

Materiales de carbono poroso dopados con nitrógeno activos en la condensación de Friedländer. Valorización de residuos urbanos

M. Godino-Ojer¹, L. M. Pastrana-Martínez², A. J. López-Peinado³, F. J. Maldonado-Hódar², Elena Pérez-Mayoral³

¹Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad Francisco de Vitoria, UFV, Ctra. Pozuelo-Majadahonda km 1.800, 28223 Pozuelo de Alarcón, Madrid, España.

²Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avenida de Fuente Nueva, 18071 Granada, España.

³Departamento de Química Inorgánica y Química Técnica, Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED, Urbanización Monte Rozas, Avenida Esparta s/n, Ctra. de Las Rozas al Escorial Km 5, 28232 Las Rozas-Madrid, España. alopez@ccia.uned.es

Palabras clave: materiales carbonosos, residuos plásticos, condensación de Friedländer.

Introducción

Los plásticos son un tipo de residuos urbanos no renovables considerados como uno de los problemas ambientales más preocupantes que afectan a la salud humana, los ecosistemas y la calidad del agua. En los últimos años, durante la pandemia de Covid-19, el uso de plásticos ha aumentado considerablemente debido al uso de equipos de protección individual de un solo uso y envases de plástico desechables [1]. Uno de los grandes desafíos contemplados en Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), en el marco de la Agenda 2030, consiste en reducir, reutilizar y reciclar los desechos plásticos. En este contexto, la valorización de residuos plásticos en materiales carbonosos que se puedan utilizar como catalizadores de procesos de química verde puede considerarse como una oportunidad para dar una segunda vida a estos desechos [2-3]. En esta comunicación se describe, por primera vez, una nueva metodología eficiente para la síntesis de quinolinas sustituidas catalizada por materiales de carbono, libres de metales, dopados con nitrógeno, preparados a partir de residuos plásticos.

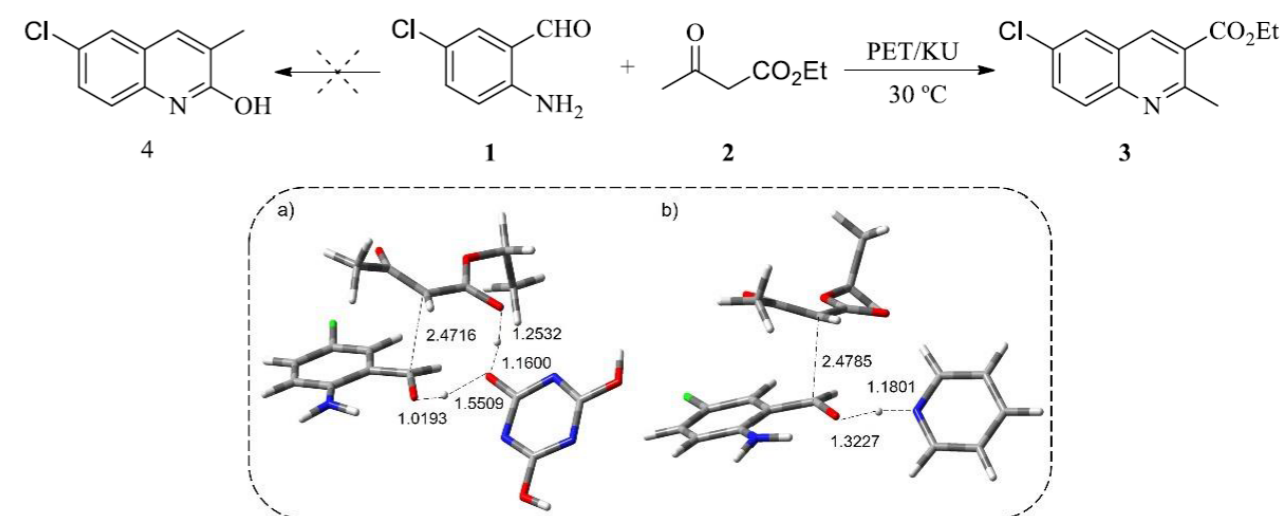
Experimental

Catalizadores. Los materiales se prepararon por pirólisis de una mezcla de tereftalato de polietileno (PET), procedente de botellas de plástico, y carbonato potásico, a 800 °C. El soporte carbonoso se impregnó con disoluciones acuosas de urea, en distintas proporciones, y los sólidos resultantes se calcinaron a distintas temperaturas en atmósfera inerte. Los materiales se caracterizaron mediante adsorción de N₂, análisis elemental y termogravimetría, entre otras técnicas.

