



SECAT'15

Barcelona, 13-15 Julio 2015

Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores

Catálisis Multifuncional (cuatro pasos) Promovida por Efectos de Disolvente

**José M. Fraile, Nuria García, José A. Mayoral, Fabio G.
Santomauro, Matteo Guidotti**

*Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)
C.S.I.C. - Universidad de Zaragoza, jmfraile@unizar.es*

Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari, CNR, Milano (Italia)

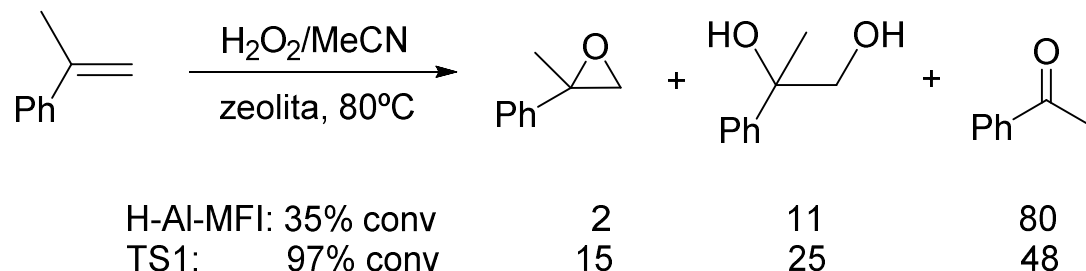


Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea

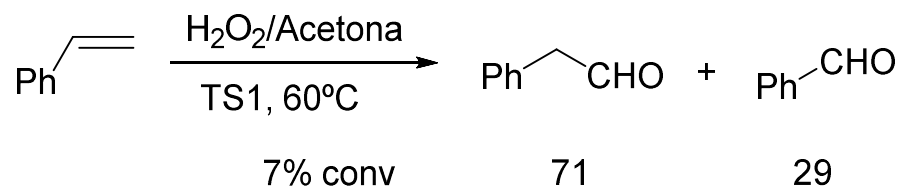




Epoxidación y rotura de alquenos



J. S. Reddy *et al*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1234

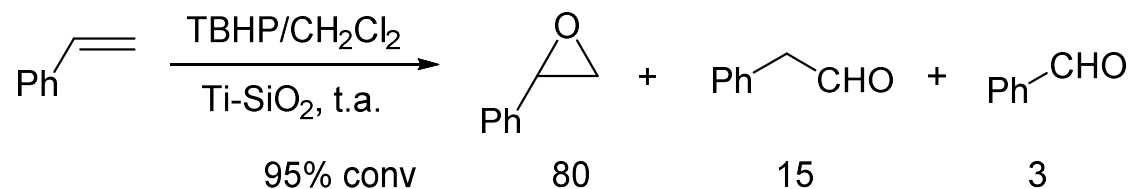


J. Zhuang *et al*, *Appl. Catal. A* **2004**, 258, 1

Se había descrito en algunos casos la rotura del doble enlace C=C de alquenos, con dudas sobre el origen de la rotura (¿epóxido → diol → rotura?).

