig. 1) fue identificado como furoato de butilo al comparar su espectro de masas (**espectro B**, Fig. 2) con el de una muestra auténtica.

Tanto el furoato de butilo como el 2,5-dihidro-5-butoxi-2-hidroxi-furano pueden originarse a partir de ácido furoico formado por oxidación radicalica del furfural.



Al compuesto (C), muy mayoritario en las dos primeras fracciones destiladas y presente casi puro en la tercera, se le asignó la estructura de la 2,5-dihidro-5-butoxi-2-furanona (compuesto II, pico 5 del cromatograma de la Fig. 1, espectro C de la Fig. 2). Esta estructura fue confirmada por IR, RMN^{-1}H y RMN^{-13}C . El compuesto fue aislado puro, para lo cual se diluyeron las fracciones volátiles en éter etílico, se le extrajo el compuesto ácido I con agua, se evaporó el éter, se secó con Na_2SO_4 anhidro y se pasó el producto seco por una columna de óxido de aluminio activado. Finalmente se destiló al vacío (1 mm Hg), obteniéndose una fracción cromatográficamente pura, (índice de refracción 1,4500, densidad 1,045 a 26°C).

Espectros RMN



RMN^{-1}H (DMSO): 7.41 (dd, 1H, C_3 , $J_{2-3} = 5.2$) 6.27 (dd, 1H, C_2) 6.05 (dd, 1H, C_4 , $J_{2-4} = 1.11$).

RMN^{-13}C (DMSO): 170.59 (C_1), 124.49 (C_2), 151.96 (C_3), 130.74 (C_4), 69.61 (C_5).

Espectro IR (CCl_4): 1810.0, 1769.1 cm^{-1} ($\text{C} = \text{O}$, resonancia de Fermi¹¹).

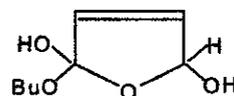
Los espectros RMN^{-1}H fueron obtenidos en DMSO a las temperaturas de 23, 40, 80, 100, y 120°C . Las señales

de todos los espectros corresponden exclusivamente a la forma cíclica.

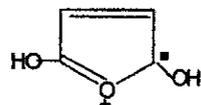
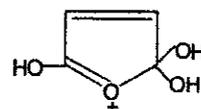
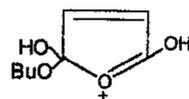
El análisis por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas de los productos de más baja volatilidad que permanecieron con los residuos de destilación evidenció la presencia de al menos 12 sustancias, además de los compuestos I y II (Fig. 3). A partir de los espectros de masas de estas sustancias se pueden postular de forma tentativa las masas moleculares para estos compuestos, como se muestra en la Tabla 1.

En la Tabla 1 se observa la posible presencia de isómeros. Los compuestos presentes en forma mayoritaria (además del pico 1 identificado como compuesto II), corresponden a los picos cromatográficos 2, 7, 9 y 13. Los espectros de masas de estos compuestos en ese orden se muestran en la Figura 4. Las consideraciones para la asignación tentativa de una posible estructura se muestran a continuación:

Espectro D. Si se considera al ion m/z 173 como el ($M^+ - 1$), se puede asumir la estructura



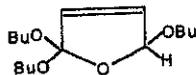
como posible. Las pérdidas sucesivas de un átomo de hidrógeno, buteno y agua pueden explicar la formación de los iones m/z 173, 117 y 99.



Este compuesto se puede formar tanto por oxidación del 2,5-dihidro-5-butoxi-2-hidroxi-furano, cuya presencia se propone a partir del espectro A, o por formación de hemiacetal a partir del compuesto I.

Espectro E. Asumiendo $M^+ = 286$, puede explicarse por pérdida sucesiva de butoxi; una o dos moléculas de

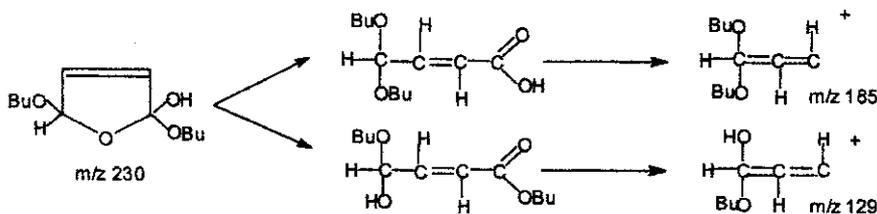
buteno y agua, la formación sucesiva de los iones m/z : 213; 157; 101 y 83. Otro proceso de fragmentación de menor importancia que implica la pérdida secuencial de H^+ , una, dos o tres moléculas de buteno, y finalmente agua, explicaría la formación de los iones m/z 285, 229, 173, 117 y 99. Los fragmentos iónicos formados se explican satisfactoriamente a partir de especies cíclicas, por lo que la estructura más probable resulta la siguiente:



La génesis de este compuesto pudiera explicarse tanto por butiralización y esterificación de la forma abierta (ácido- β -formil acrílico) del compuesto I, (2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanona), con ulterior ciclización, como también mediante reacciones similares sobre la forma cíclica de este compuesto.

