

SÍNTESIS MULTICOMPONENTE DE DIHIDROPIRIMIDONAS DERIVADAS DE FURFURALES CATALIZADA POR $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}@SiO_2$

Portilla Zúñiga, Omar M.¹; Gustavo P. Romanelli^{1,2}; Ángel G. Sathicq¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA). Calle 47 N° 257, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Centro de Investigación en Sanidad Vegetal (CISaV), Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, UNLP. Calle 60 y 119, CP 1900. La Plata, Bs. As., Argentina.

ommipz@gmail.com

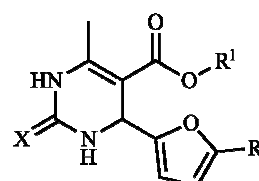
PALABRAS CLAVE: Dihidropirimidinonas, Heteropoliácidos, Síntesis eco-compatible.

El furfural (2-furfuraldehído) es universalmente obtenido a partir de la biomasa [1] representando una forma estándar de aprovechar y dar valor añadido a residuos agrícolas y forestales. El proceso es simple; de estos residuos se obtienen pentosanos que, mediante hidrólisis ácida y la posterior ciclo-deshidratación de los monosacáridos formados termina por generar el aldehído. A partir del furfural se pueden obtener una gran variedad de compuestos de interés industrial y también puede ser usado como material de partida para la síntesis de dihidropirimidinonas [2]. Las 2-oxo- y tioxo-1,2,3,4-tetrahidropirimidinas (3,4-dihidropirimidina-2(1H)-tionas) son compuestos atractivos ya que tienen una amplia gama de actividades biológicas; antibacteriales, antiinflamatorias, antivirales y como moduladores de los canales de calcio [3].

La reacción original de Biginelli, un ejemplo de reacción multicomponente (RMC) [4] implicaba el uso de HCl como catalizador [5], sin embargo, siguiendo esta metodología se obtienen bajos rendimientos (20-50%) por las condiciones de fuerte acidez que dificulta aislar los productos [6]. En contraste, los procesos catalíticos utilizando heteropoliácidos (HPAs) como catalizadores ácidos sólidos tienen muchas ventajas; los HPAs no son corrosivos, son baratos y eco-compatibles presentando menos problemas de eliminación, es posible su reutilización y es más fácil su separación de productos líquidos que para otros catalizadores homogéneos [7]. El catalizador $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}@SiO_2$ fue sintetizado siguiendo un procedimiento sol-gel usando el ácido de Preyssler ($H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{11}$) obtenido por la vía clásica. La reacción de Biginelli se desarrolla a 80 °C en un medio libre de disolvente en tiempos de reacción de 4 horas. Los rendimientos de las dihidropirimidonas se encuentran entre 60 y 95% (Tabla 1.), siendo las obtenidas a partir de tiourea las de más compleja purificación, mientras que, las que se derivan de las formas nitradas de furfural son fácilmente recristalizadas.

Los productos obtenidos se encuentran siendo caracterizados por UV-Vis, IR, RMN ¹H y ¹³C y propiedades físicas (solubilidad y punto de fusión).

Tabla 1. Síntesis de dihidropirimidinonas derivadas de furfural usando $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}@SiO_2$



Prueba	R ¹	R ²	X	% R	m/z	Prueba	R ¹	R ²	X	% R	m/z
1	CH ₃ -	-H	O	82	236	6	CH ₃ CH ₂ -	CH ₃ -	O	70	264
2	CH ₃ -	-CH ₂ OH	S	90	282	7	CH ₃ -	CH ₃ -	O	75	250
3	CH ₃ -	-H	S	85	252	8	CH ₃ -	NO ₂ -	O	68	281
4	CH ₃ -	-CH ₂ OH	O	95	266	9	CH ₃ CH ₂ -	NO ₂ -	O	60	295
5	CH ₃ CH ₂ -	-H	S	86	266	10	CH ₃ -	NO ₂ -	S	55	297

REFERENCIAS

- [1] K. Zeitsch, "The chemistry and technology of furfural and its many by-products", Amsterdam, Elsevier, **2000**.
- [2] J. K. Joseph, S. L. Jain y B. Sain, "Ion exchange resins as recyclable and heterogeneous solid acid catalysts for the Biginelli condensation: An improved protocol for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2-ones", *J. Mol. Catal. A: Chem.* **247**, **2006**, 99–102.
- [3] H. Qu, X. Li, F. Mo, X. Lin, "Efficient synthesis of dihydropyrimidinones via a three-component Biginelli-type reaction of urea, alkylaldehyde and arylaldehyde", *Beilstein J. Org. Chem.* **9**, **2013**, 2846-2851.
- [4] D.S. Bose, M. Sudharshan, S.W. Chavhan, "New protocol for Biginelli reaction-a practical synthesis of Monastrol", *ARKIVOC*, iii, **2005**, 228-236.
- [5] P. Biginelli, "Ueber Aldehyduramide des Acetessigäthers", *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, **1891**, 1317-2962.
- [6] N. Janković, Z. Bugarcíć y S. Marković, "Double catalytic effect of (PhNH₃)₂CuCl₄ in a novel, highly efficient synthesis of 2-oxo- and thioxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidines", *J. Serb. Chem. Soc.* **80**, **2015**, 595–604.
- [7] G.P. Romanelli y J.C. Autino, "Recent Applications of Heteropolyacids and Related Compounds in Heterocycles Synthesis", *Mini Rev. Org. Chem.* **6**, **2009**, 359-366.