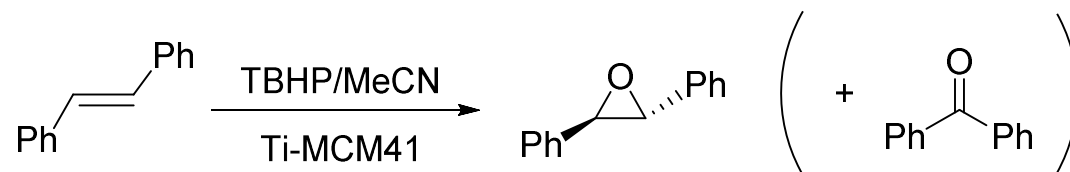


Precedentes



J. Mol. Catal. A **1996**, *112*, 259

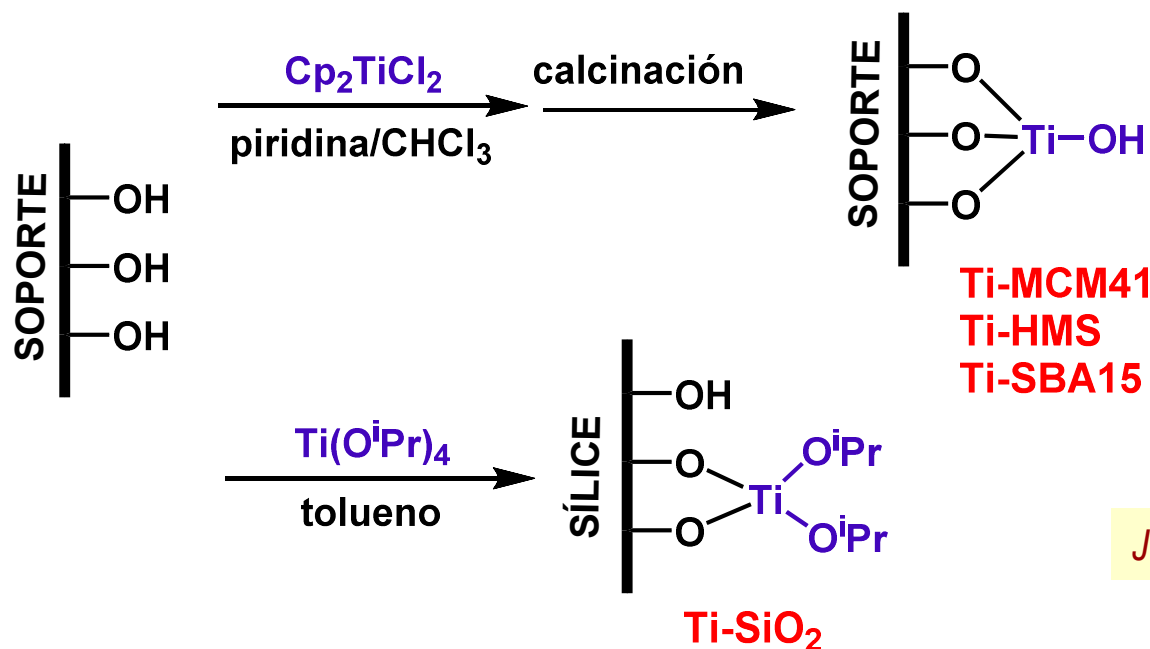
La vía del diol precisa la presencia de agua, pero el benzaldehído se había detectado como subproducto en la epoxidación de estireno en condiciones anhidras.



La detección de benzofenona en la epoxidación de estilbena indica que no se trata de una rotura simple del diol, sino que hay involucrado un paso de transposición.



Preparación de los catalizadores



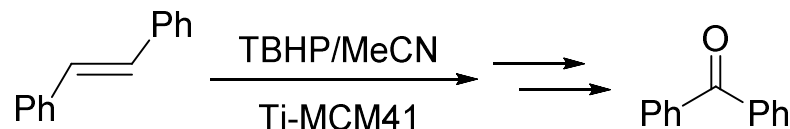
R. D. Oldroyd et al, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2787

J. Mol. Catal. A **1996**, 112, 259

Soporte	Precursor	S (m ² /g)	Dp (nm)	Ti (%)
MCM41	Cp_2TiCl_2	930	3.6	1.70
HMS	Cp_2TiCl_2	905	4.3	1.74
SBA15	Cp_2TiCl_2	514	9.1	1.80
Sílice	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	485	6.0	0.96



Efecto de soporte y disolvente

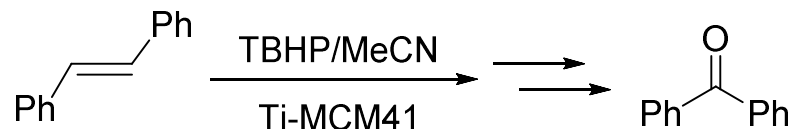


TBHP/estilbeno = 6
3,7%mol Ti, 80°C

Catal.	Disolv.	% conv. (% select.)	
		24 h	72 h
Ti-SBA15	MeCN	70 (18)	89 (50)
Ti-Sílice	MeCN	76 (35)	77 (45)
Ti-HMS	MeCN	87 (40)	99 (67)
Ti-MCM41	MeCN	85 (37)	98 (68)
	AcOEt	55 (22)	99 (46)
	(CH ₂ Cl) ₂	79 (58)	92 (97)
	PhCF ₃	86 (63)	93 (96)