Espectro F. Considerando $M^+ = 230$, se puede explicar la formación de los iones m/z 213, m/z 157, m/z 101, mediante eliminaciones sucesivas de hidroxilo y una o dos moléculas de buteno, respectivamente.

A partir de la isomerización parcial de $M^+ = 230$, y la pérdida de grupos, $-OOH$ y $-COOBu$ se puede explicar la formación de los iones m/z 185 y 129, respectivamente:



Espectro G. Considerando $M^+ = 288$ se puede asumir una estructura abierta, a partir de la cual se explican satisfactoriamente la formación de los iones m/z 185, 159, 129 y 103, por vía de dos rupturas alternativas que generan dos pares iónicos complementarios.

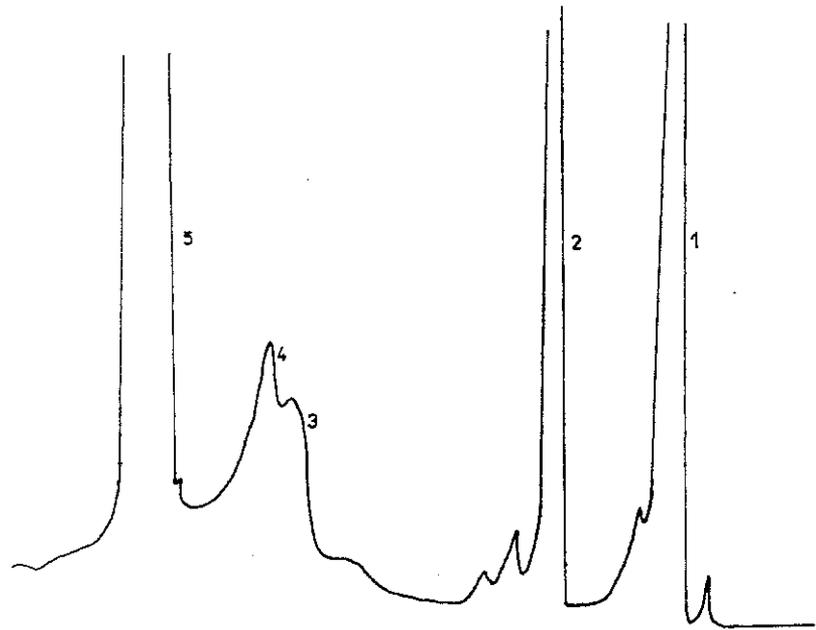
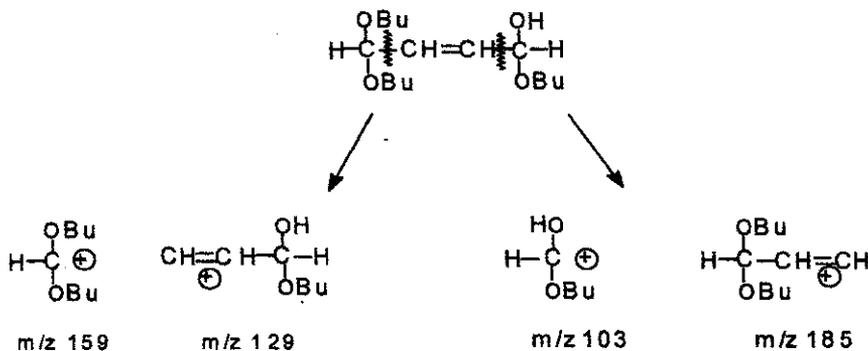
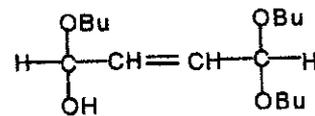


Fig. 1. Cromatograma gaseoso de la mezcla de productos de reacción. Fase estacionaria SE-30 5% sobre Supasorb AW, temperatura de horno 70-170 °C, 5 °C/minuto, gas portador 25 mL/min., detector; ionización por llama. Pico 1: butanol, pico 2: furfural

En el espectro se observa además la ocurrencia de otra alternativa de fragmentación que origina los iones m/z 287, 213, 157 y 101, por pérdidas sucesivas de un átomo de hidrógeno, butanol y una o dos moléculas de buteno. Esta secuencia es análoga a la que se observa en el espectro F, por lo que se puede asumir que la eliminación de butanol a partir del ión ($M-1$) conduce a una ciclización.

