

# Fotooxidación sensibilizada de furfural en medio n-butanólico.

## II. Efecto de la presencia de agua en la reacción

Alberto Suzarte y Mayda Echeverría

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: Fotooxidación sensibilizada, furfural

Key words: Sensitized photooxidation, furfural

**RESUMEN.** La fotooxidación sensibilizada de furfural en solución butanólica a 60 °C se efectuó con adición o no de agua al inicio de la reacción. En ambos casos los productos fundamentales fueron la 2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanona (I) (en equilibrio con su forma abierta el ácido  $\beta$ -formilacrílico) y la 2,5-dihidro-5-butoxi-2-furanona (II), mostrando la reacción con adición inicial de agua una mayor selectividad hacia el segundo de los productos mencionados. Esto es sorprendente, pues la presencia de agua debe dificultar la reacción de (I) con el n-butanol. La reacción de (I) con butanol ya tiene lugar en condiciones suaves y la separación de agua de la mezcla de reacción final de reacción por medio de destilación azeotrópica con butanol bajo vacío moderado a 60-80 °C favorece la obtención de rendimientos más elevados de (II). Cuando esto se efectúa en condiciones más severas (a presión atmosférica) las reacciones de sucesiva butiralización disminuyen el rendimiento en (II). El ácido fórmico, compuesto cuya formación es esperada como producto importante en concordancia con lo reportado en la literatura, se oxida en las condiciones en que se efectúa la reacción y puede constituir una fuente importante de formación de agua, lo que explica la formación de (I) en experimentos en que no se adiciona agua.

**ABSTRACT.** The photosensitized oxidation of furfural in butanol at 60 °C has been performed with addition or not of water at the beginning of the reaction. In both cases 2,5-dihydro-5-hydroxy-2-furanone (I) (in equilibrium with its non cyclic form, the  $\beta$ -formilacrylic acid) and 2,5-dihydro-5-butoxy-2-furanone (II) were the main reaction products, showing the reaction with initially added water a higher selectivity toward the second product. This behavior is surprising since the presence of large amounts of water should difficult the reaction with n-butanol of the first mentioned product. The reaction of (I) with butanol giving (II) occurs under mild conditions and the withdrawal of water from the final reaction mixture through azeotropic distillation with n-butanol at low vacuum and 60-80 °C favored the obtaining of higher yields of (II). When the azeotropic distillation was performed at more severe temperature conditions (at atmospheric pressure), butyralization reactions lowered strongly the yield of (II). Formic acid, expected to be from literature reports an important product of the photosensitized oxidation of furfural, is oxidized under the reaction conditions and therefore constitutes a source of water formation. This could explain the formation of (I) in experiments without addition of water.

### INTRODUCCION

Tal y como se discute en el trabajo precedente de esta serie, los productos fundamentales de la oxidación sensibilizada de furfural son la 2,5-

dihidro-5-hidroxi-2-furanona (I) y la 2,5-dihidro-5-butoxi-2-furanona (II). El compuesto (I) sólo puede formarse, teniendo en cuenta el mecanismo de reacción propuesto y generalmente aceptado<sup>1, 2</sup>, si el ozónido interme-

diario de la reacción de furfural con oxígeno singlete reacciona con agua presente o si el compuesto (II) formado según propone Schenk<sup>3</sup> se hidroliza en presencia de agua. Por tanto la presencia de agua en la mezcla de reacción debe tener importancia en la composición final de productos.

El presente trabajo pretende dilucidar cómo afecta la disminución o aumento del agua presente en la reacción al rendimiento en compuesto II y cuáles son las vías para elevarlo.

### 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. La reacción se efectuó a 60 °C, tal y como se describe en la Parte Experimental del trabajo precedente de esta serie.

La conversión de furfural y el rendimiento en II fueron determinados mediante cromatografía gaseosa de muestras de la mezcla de reacción. Las condiciones del análisis fueron: columna rellena 3,2 m, SE-30 5 % sobre Supasorb AW 80-100 mesh (BDH), temperatura de horno 70-170 °C, 8 °C/min, gas portador argón 20 mL/min y detector de ionización por llama. Para la detección de agua y ácido fórmico se utilizó una columna (2,4 m) rellena con Porapack, gas portador He, diferentes condiciones de análisis y detector de termoconductividad. La cinética de acumulación de compuestos peroxídicos se determinó por iodometría.