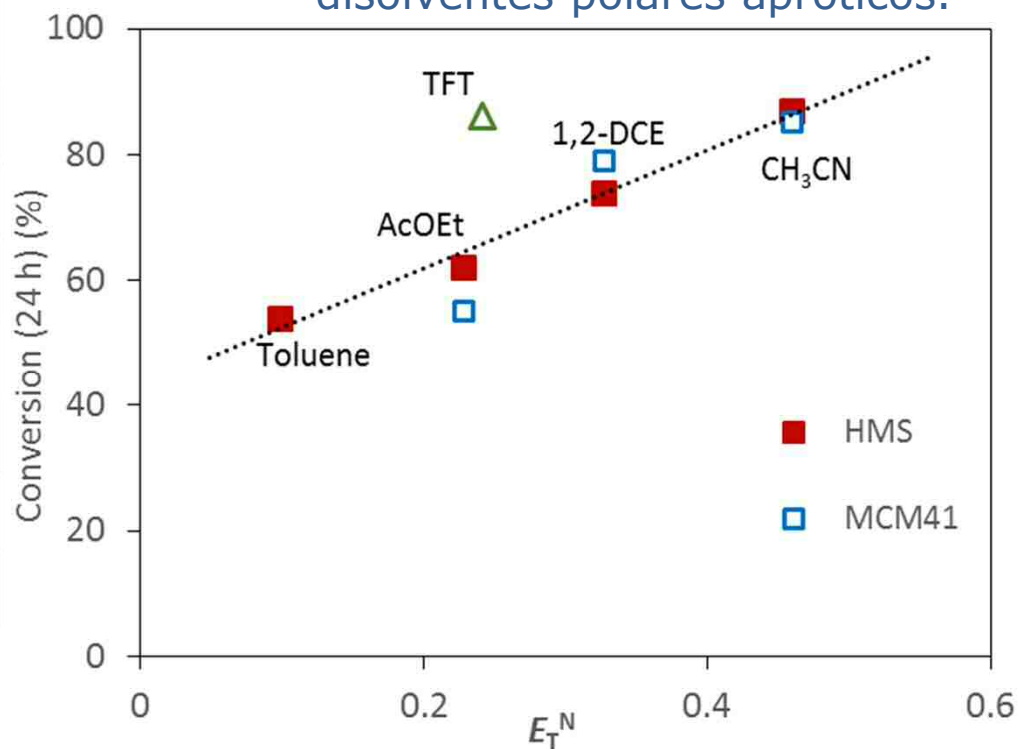
Efecto de soporte y disolvente



TBHP/estilbeno = 6
3,7%mol Ti, 80°C

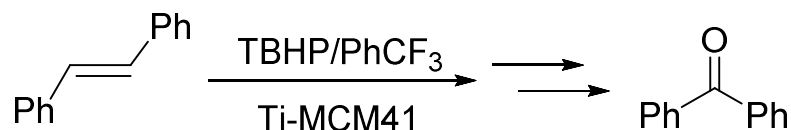
Catal.	Disolv.	% conv. (% select.)
		24 h
Ti-SBA15	MeCN	70 (18)
Ti-Sílice	MeCN	76 (35)
Ti-HMS	MeCN	87 (40)
Ti-MCM41	MeCN	85 (37)
	AcOEt	55 (22)
	(CH ₂ Cl) ₂	79 (58)
	PhCF ₃	86 (63)

La conversión de estilbeno (epoxidación) está favorecida por disolventes polares apróticos.





Temperatura y disolventes fluorados



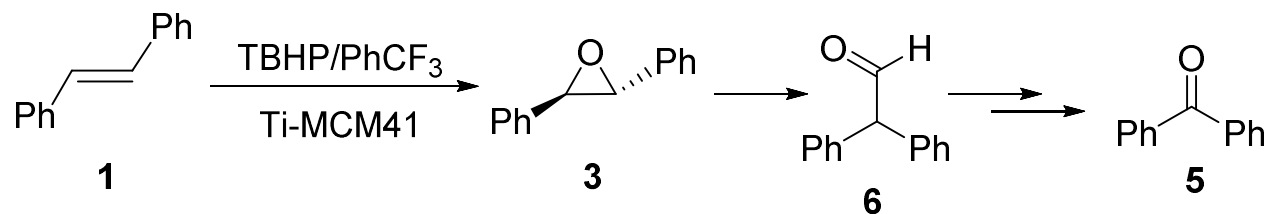
TBHP/estilbeno = 6
3,7%mol Ti

Disolv.	Temp. (°C)	% conv. (% select.)	
		24 h	final
PhCF ₃	60	46 (4)	46 (72) 120h
	80	86 (63)	93 (96) 72h
	102	98 (97)	n.d.
PhCH ₃	110	48 (71)	n.d.
	110	96 (92)	99 (99) 48h

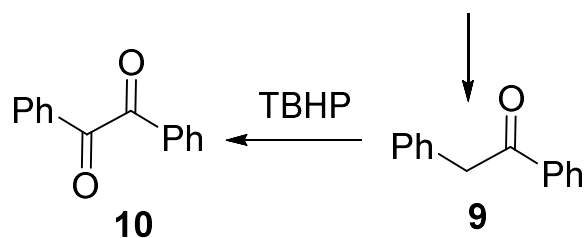
La temperatura y el empleo de disolventes fluorados apróticos favorece tanto la conversión (epoxidación) como la selectividad a benzofenona.