La estructura propuesta para este compuesto corresponde al aldehído maleico parcialmente butiralizado:



La génesis de este compuesto pudiera explicarse partiendo de ácido furoico intermediario por oxidación sea con oxígeno singlete o mediante mecanismo radicalico, posterior descarboxilación y apertura del anillo en presencia de agua.

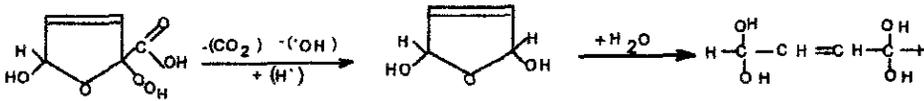


Tabla 1. Masas moleculares (MM) de los compuestos menos volátiles correspondientes al cromatograma de la Fig. 3 de acuerdo a sus espectros de masas

MM	156	174	214	214	216	158	286	216	230	260	260	230	288
Compuesto	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

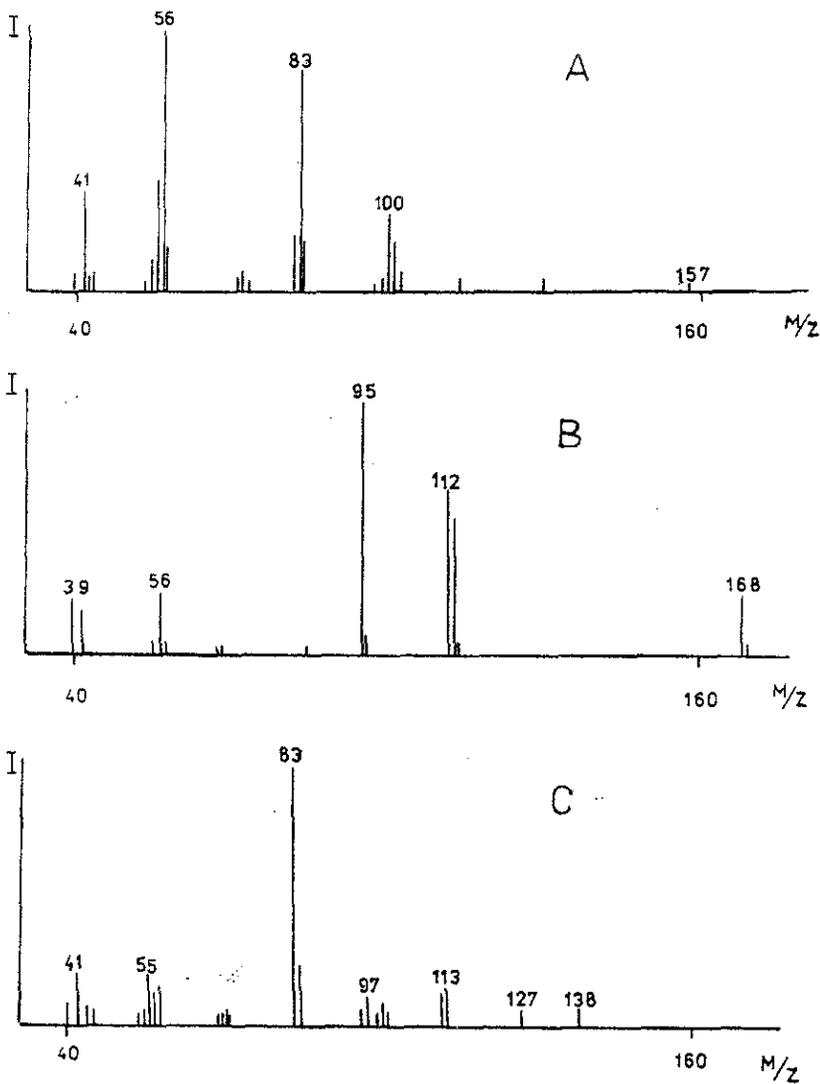


Fig. 2. Espectros de masas de los productos de reacción más volátiles.