La mezcla de reacción fue directamente analizada por cromatografía gaseosa, determinándose el contenido del compuesto (II).

Posteriormente fue despojada de casi todo el solvente por destilación a 60-80 °C bajo vacío pobre y fue nuevamente analizada por cromatografía gaseosa, determinándose nuevamente el contenido del compuesto II. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

La cinética de acumulación de peróxidos totales fue seguida tanto en experimentos con adición inicial de agua como en aquéllos en que se partió de reactivos anhidros. En la Figura 1 se muestran resultados para dos experimentos representativos.

Los resultados de la Tabla 1 reflejan una mayor selectividad de la reacción con adición inicial de agua en la obtención del compuesto (II). Este comportamiento es sorprendente pues la presencia de cantidades considerables de agua deben promover la formación de (I), bien sea por reacción de ésta con el ozónido intermediario o por hidrólisis de (II). Una explicación del mencionado comportamiento puede ser el que la hidratación de los radicales peroxidicos disminuya su reactividad y por tanto la formación de subproductos por vía radicalica. Otra posible explicación se basa en la posible diferencia en las velocidades de reacción para la interacción entre el ozónido (intermediario primario) con agua o con butanol. Una alta velocidad de reacción con agua puede disminuir la formación de poliperóxidos y otros subproductos.

Por otra parte si se considera al compuesto (I) como precursor del compuesto (II), se puede inferir de los resultados de la Tabla 1 que la formación del compuesto (I) también está favorecida por la presencia de agua añadida al inicio de la reacción.

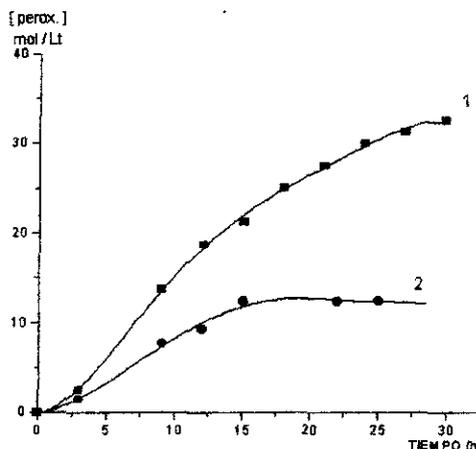


Fig. 1. Cinética de acumulación de peróxidos totales.

Curva 1: experimento 1 de la Tabla 1. Curva 2: experimento 2 de la Tabla 1

De los resultados expuestos en la Tabla I también se evidencia que durante el proceso de concentración de la mezcla de reacción a temperatura moderada tiene lugar un incremento de las cantidades del compuesto (II). Esto se puede explicar por la reacción del compuesto (I) con el n-butanol, favorecida por separación azeotrópica del agua durante la evaporación del n-butanol.

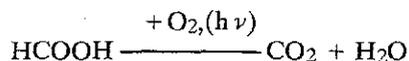
Al término de una reacción efectuada de forma similar a la del experimento 2 de la Tabla 1 se obtuvo un rendimiento de (II) al cabo de 30 h de 16,5 % molar. Después de concentrar la mezcla de reacción de la forma previamente descrita el rendimiento aumentó a 35,5 %. Al diluir la mezcla nuevamente con butanol anhidro y repetir la operación de concentración el rendimiento aumentó a 42,5 %. Estos resultados parecen corroborar la aseveración de que la reacción del compuesto I con alcoholes ocurre con relativa facilidad<sup>2</sup>. Cuando se añadió n-butanol y se efectuó el proceso de

concentración a presión atmosférica se observó una disminución del rendimiento en (II) y la aparición en los cromatogramas gaseosos de la mezcla resultante de cantidades considerables de compuestos que por sus espectros de masas parecen derivarse de reacciones de butiralización de los compuestos (I) y (II), así como de compuestos derivados de la apertura de los anillos lactónicos de los últimos.