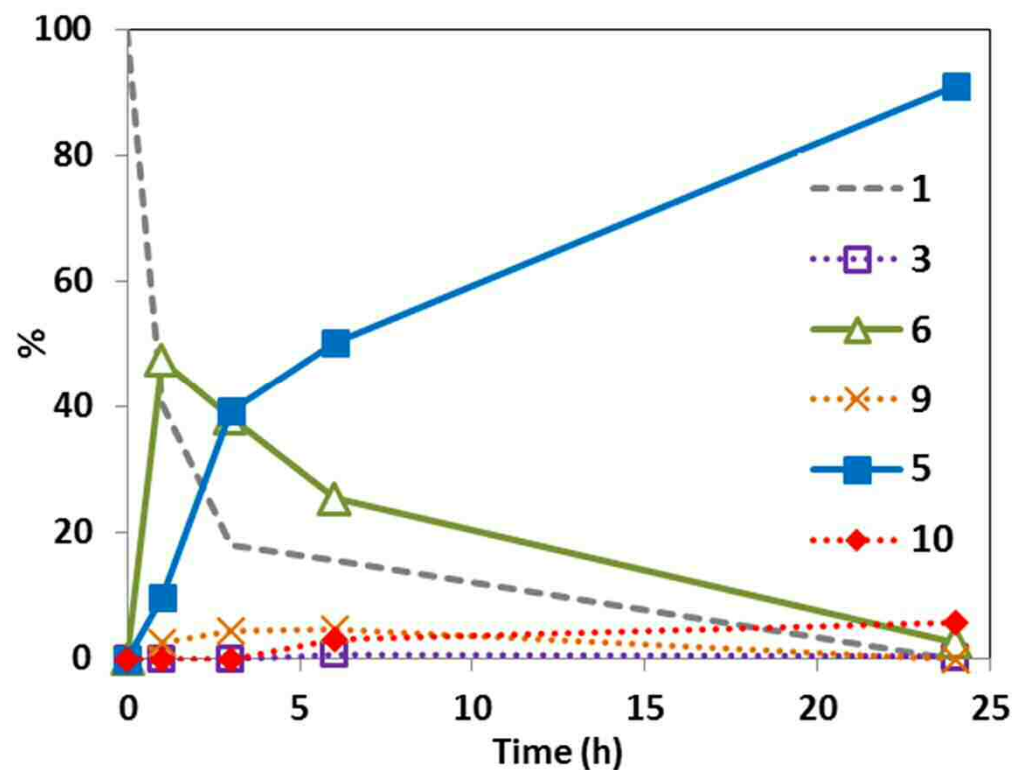
Mecanismo de reacción



TBHP/estilbeno = 6
2,5%mol Ti, 102°C

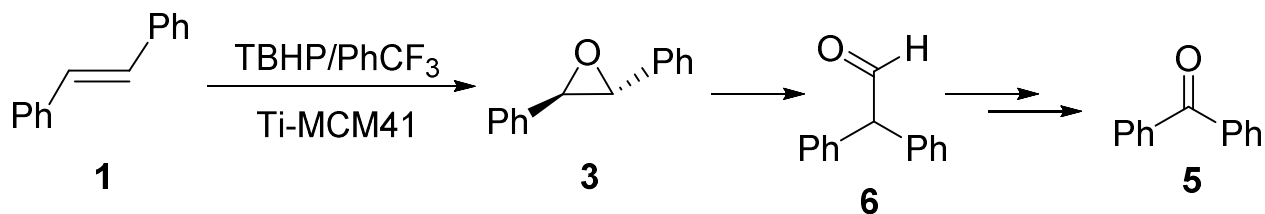


El segundo paso es una transposición (reacción de Meinwald) del epóxido catalizada por sitios ácidos, con migración preferente del fenilo frente al H.