A, B y C Espectros de masas correspondientes a los picos 3, 4 y 5, del cromatograma de la Fig. 1, respectivamente

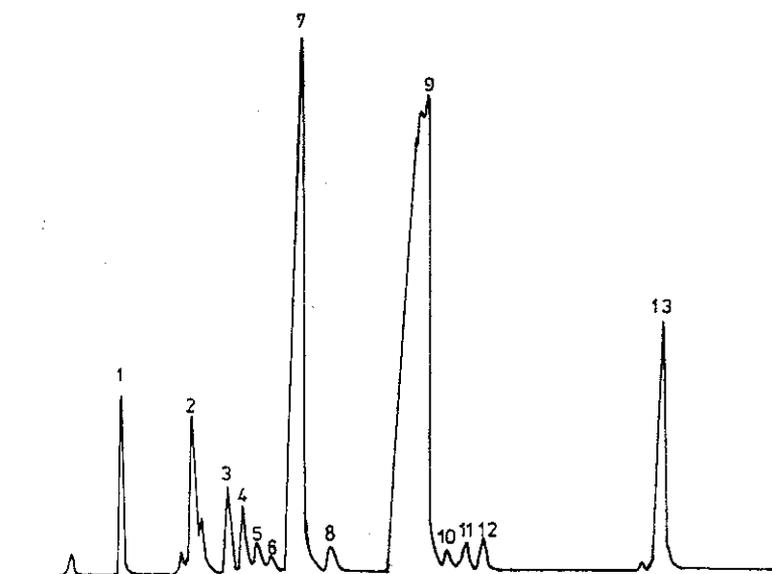


Fig. 3. Cromatograma gaseoso de los productos de más baja volatilidad

Una discusión detallada de los espectros de los productos minoritarios del cromatograma de la Figura 3 resulta demasiado extensa, si bien podrían proponerse en cada caso las estructuras más probables. En todos los casos se trata de compuestos cuya génesis puede explicarse por reacciones de oxidación radicalica en cadena, eventuales aperturas del anillo, esterificaciones y sucesivas butirilizaciones. Resulta evidente que el aumento del rendimiento de la reacción en compuesto II es posible si se logra disminuir la velocidad de los mencionados procesos.

CONCLUSIONES

La composición cualitativa de los productos no difiere grandemente cuando la reacción se efectúa partiendo de reactivos anhidros o se adiciona agua al inicio de la reacción.

