Síntesis de acetales derivados de 1,2-dioles en presencia de catalizadores ácidos carbonosos

Carlos J. Durán-Valle, L. Moreno, R. Pardo-Botello, P. Cintas y R. F. Martínez

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Facultad de Ciencias, Instituto Universitario de Investigación del Agua, Cambio Climático y Sostenibilidad, (IACYS), Universidad de Extremadura, Avenida de Elvas s/n, 06006, Badajoz, España).

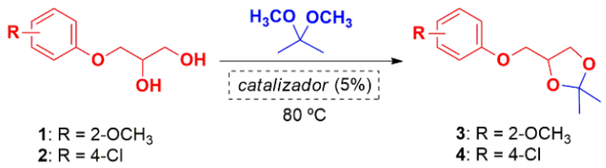
carlosdv@unex.es

Palabras clave: catálisis heterogénea, carbón activado, carbón hidrotermal, acetales.

Introducción

La protección de grupos funcionales constituye una de las estrategias fundamentales de la síntesis orgánica moderna. Uno de los métodos más empleados en la protección de 1,2-dioles consiste en su transformación en acetales. El empleo de catalizadores ácidos es fundamental para que esta protección transcurra de manera eficiente y con rendimientos óptimos. En este sentido, los catalizadores heterogéneos presentan, frente a las condiciones homogéneas, numerosas ventajas en cuanto a separación, reutilización e impacto ambiental.

En este estudio se han examinado dos dioles sustituidos con anillos aromáticos, junto con una amplia variedad de catalizadores ácidos heterogéneos derivados de carbones activos y carbones hidrotermales, con el objetivo de optimizar la reacción de formación de acetales a partir de 1,2-dioles (Esquema 1).



1: R = 2-OCH_3
2: R = 4-Cl

3: R = 2-OCH_3
4: R = 4-Cl

CATALIZADORES

N	Norit comercial
Zr	Circonia (ZrO2)
Zr-S	**Zr** tratado con ácido sulfúrico
N-Zr	**N** con ZrO2
N-Zr-S1	**N-Zr** tratado con ácido sulfúrico concentrado
N-Zr-S2	**N-Zr** tratado con ácido sulfúrico diluido
M	Merck comercial
M-S	**M** tratado con ácido sulfúrico
M-N	**M** tratado con ácido nítrico
N-HT	**N** con tratamiento hidrotermal con sacarosa
N-HT-S	**N-HT** tratado con ácido sulfúrico
HT	Carbón hidrotermal de sacarosa
HT-S	**HT** tratado con ácido sulfúrico

Esquema 1. Formación de los acetales **3** y **4** mediante catálisis ácida heterogénea.

Experimental

Los análisis elementales se realizaron en un equipo LECO CHNS 932. La adsorción de N_2 se llevó a cabo en un equipo Quadrasorb Evo (Quantachrome Instruments) a 77 K. Los espectros FTIR se registraron con un espectrofotómetro IR300 (Thermo Electro Corporation). Los espectros de RMN se registraron a 298 K en un espectrómetro Bruker Avance III 500, dotado de un imán UltrashieldTM 500 Plus y una sonda triple para líquidos de 5 mm TBI 1H/13C/D-BB Z-GRD Z8624/0018. La activación por ultrasonidos se estudió empleando un baño de ultrasonidos JP Selecta con una frecuencia nominal de ~40 kHz.

Resultados y discusión

Las isotermas de adsorción indican que la mayoría de los catalizadores son fundamentalmente microporosos, con la excepción de los catalizadores **HT** y **HT-S**, que no presentan ningún desarrollo poroso. Además, y exceptuando de nuevo estos dos últimos, los catalizadores presentaron valores de superficie específica elevados (>800 m^2/g). Los análisis elementales muestran que estos catalizadores están constituidos principalmente por carbono. El tratamiento con ácido nítrico y sulfúrico condujo a un aumento en el contenido en nitrógeno y azufre, respectivamente. Las medidas del punto de carga cero revelan que los carbones hidrotermales **HT** y **HT-S** son los que poseen una mayor acidez.

Las reacciones de acetalación de los dioles **1** y **2** se llevaron a cabo a 80 ºC con agitación, en un vial sellado, en presencia de 2,2-dimetoxipropano (5 mL) y el catalizador ácido (5% con respecto a la masa de partida del sustrato). Los catalizadores estudiados en este cribado inicial se recogen en el Esquema 1.

Los mejores catalizadores encontrados fueron los carbones ácidos **N-HT-S** y **HT-S**, con los que las reacciones se completaron en menos de 3 horas y con muy buenos rendimientos (≥86%). Además, los productos se aislaron sin purificación posterior mediante cromatografía. Los datos analíticos (análisis elemental) y espectroscópicos (FTIR y RMN) permitieron confirmar la estructura de los acetales **3** y **4**.

Para descartar que la posible lixiviación del catalizador **HT-S** pudiera ser la responsable de la catálisis, se llevó a cabo un ensayo en el que la mezcla de reacción del diol **1** se filtró tras un minuto de reacción, y la disolución resultante se mantuvo en agitación a 80 ºC durante 24 horas en ausencia de este catalizador.

XVI REUNIÓN DEL GEC 22-25 OCTUBRE GIJÓN 2023

El seguimiento de la reacción por RMN evidenció que la reacción no avanzó en ausencia del catalizador, lo que permitió asegurar que el carbón **HT-S** es el responsable de la catálisis en estas reacciones.

El estudio de la influencia de la temperatura en la catálisis confirmó que el catalizador **HT-S** redujo considerable los tiempos de reacción para todas las temperaturas estudiadas (80 ºC, 60 ºC, 40 ºC, 25 ºC), de tal manera que incluso las reacciones catalizadas por **HT-S** a temperatura ambiente se completaron tras un día para los dos dioles estudiados, manteniendo unos rendimientos excelentes (≥ 88%). En cambio, las reacciones catalizadas por **N-HT-S** se completaron en una semana a la misma temperatura.

También se estudió la reutilización de estos dos catalizadores. Con **N-HT-S** la reacción transcurrió con excelentes rendimientos (≥90%) incluso tras 5 ciclos de reutilización, aunque a partir del cuarto ciclo los tiempos de reacción se incrementaron notablemente (>24 horas). Sin embargo, el carbón **HT-S** pudo reutilizarse hasta un total de 10 veces, con rendimientos superiores al 94%, y con tiempos de reacción en torno a una hora incluso después de 10 ciclos.

Finalmente, se examinó la influencia de la activación por ultrasonidos en las reacciones catalizadas por **HT-S** a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos indican que la aplicación de ultrasonidos disminuye considerablemente el tiempo de reacción para ambos dioles (<2 horas) con muy buenos rendimientos (92%).

Conclusiones

El carbón hidrotermal sulfonado **HT-S** ha mostrado ser el más eficaz permitiendo obtener los acetales **2** y **3** a 80 ºC con rendimientos muy buenos (≥86%). Este catalizador pudo reutilizarse hasta 10 veces e incluso permite catalizar la reacción de acetalación mediante ultrasonidos en menos de 2 horas a temperatura ambiente, con rendimientos excelentes (92%).

Agradecimientos

Agradecemos la financiación de la Junta de Extremadura y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (Proyecto IB20026).