

## Resumen

La dependencia de la sociedad actual de los combustibles fósiles ha promovido una intensa labor de investigación hacia la búsqueda de otras fuentes renovables de combustibles y productos químicos, no sólo por el hecho de que los combustibles fósiles son fuentes finitas, si no por el impacto medioambiental que su uso conlleva. Es por ello la utilización de la biomasa, la cual supone la única fuente renovable de productos químicos, y la aplicación de los principios de la química verde tales como la catálisis heterogénea o la implementación de procesos multietapa son de vital importancia para el desarrollo de una sociedad más sostenible. Bajo estas premisas, en la presente tesis se han desarrollado diferentes rutas catalíticas para la obtención de diferentes productos de alto valor añadido como surfactantes y fármacos a partir de celulosa y moléculas plataforma derivadas de la biomasa.

Así, se han sintetizado diferentes ésteres del carbonato de glicerol, que son compuestos de alto valor añadido con propiedades surfactantes derivados del glicerol. Su síntesis se ha llevado a cabo a través de la reacción de esterificación entre el carbonato de glicerol y diferentes ácidos orgánicos, en ausencia de disolvente, y empleando catalizadores heterogéneos, que incluyen resinas ácidas y zeolitas. Los mejores resultados, en términos de actividad y selectividad de los ésteres del carbonato de glicerol se obtuvieron utilizando el catalizador híbrido Nafion-sílice denominado Nafion SAC-13. Además se ha establecido un esquema completo de reacción en el que se describe como a causa del agua generada como subproducto durante la reacción de esterificación es la responsable de la existencia de reacciones competitivas de hidrólisis de la función carbonato (tanto del carbonato de glicerol como de los ésteres) dando lugar a subproductos como glicerol y ésteres glicéricos. Se han estudiado diferentes condiciones de reacción tales como la temperatura, la relación molar entre los sustratos, la cantidad de catalizador y el uso de disolvente que han permitido optimizar el proceso, siendo posible alcanzar hasta un 95% de selectividad hacia el producto deseado con un 98% de conversión. También se ha demostrado que la velocidad de reacción disminuye a medida que se aumenta la longitud de cadena del ácido carboxílico independientemente de si se emplea un catalizador inorgánico como el ácido p-toluenosulfónico o como si se emplea el catalizador sólido Nafion SAC-13. Tras el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético, se han determinado los parámetros cinéticos de la reacción catalizada por Nafion SAC-13 con diferentes ácidos carboxílicos comprobándose que

la reducción de la reactividad de los ácidos carboxílicos a medida que aumenta la longitud de su cadena alifática es causada tanto por efectos inductivos como por efectos estéricos.

En una segunda parte de esta Tesis, se han preparado compuestos con estructura de quinoxalina y bencimidazolquinoxalina, los cuáles poseen una amplia variedad de actividades biológicas. Estos compuestos han sido sintetizados a partir de diferentes dioles y trioles procedentes de la biomasa mediante un proceso de ciclación oxidativa en dos etapas llevado a cabo en un único reactor de un modo eficiente y selectivo. Tras la optimización de las condiciones de reacción tales como temperatura, cantidad de catalizador y concentración de O<sub>2</sub>, la síntesis de quinoxalinas partiendo de dioles vecinales y derivados 1,2-fenilendiamina ha sido llevada a cabo con excelentes resultados mediante el uso de catalizadores basados en nanopartículas de oro soportadas sobre óxido de cerio nanoparticulado (Au/CeO<sub>2</sub>) e hidrotalcita (Au/HT), utilizando aire como agente oxidante y en ausencia de base. El seguimiento de la cinética de la reacción demostró que la etapa limitante de la ruta sintética es la oxidación del diol hacia un compuesto  $\alpha$ -hidroxicarbonílico. Adicionalmente, se ha diseñado un proceso multietapa para la obtención de quinoxalinas a partir de derivados del 1,2-dinitrobenzoceno. Este es un proceso de tres etapas que tienen lugar en un único reactor en el cual en primer lugar los grupos nitro son reducidos con H<sub>2</sub> a grupos amino y a continuación son acoplados mediante ciclación oxidativa a dioles vecinales en presencia de un único catalizador (Au/CeO<sub>2</sub>). De este modo, la reacción entre 1,2-dinitrobenzoceno y 1,2-propanodiol se llevó a cabo logrando un rendimiento global del 83% bajo una conversión del 98%. En cuanto a las bencimidazolquinoxalinas, se han desarrollado dos rutas sintéticas multietapa, en un único reactor, eficaces y selectivas catalizadas por Au/CeO<sub>2</sub>. El primer método implica la síntesis de compuestos benzimidazolquinoxalinas con los mismos sustituyentes en los dos heterociclos a través de oxidación-ciclación de derivados de glicerol con o-fenilendiamina, mientras que la segunda permite la síntesis de compuestos benzimidazolquinoxalinas con diferentes sustituyentes en cada anillo aromático a través de acoplamiento de derivados de o-fenilendiamina con gliceraldehído en una primera etapa para producir el compuesto bencimidazol como un producto intermedio, seguido por una oxidación-ciclación con otro compuesto o-fenilendiamina en una segunda etapa. Ambas etapas se llevaron a cabo mediante el uso de nanopartículas de oro soportadas sobre ceria nanoparticulado (Au/CeO<sub>2</sub>) como catalizador y utilizando aire como el oxidante. Además ha sido propuesto un esquema

de reacción que explica tanto la formación del producto como la de todos los subproductos detectados.

Finalmente, se ha llevado a cabo la síntesis de alquil glucósidos de cadena larga con propiedades tensioactivas a través de un proceso en cascada que implica en primer lugar la metanólisis de celulosa para obtener metilglucósidos y posteriormente la reacción de glicosidación Fischer con n-octanol/n-decanol. La primera etapa se lleva a cabo utilizando metanol como disolvente y catalizadores ácidos tales como ácidos inorgánicos, heteropoliácidos, resinas de intercambio iónico o materiales de carbono modificados. Posteriormente los alquil glucósidos de cadena larga se obtienen por reacción de transacetalización entre los metilglucósidos obtenidos en la etapa previa y un alcohol graso utilizando el mismo catalizador ácido. Los mejores resultados para el proceso global se han obtenido empleando como catalizador carbón sulfonado, siendo posible alcanzar la conversión completa de la celulosa en metanol a 200 °C en la etapa de metanólisis y 120 °C en la etapa de transacetalización con un rendimiento de  $\alpha,\beta$ -alquilglucósidos de hasta el 73%.