En todas las reacciones estudiadas se detectó por cromatografía gaseosa en la mezcla final de reacción la presencia de cantidades relativamente elevadas de agua, pero no de ácido fórmico. Puesto que el ácido fórmico se reporta como producto fundamental de la reacción de fotooxidación sensibilizada del furfural en etanol a más bajas temperaturas<sup>3</sup> y puesto que en la reacción aquí estudiada tiene lugar la formación de agua en cantidades considerables, parece lógico considerar la posible ocurrencia de la fotooxidación del ácido fórmico:

Tabla 1. Conversión de furfural, rendimiento en peróxidos totales y en compuesto II en la mezcla final de reacción. Rendimiento del compuesto II después de la primera concentración

Experimento	Tiempo reacción (h)	Conversión furfural (% molar)	Rendimiento peróxidos totales (% molar)	Rendimiento compuesto II mezcla final de reacción (% molar)	Rendimiento compuesto II después primera concentración (% molar)
1: React. anh.	30	77	6,4	6	19
2: Con adición de agua	30	58,6	2,2	23,5	37,23



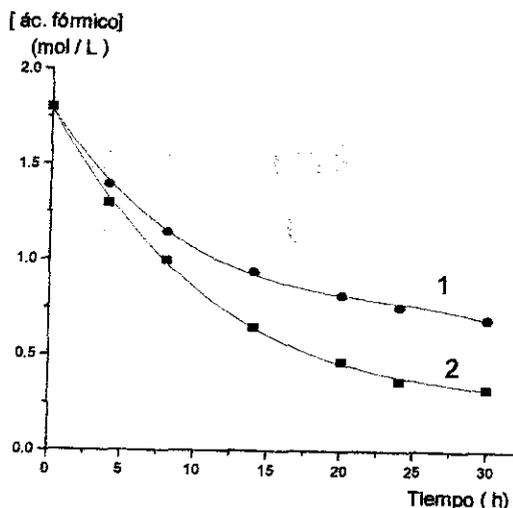
Para corroborar esta suposición se efectuaron fotooxidaciones de ácido fórmico (1,8 mol/L) en n-butanol, en presencia o ausencia de rosa bengala (0,724 g/L), en las mismas condiciones experimentales en que se fotooxidó al furfural. En la Figura 2 se observó el decrecimiento sostenido de la acidez durante la reacción, habiéndose consumido al término de 30 h más de la mitad del ácido fórmico añadido.

## CONCLUSIONES

La fotooxidación de furfural en medio butanólico conduce a una mezcla de productos en la que los productos fundamentales son la 2,5-dihidro-5-butoxi-2-furanona (II) y la 2,5-dihidro-5-hidroxi-2-furanona (I), con independencia de que se parta o no de reactivos anhidros. La adición de agua desde el inicio de la reacción favorece el incremento del rendimiento tanto de (II) como de (I).

La reacción de I con n-butanol transcurre fácilmente. Para desplazar el equilibrio de esta reacción en favor de la formación del producto (II) es suficiente la separación del agua pre-

**Fig. 2.** Fotooxidación de ácido fórmico. Curva 1: con sensibilizador. Curva 2: sin sensibilizador



sente (preferiblemente de forma continua) mediante destilación azeotrópica de la misma con el solvente (n-butanol), bajo vacío pobre a temperaturas cercanas a 60-80 °C. A temperaturas más elevadas las reacciones de acetalización con el solvente y apertura de anillos pueden disminuir el rendimiento en II.

Durante la reacción se forma ácido fórmico que es parcial o totalmente

fotooxidado, constituyendo una de las fuentes fundamentales de formación de agua en la reacción.

## BIBLIOGRAFIA

1. Suzarte A., Echeverría M., Rosado A. y Rodríguez M. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 31, 2000.
2. Fariña F., Martín M.V. y Paredes M.C. *Anales de Química, Real Sociedad Española de Química*, 7, Serie C, No. 2, 213, 1982.
3. Schenk G.O. *Angew. Chem.*, 64, 12, 1952.