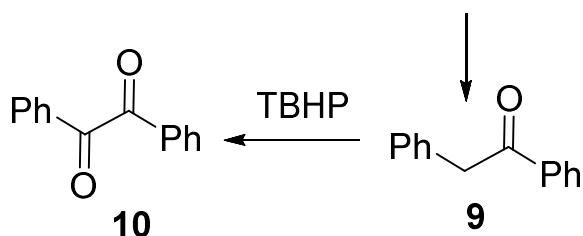




Mecanismo de reacción

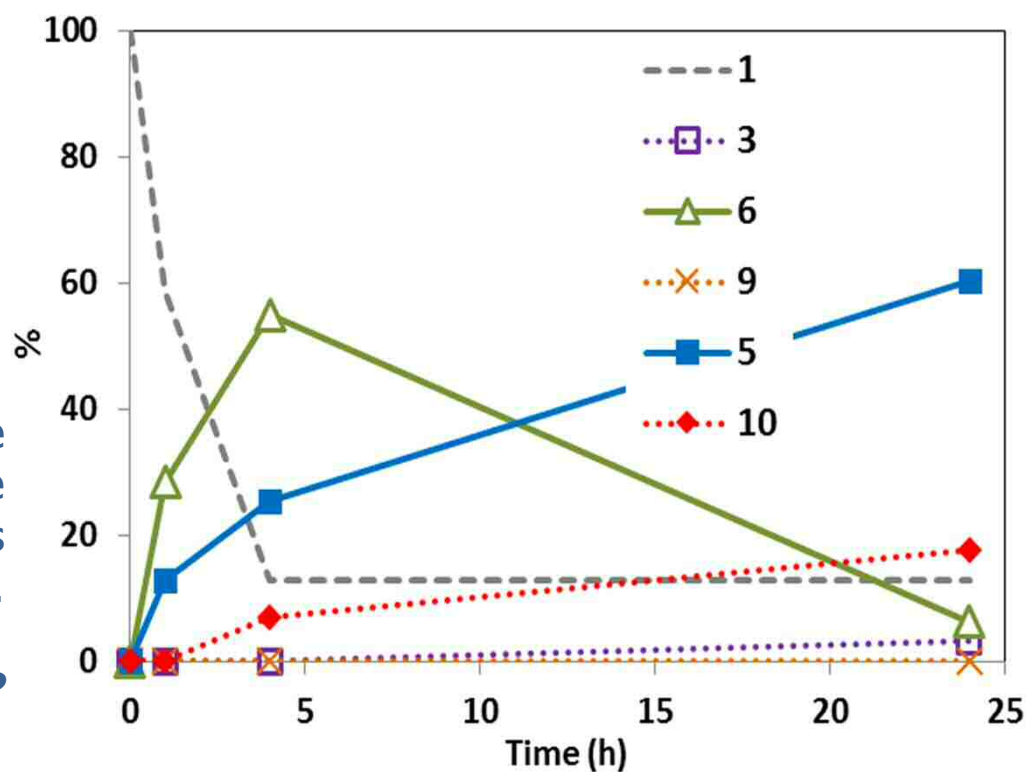


TBHP/estilbeno = 3
2,5%mol Ti, 102°C



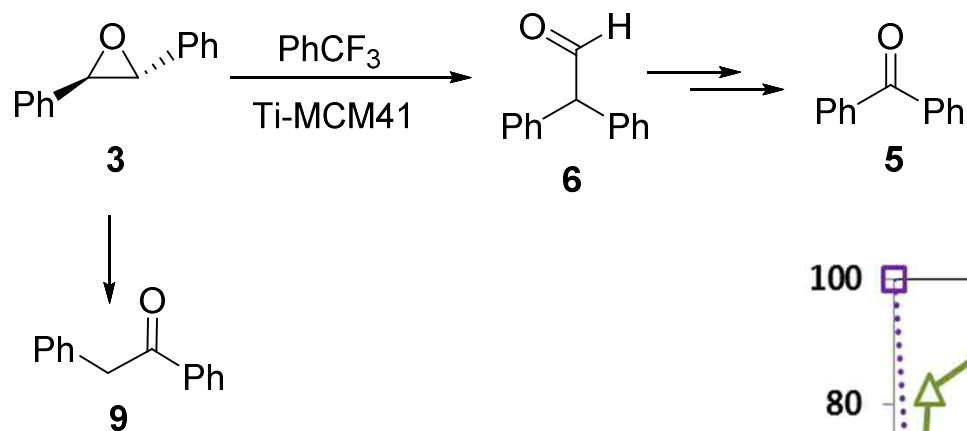
Cuando se reduce la velocidad de oxidación del difenilacetaldehído, se promueve la transposición menos favorable.

¿Es reversible la transposición?