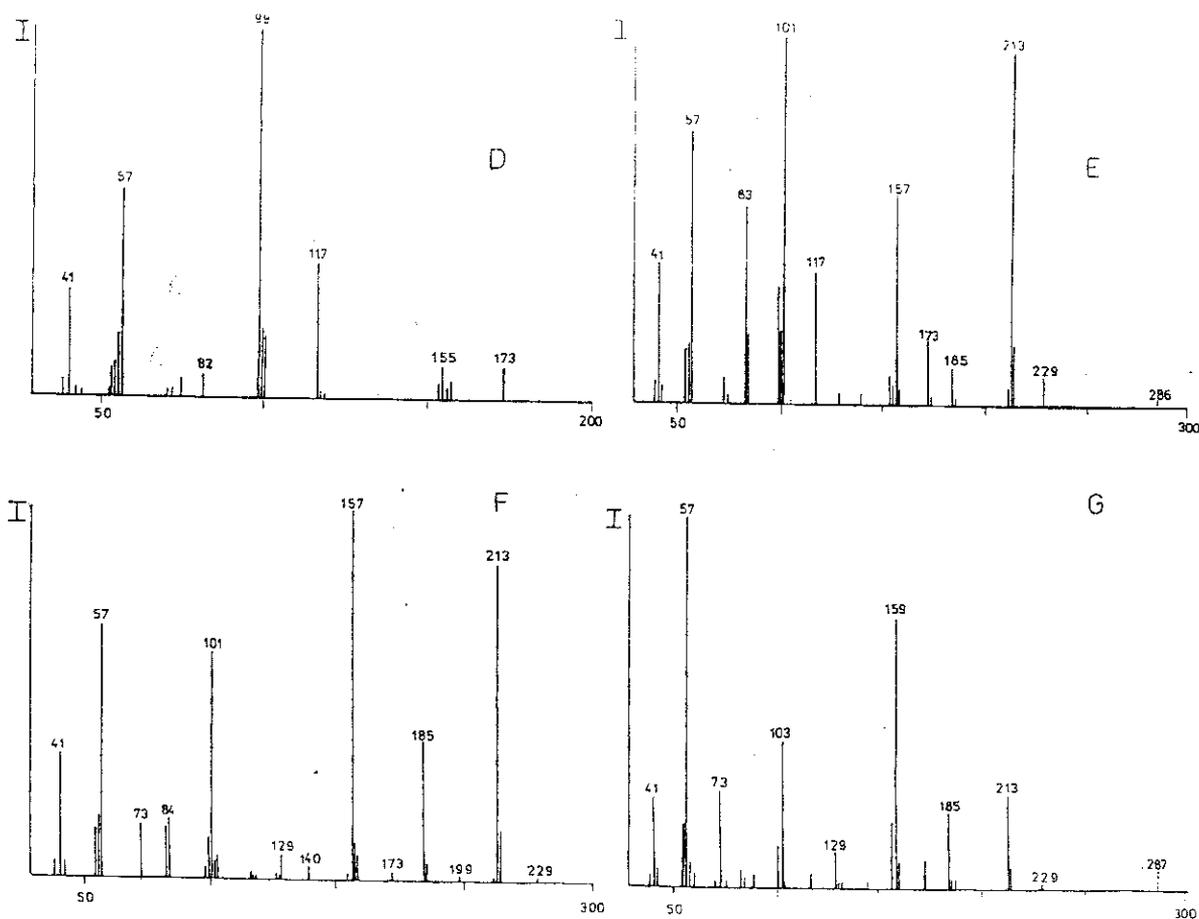


Fig. 4. Espectros de masas de los compuestos mayoritarios de la fracción de productos de más baja volatilidad. D, E, F y G Espectros de masas correspondientes a los picos 2, 7, 9 y 13, del cromatograma de la Fig. 3, respectivamente

Los productos fundamentales son la 2,5-dihidro-5-hidroxi 2 furanona (I) y la 2,5-dihidro-5-butoxi-2-furanona (II). El compuesto II, puro, es estable en su forma cíclica a temperaturas de hasta al menos 120 °C.

Teniendo en cuenta la estructura de los productos secundarios, las reacciones que originan una disminución del rendimiento en I y II son la oxidación radicalica de estos productos y del furfural de partida, la apertura de

anillos, y la sucesiva butiralización de grupos carbonilos.

BIBLIOGRAFIA

1. Schenk G.O. and Appel R. *Naturwiss*, **33**, 122, 1946.
2. Schenk G.O. *Angew. Chem.* **64**, 12, 1952.
3. Schenk G.O. *Ann.* **584**, 156, 1954.
4. Koch E. and Schenk G.O. *Chem. Ber.*, **99**, 1 984, 1966.
5. Foote C.S., Wuesthoff M.T., Wezler S., Burs-tain I.G. and Denny R. *Tetrahedron*, **23**, 2 583, 1967.
6. Foote C.S. *Acc. Chem. Res.*, **1**, 104, 1968.
7. Fariña F., Martín M.V. y Paredes M.C. *Ana-les de Química, Real Sociedad Española de Química*, 7, Serie C, No. 2, 213, 1982.
8. Cleñan E.L. and Mehrsheikh-Mohammadi. *J. Amer. Chem. Soc.*, **105**, 5 932, 1983.
9. Graziano M.L., Iesce M.R., Cim-miniello G. and Scarpati R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 1 699, 1988.
10. Iesce M.R., Cermola F., Graziano M.L. and Scarpati R. *Synthesis*, **9**, 944, 1994.
11. Fernández Bertrán J., Suzarte A., León R., Rodríguez R. y Echeverría M. *Revista CENIC, Ciencias Químicas*, **22**, 16, 1991.

EVENTOS DEL MINISTERIO DE EDUCACION SUPERIOR

DECIMA CONFERENCIA CIENTIFICA DEL ISPJAE

FECHA: Del 27 de noviembre al 2 de diciembre del 2000

SEDE: INSTITUTO SUPERIOR POLITECNICO " JOSE ANTONIO ECHEVERRIA "

TEMATICAS: Gestión universitaria ante el nuevo milenio. La organización de la ciencia y la técnica en las universidades. Primer congreso universitario de medio ambiente. Telemática y transmisión de datos. Bioingeniería, microelectrónica y electrónica aplicada, enseñanza de la ingeniería eléctrica, sistemas de control, la mujer en la ingeniería eléctrica. Enseñanza de la ingeniería civil, recursos del agua, carreteras y vías férreas. Enseñanza de la Matemática, Logística, Ingeniería industrial, Ingeniería de sistemas e informática educativa. Enseñanza de la Química. Enseñanza de la Ingeniería y la Arquitectura ante los retos del nuevo milenio y las nuevas tecnologías en la información y las comunicaciones en la Educación Superior. El deporte, la educación física y la recreación.

CUOTA DE INSCRIPCIÓN: 200.00 USD delegados y 100.00 USD acompañantes. Se pagará en el momento de la acreditación en el evento.

COMITÉ ORGANIZADOR: Dr. Arturo Boda González.

FAX: (537) 27 7129

E-MAIL: boda@tesla.ispjae.edu.cu

