

5,5'-(Oxy-bis(methylene))bis-2-furfural (OBMF) da 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF): studio sistematico per la sintesi di una nuova molecola piattaforma da sostanze rinnovabili

Mattia Annatelli, Giovanni Mazzi, Fabio Aricò

Department of Environmental Sciences, Informatics and Statistics Ca' Foscari university of Venice,
Via Torino 155, 30172 Venezia Mestre, Italy
E-mail: mattia.annatelli@unive.it

Il continuo sfruttamento e il progressivo esaurimento dei combustibili fossili, ha spinto la comunità scientifica a ricercare alternative più sostenibili e rispettose dell'ambiente. Negli ultimi dieci anni, la sintesi di prodotti chimici derivati dalla biomassa è diventata una priorità per incentivare la transizione da raffineria a bioraffineria.¹ Gli zuccheri sono una bio-risorsa estremamente abbondante in natura; ancora oggi, una delle reazioni più studiate è la sintesi del 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF). Questo composto è considerato estremamente importante per la bioraffineria per la sua vasta gamma di possibili applicazioni (farmaceutiche, biocarburanti, precursori polimerici, tensioattivi).² Tuttavia è stata osservata, durante il processo spontaneo degenerativo del HMF, la formazione di un composto che potrebbe avere altrettanta rilevanza importante il 5,5'-[oxybis(methylene)]bis-2-furfural (OBMF).

La sintesi del OBMF è scarsamente riportata in letteratura, soltanto negli ultimi anni l'interesse verso questo dimero del HMF è emerso per le sue possibili applicazioni in ambito industriale.³ Buoni valori di resa del OBMF vengono riportati in letteratura a partire dal HMF (Figura 1) in presenza di un catalizzatore acido; tuttavia, i solventi utilizzati sono i più comuni solventi alogenati e/o aromatici, noti per essere tossici. Obiettivo di questo lavoro è stato quello di trovare una valida via sintetica per poter accedere al OBMF senza dover ricorrere all'utilizzo di tali solventi e, in aggiunta, utilizzare catalizzatori acidi già disponibili commercialmente ed economici. Tramite le ottimizzazioni in piccola scala, il miglior solvente è risultato essere il dimetil carbonato;⁴ inoltre, due catalizzatori acidi eterogenei - Purolite 269 e solfato ferrico (Fe₂(SO₄)₃) - hanno mostrato una ottima efficienza nel promuovere la reazione di eterificazione del HMF con rese quantitative (> 90%). Successivamente è stato effettuato uno *scale-up* della reazione, ottenendo l'OBMF con una resa isolata del 73%. Visti gli ottimi risultati ottenuti, questo lavoro può essere di spunto per intraprendere lo studio di nuove metodologie sintetiche per questa molecola come ad esempio reazioni in flusso continuo di cui la letteratura risulta essere assente.

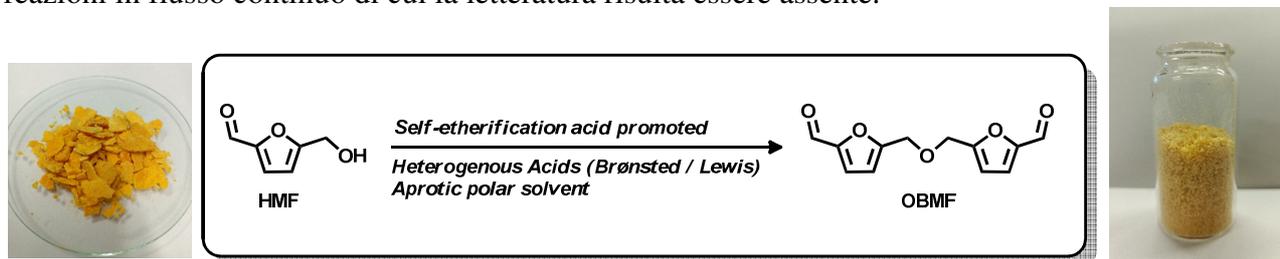


Figura 1. Sintesi OBMF a partire da HMF

¹ a) Y. Zhao *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **2012**, 114, 740–744; b) D.B. Bevilacqua *et al.*, *J. Clean. Prod.*, **2013**, 47, 96–101.

² a) J.J. Bozell *et al.*, *Green. Chem.*, **2010**, 12, 539–554; b) L.V. Romashov *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2017**, 12, 2652–2655; c) A. Bohre *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3, 1263–1277 d) Z. Xu *et al.*, *ChemSusChem*, **2016**, 9, 1255–1258.

³ a) J.M. Timko *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7159–7160.

⁴ P. Tundo *et al.*, *Green Chem.*, **2018**, 20, 28–85