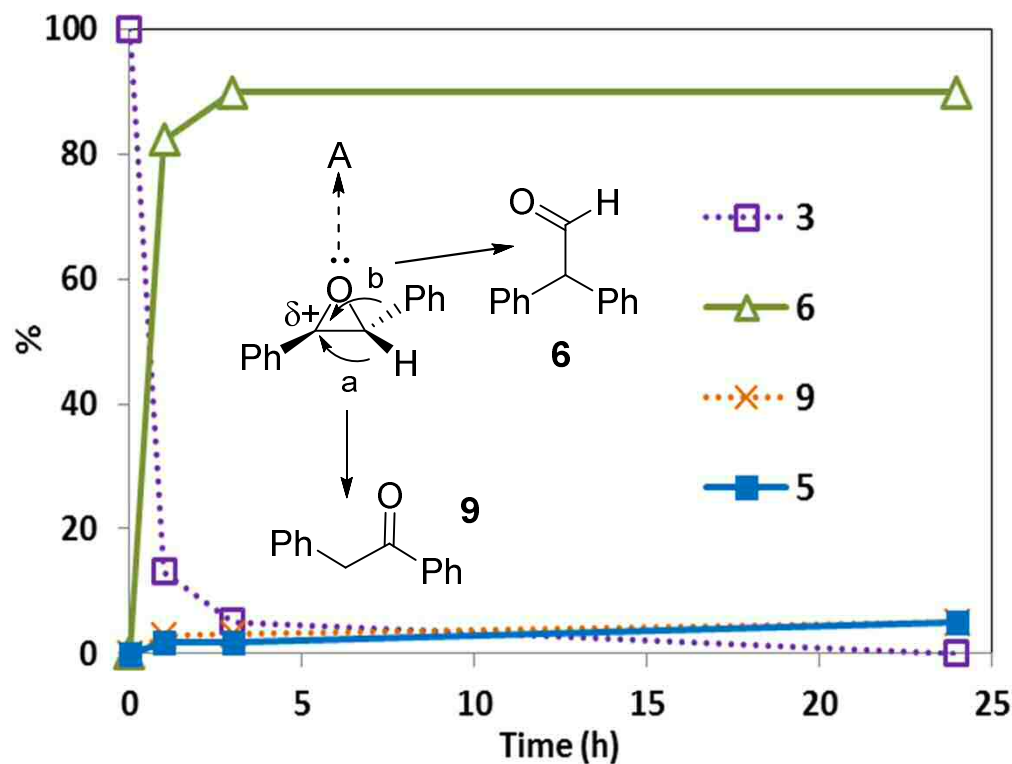


Mecanismo de reacción



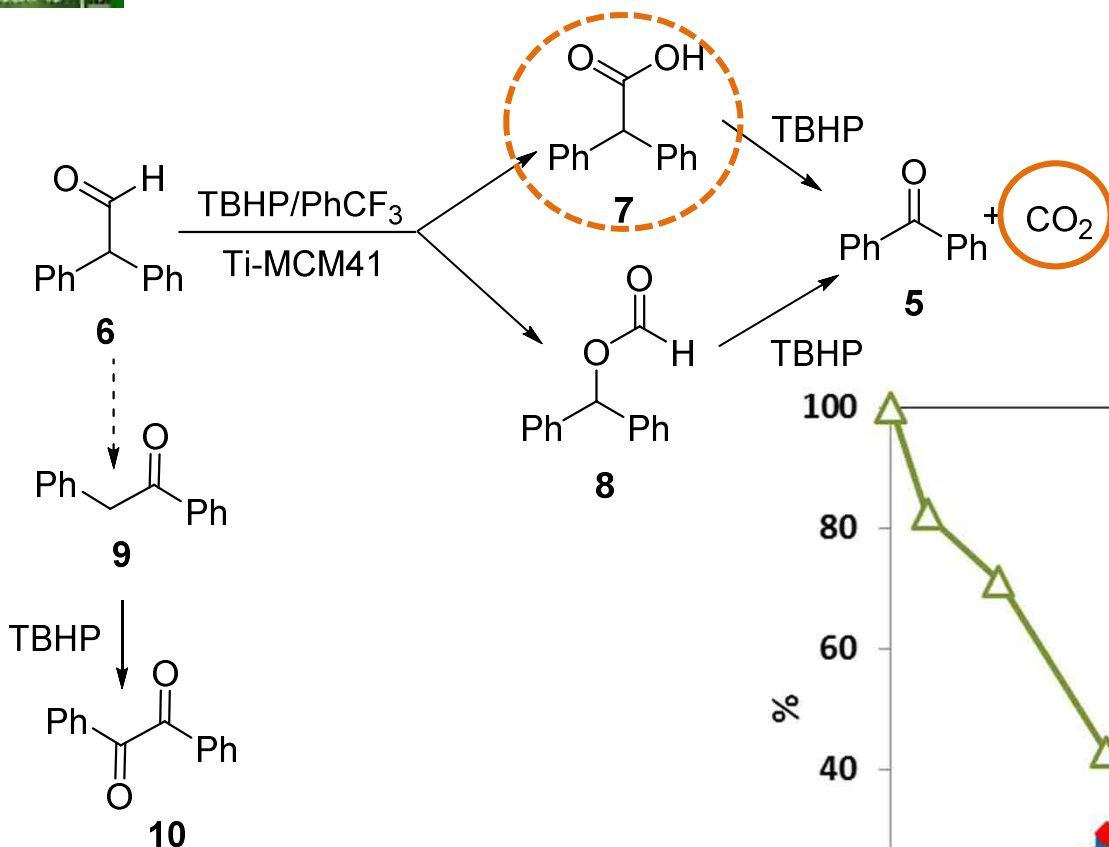
2,5%mol Ti, 102°C

En ausencia de oxidante, el óxido de estilbeno produce difenilacetaldehído casi exclusivamente en una reacción muy rápida.