Actividad catalítica. En un experimento típico, a una disolución de 2-amino-5-clorobenzaldehído **1** (0.5 mmol) y acetilacetato de etilo **2** (5 mmol), a 30 °C, se le añadió el catalizador (25 mg) y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 4h. Se tomaron muestras periódicamente, a diferentes tiempos de reacción, que fueron diluidas con CH₂Cl₂ (0,5 mL). El catalizador se eliminó por centrifugación y decantación y el disolvente por evaporación a presión reducida. La conversión se define como la fracción de **1** transformada a cada tiempo de reacción determinada por ¹H RMN.

Resultados y discusión

Las muestras obtenidas se ensayaron en la síntesis de quinolinas **3**, a partir de 5-cloro-2-aminobenzaldehído **1** y acetilacetato de etilo **2**, a través de la condensación de Friedländer, en ausencia de disolvente, a 30 °C. Mientras que la reacción en presencia de carbonato potásico condujo a la formación de un intermedio de reacción con total conversión, en tan solo 5 min de tiempo de reacción, que evoluciona lentamente hacia la formación de la quinolina con el tiempo, la presencia de K₂CO₃ soportado en el material carbonoso condujo a la correspondiente quinolina con total selectividad aunque con menor conversión (68%, 15 min), lo que demuestra que la superficie carbonosa tiene un impacto directo en la selectividad de la reacción [4]. Por otra parte, los materiales carbonosos dopados con nitrógeno condujeron a la quinolina **3** con total selectividad, con conversiones superiores al 74%, en tan solo 120 min de tiempo de reacción. En este caso, la reactividad observada depende, en gran medida, de las diferentes especies nitrogenadas presentes en los materiales investigados. La combinación de los resultados experimentales y teóricos (DFT) obtenidos parece indicar que la presencia de especies N=C-OH en los materiales investigados favorece la reacción.



Esquema 1. Síntesis de la quinolina **3** catalizada por PET/KU. Estructuras de transición optimizadas para la etapa de condensación aldólica inicial considerando los modelos que simulan los posibles centros activos (RB3LYP 6-31+G(d,p)). Las distancias mostradas están expresadas en Å.

Conclusiones

Los materiales investigados resultaron ser más eficientes que otros catalizadores libres de metales previamente descritos [4]. En general, la reacción en presencia de los catalizadores ensayados transcurre con altos valores de conversión, en tiempos cortos de reacción. Las especies básicas soportadas en los materiales carbonosos descritos parecen tener un gran efecto tanto en los valores de conversión como de selectividad a la quinolina **3**. La reactividad observada depende, en gran medida, de la basicidad de los centros catalíticos activos, y de la concentración y tipo de especies nitrogenadas, dependiente de la temperatura de carbonización.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033 (PID2021-126579OB-C31 y PID2021-126579OB-C32) y por la Universidad Francisco de Vitoria (FV2023-38).

Referencias

- [1] Mallick SK, Pramanik M, Maity B, Das P, Sahana M, Sci. Total Environ. 2021; 796:148951.
- [2] Godino Ojer M, López Peinado AJ, Martín Aranda RM, Przepiórski J, Pérez Mayoral E, Soriano E, ChemCatChem 2014; 6:3440-34.
- [3] González Rodal D, Przepiórski, J López Peinado AJ, Pérez Mayoral E, Chem. Eng. J. 2020; 382:122795.
- [4] Godino-Ojer M, Soriano E, Calvino-Casilda V, Maldonado-Hódar FJ, Pérez-Mayoral E, Chem. Eng. J. 2017; 314: 488.