

EPOXIDACIÓN DE ALQUENOS POR HIPOCLORITO DE SODIO EMPLEANDO NUEVOS CATALIZADORES DE NIQUEL.

Sebastián Bellú^a, Sandra Signorella^a

^aInstituto de Química Rosario (IQUIR) – CONICET, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, Universidad Nacional de Rosario, Suipacha 531, S2002LRK Rosario, Argentina. bellu@iquir-conicet.gov.ar

Introducción:

Se han estudiado diversos compuestos de níquel para ser empleados como catalizadores de la reacción de epoxidación de alquenos¹. Complejos mononucleares de Ni(II) con bases de Schiff o macrociclos han sido estudiados empleando diversos oxidantes, como ser iodosilbenceno, hipoclorito, peróxido de hidrógeno y oxígeno. Asimismo, complejos dinucleares de Ni(II) han sido probados como catalizadores para esta reacción mostrando una actividad que depende no solo de la estructura propia del catalizador sino también del oxidante terminal empleado.

El objetivo de este trabajo fue evaluar la actividad catalítica de dos complejos de Ni(II) con ligandos derivados de hidrazonas: Ju-450 (C₁₉H₂₂Br₂N₂NiO₆) y Ju-416 (C₁₆H₂₀N₈NiO₉), empleando hipoclorito de sodio como oxidante.

Metodología:

Las reacciones de epoxidación de alquenos se ensayaron empleando 2 μmol de catalizador, 50 μmol de cloruro de benciltributilamonio (reactivo de transferencia de fase) y 2 mmol de alqueno. Los alquenos ensayados fueron estireno, cis-estilbeno, ciclohexeno y trans-4-octeno. Se trabajó a 20 °C disolviendo el catalizador junto al alqueno y el reactivo de transferencia de fase en diclorometano. A dicha solución se agregó una solución acuosa de hipoclorito de sodio a pH 9 y el sistema bifásico se agitó a velocidad controlada durante el transcurso de la reacción. Se tomaron periódicamente muestras de la fase orgánica para monitorear la conversión de alqueno en producto y al final de la reacción se extrajeron muestras de la fase acuosa para el análisis de productos.

El seguimiento de las reacciones de epoxidación se realizó mediante cromatografía líquida de alta presión HPLC, empleando una columna C18. Las muestras extraídas de la fase orgánica fueron eluidas con una mezcla acetonitrilo/metanol en proporción 70/30, a una velocidad de flujo de 0,4 mL/min a 40 °C. Bajo estas condiciones, los tiempos de retención (Rt) fueron: estireno (Rt = 7,88 min), óxido de estireno (Rt = 7,17 min), cis-estilbeno (Rt = 8,51 min), ciclohexeno (Rt = 9,47 min), óxido de ciclohexeno (Rt = 7,13 min) y trans-4-octeno (Rt = 11,39 min). Para las muestras extraídas de la fase acuosa se empleó una fase móvil formada por acetonitrilo/diclorometano en proporción 70/30. En estas condiciones se obtuvieron los siguientes tiempos de retención: benzaldehído (Rt = 7,04 min), 1-fenil-1,2-etanodiol (Rt = 7,40 min), 1,2-difenil-1,2-etanodiol (Rt = 7,22 min), 1,2-ciclohexanodiol (Rt = 6,94 min) y 4,5-octanodiol (Rt = 6,96 min). Se realizaron curvas de calibrado para cada uno de los compuestos orgánicos ensayados de manera de poder cuantificar la conversión de alqueno obtenida y la selectividad de la reacción. La presencia de alcoholes en la fase acuosa se verificó mediante el test de Lucas.²

Resultados:

Bajo las condiciones detalladas en la tabla 1, Ju-450 cataliza un 100 % de conversión de los 4 alquenos ensayados y genera una proporción de productos oxidados similares. Cis-estilbeno, ciclohexeno y trans-4-octeno fueron oxidados selectivamente

a los correspondientes dioles, con un número de recambio (TON) igual a 1000, luego de 6 horas de reacción, mientras que con estireno se obtuvo una mezcla 50:50 de benzaldehído y 1,2-diol. La alta selectividad de este complejo de Ni(II) para catalizar la formación de 1,2-dioles con hipoclorito lo diferencia de otros complejos de Ni(II) con ligandos tipo salen, los cuales poseen una mayor selectividad para la formación de epóxidos.³⁻⁴ Es probable que, tanto el tamaño del anillo quelato como los sustituyentes en el anillo aromático, sean dos factores que afectan notablemente la selectividad en la reacción de oxidación de alquenos catalizada por complejos de Ni(II) con bases de Schiff.

Tabla 1. Oxidación de alquenos con hipoclorito catalizada por Ju-450 y Ju-416^a

Alqueno	Catalizador	Conversión ^b (%)	Distribución de productos			t.o.n.
			Diol	Epóxido	Aldehído	
Cis-estilbena	Ju-450	97	100	-	-	970 ^c
	Ju-416	64	93	7	-	595 ^c
Estireno	Ju-450	100	50	-	50	500 ^c
	Ju-416	77	35	5	60	270 ^c
Ciclohexeno	Ju-450	100	100	-	-	1000 ^c
	Ju-416	91	20	80	-	728 ^d
Trans-4-octeno	Ju-450	100	100	-	-	1000 ^c
	Ju-416	89	58	42	-	374 ^d

^aCondiciones de reacción: alqueno (2 mmol); catalizador (2 μ mol); ClO⁻ (6 mmol); Cl₂CH₂ (8 mL) / H₂O (12 mL); T = 20°C; t = 6 h; pH 9. ^bDesaparición del material de partida luego de 6hs. ^ct.o.n.: cantidad de diol / cantidad de catalizador. ^dt.o.n.: cantidad de epóxido / cantidad de catalizador.

El complejo Ju-416 también se estudió como catalizador para la oxidación de alquenos con ClO⁻. Con este catalizador se obtuvieron conversiones menores a las obtenidas con el catalizador Ju-450 y la selectividad varió con el alqueno empleado, tal como se muestra en la tabla 1. Los alquenos alifáticos fueron oxidados a epóxidos con una alta (ciclohexeno) a moderada (trans-4-octeno) selectividad. El estireno fue muy reactivo pero dio una pobre proporción de epóxido y diol, siendo el producto principal de oxidación el benzaldehído. Para el cis-estilbena, el producto de oxidación mayoritario fue el 1,2-diol.

Conclusiones:

Los resultados presentados en este trabajo muestran que, aunque ambos complejos empleados son altamente reactivos frente a estireno, la selectividad de la reacción de epoxidación empleando hipoclorito, con respecto a otras vías de oxidación, es mayor para los complejos Ni(II)-hidrazona con esfera de coordinación N₂O₄ que para los complejos con esfera de coordinación N₄O₂.

Referencias:

1. (a) Mirkhani, V.; Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Baltork, I. M.; Shams, E.; Rasouli, N. *Appl. Catal., A* **2008**, *334*, 106–111. (b) Xia, Q.-H.; Ge, H.-Q.; Ye, C.-P.; Liu, Z.-M.; Su, K.-X. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1603–1662.
2. Vogel A., *A text-book of practical organic chemistry including qualitative analysis*, 3rd Ed, Longman Group Ltd., London, 1972, pp 261-262.
3. Yoon, H.; Burrows, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4087-4089.

4. Yoon, H.; Wagler, T. R.; O'Connor, K. J.; Burrows, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4568-4570.