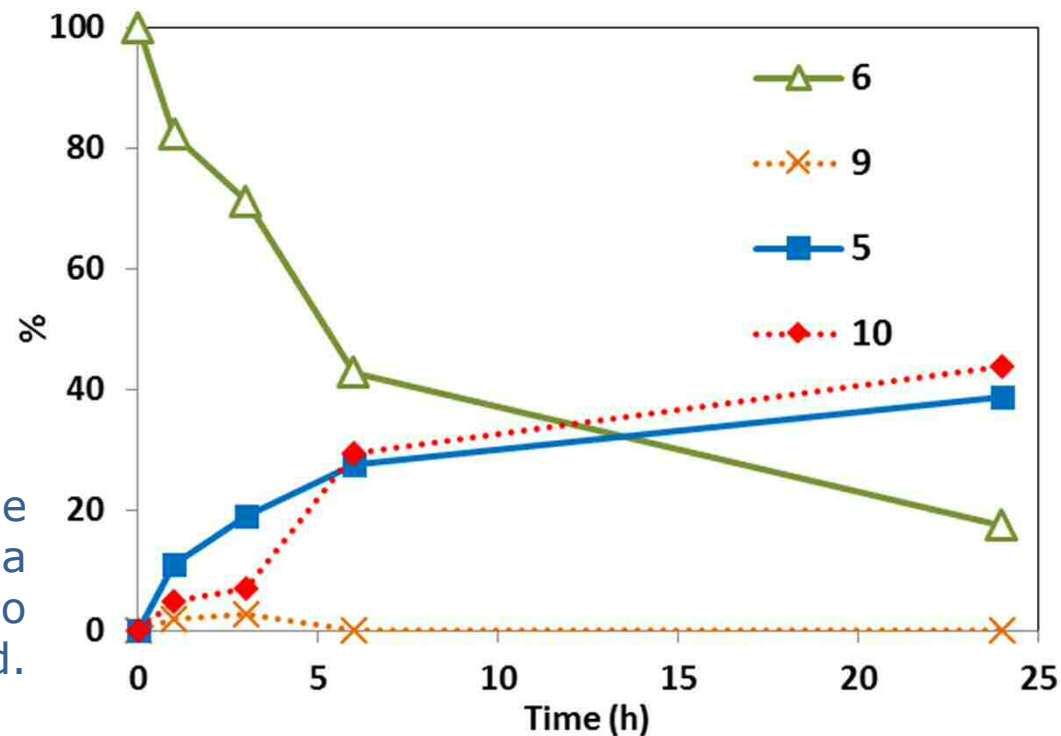




Mecanismo de reacción



La oxidación del difenilacetadehído produce CO_2 y se detectan cantidades mínimas del ácido carboxílico.

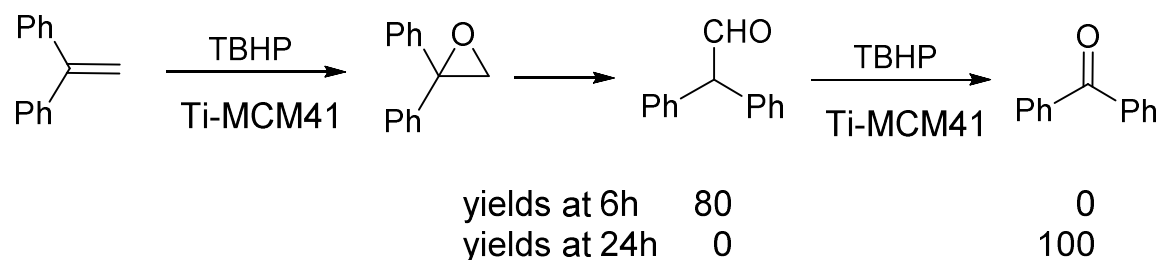


Parece existir una ruta de transposición inversa hacia la cetona, que no había sido descrita con anterioridad.

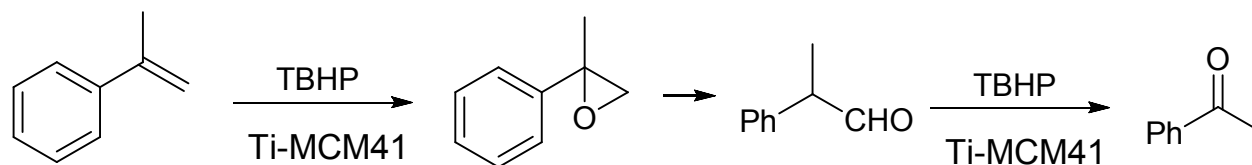


Reacción con otros alquenos

- **Cis-estilbeno:** idéntico resultado que el *trans* (sin efecto de la configuración del doble enlace).
- **1,1-Difeniletileno:** migración del H a la posición bencílica



