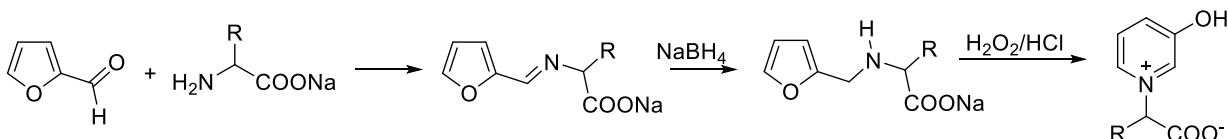


3-piridinoles y líquidos iónicos.

Analiza y responde cada pregunta que se incluye en el caso de estudio.

Te han contratado en una empresa dedicada a la síntesis de piridinas que se emplean en la industria alimenticia y de líquidos iónicos de piridinas para que optimices la síntesis tanto de 3-piridinoles como de líquidos iónicos de piridinas a partir de azúcares. Tu jefe directo te ha proporcionado la bitácora del empleado que estuvo en tu lugar hasta el día de ayer. La primera ruta de síntesis que tiene escrita es la siguiente:



Se hizo reaccionar el furfural con diferentes aminoácidos Gly, β-Ala, Al, fenilalanina y Leucina.

Bajo las siguientes condiciones de reacción:

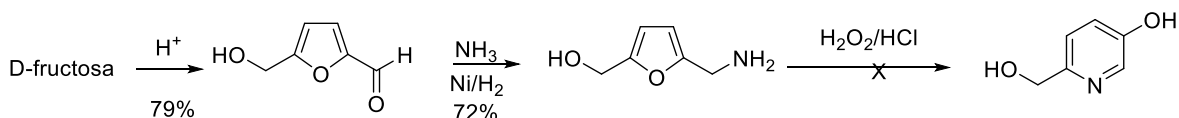
1 equivalente del aminoácido con 1 equivalente de hidróxido de sodio y 1 equivalente de furfural a 60°C durante 30 minutos, posteriormente con 1.05 eq de borohidruro de sodio en metanol a 0°C, 1 h y 30 minutos con HCl 3 M, 2 equivalentes de H₂O₂ a 100°C. Se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 1. Resultados obtenidos zwitter iones de piridinio a partir de furfural y distintos aminoácidos.

	a.a empleado	Rendimiento obtenido %
1	Glicina	78
2	β-Alanina	72
3	Alanina	94
4	Fenilglicina	55
5	Leucina	10

Observas que en su bitácora dejó escrito, queda pendiente el análisis de los rendimientos para el reporte y buscar una síntesis para obtener la alapiridaina un compuesto que incrementa el sabor en los alimentos que se forma a partir de glucosa y de alanina en la reacción de Maillard.

Vas avanzando en la bitácora y observas que la siguiente ruta de síntesis que tiene es la siguiente:



Cuyo objetivo era la síntesis de 3-piridinoles a partir de D-fructosa y no se logró.

Revisas los procedimientos que vienen escritos a detalle:

Procedimientos:

1. Preparación del HMF a partir de fructosa.

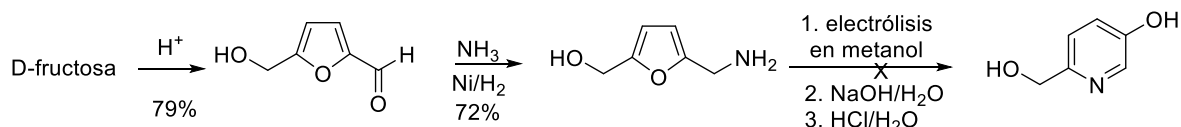
En un matraz de una boca, provisto con un agitador magnético se adicionan 214 mmol de bromuro de tetraetilamonio, 5 mL de agua destilada y 10 g de fructosa. El matraz se coloca en un baño de aceite que se encuentra a 100°C. La temperatura de reacción se monitorea con un termómetro que se encuentra en el interior de la mezcla de reacción. Cuando la temperatura interna alcanza los 90°C, se adiciona 1 g de Amberlyst® 15. La agitación se continua por 15 minutos, durante este tiempo la temperatura interna alcanza 96-98°C y el color de la reacción cambia a café. Pasado este tiempo, el matraz se retira de la fuente de calentamiento y se separa el Amberlyst® 15 por decantación de la solución caliente en un matraz de 2 bocas. Se lava el catalizador con etanol absoluto (20-30 mL) y el etanol se adiciona a la solución acuosa. La mezcla de reacción se coloca en un rotavapor por 1 h (15 mmHg, 50°C). Se adiciona una barra de agitación magnética y el residuo se disuelve con etanol anhidro (25 mL), se adiciona inmediatamente acetato de etilo (1.5 L) agitando vigorosamente. Se observa que precipita el bromuro de tetraetilaminio y la mezcla se enfría hasta alcanzar temperatura ambiente. El precipitado se filtra al vacío empleando un embudo de vidrio sinterizado y se lava con acetato de etilo (100 mL). El filtrado se filtra al vacío a través de sílica gel (30 g) empleando un embudo de vidrio sinterizado y la sílica gel se enjuaga con 100 mL de acetato de etilo. El filtrado se concentra en el rotavapor (32°C, 15 mmHg). El aceite residual se transfiere a un matraz de una boca y se retira el disolvente orgánico al vacío (0.5 mm Hg). El aceite resultante se obtiene con un rendimiento del 90 – 92% y con una pureza de 90 – 92%.

Se purifica el aceite por columna y se obtienen 5.5 g, 79% con una pureza del 97%.

2. Obtención de 2-(hidroximetil)-5-(aminometil)-furan.

Se colocaron (12.8 g) de 5-hidroximetilfurfural, 30 mL de metanol, hidróxido de amonio (8 mL) y níquel Raney (0.4 g) se agita la mezcla de reacción durante una hora a 100 atmósferas con hidrógeno a 65 -75°C. Después de enfriar, la mezcla de reacción se filtra y el filtrado se destila. Se obtuvieron 9.30 g (72%) de 2-(hidroximetil)-5-(aminometil)-furan, líquido amarillo pálido, con un punto de ebullición de 102-105°C)

3.



Tu jefe te menciona que deberás, proponer dos rutas alternas para sintetizar furfural y 5-hidroximetil furfural porque la empresa se encuentra en números rojos y ya no podrá comprarlos, los tendrás que sintetizar tú, tomando en cuenta, el número de pasos en la síntesis que propongas, la viabilidad de la síntesis, los residuos que generarás.

Deberás analizar los rendimientos que obtuvo la persona antes que tú, en la síntesis de zwitteriones de piridinio y explicar el porqué de esos resultados, que debes proponer una ruta para sintetizar la alapidaina con un buen rendimiento, que se forma durante la reacción de Maillard entre glucosa y alanina porque requieren sintetizar un lote a gran escala de alapidaina y que debes de dar el motivo o motivos por los cuales no le fue posible a tu antecesor sintetizar el 3-piridinol que intentó y proponer una nueva ruta de síntesis.

Bibliografía sugerida.

1. Kirchhecker, S.; Steffen Tröger-Müller, S.; Bake, S. Antonietti, M.; Taubertb A. y Davide Esposito, D. *Green Chem.*, **2015**, 17, 4151.
2. Simenov, S. P.; Cohelo, J. A. S. *Org. Synth.* **2016**, 93, 29-36.
3. Elming, N.; Clauson-Kaas, N. *Acta Chem. Scand.* **1956**, 10, 1603-1605.