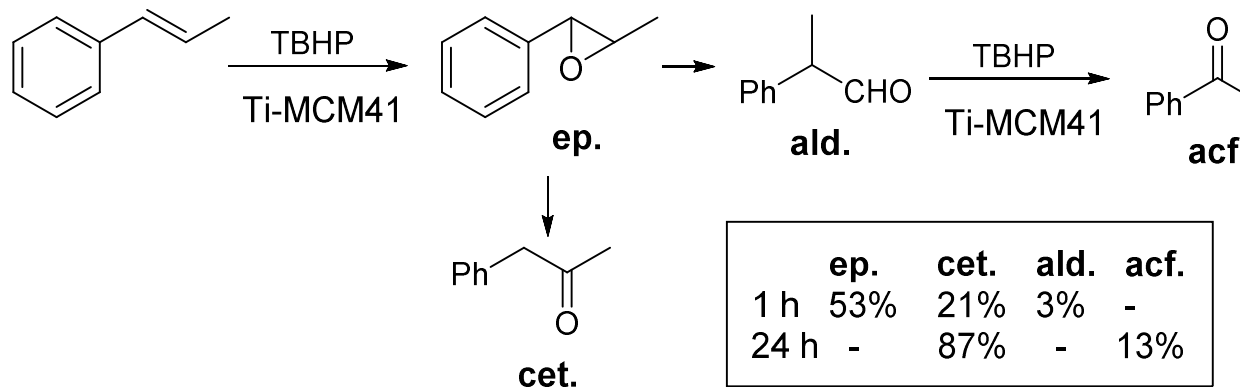
- **α -Metilestireno:** migración del H a la posición bencílica





Reacción con otros alquenos

- **β -Metilestireno**: competencia entre la migración del H y del Me

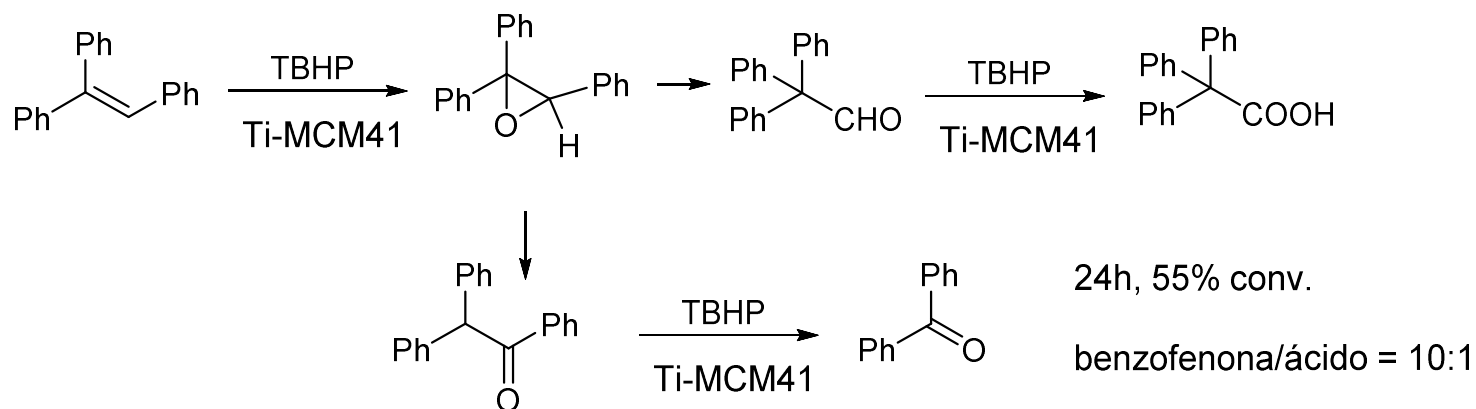


La migración del H está favorecida, con una relación H/Me de 7:1.
El aldehído sufre oxidación y descarboxilación a acetofenona,
pero no se observa sobreoxidación de la fenilacetona.



Reacción con otros alquenos

- **Trifeniletileno:** competencia entre la migración del H y del Ph



- La migración del H está favorecida, con una relación H/Ph de 10:1 (opuesto a lo observado en estilbeno).
- El aldehído sufre oxidación a ácido pero la ausencia de H_α impide la descarboxilación oxidativa.
- Se demuestra que la vía por Baeyer-Villiger es posible, ya que se obtiene benzofenona, que debe proceder de la difenilacetofenona.

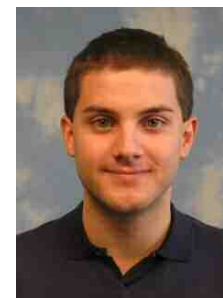


Conclusiones

- Los **sitios de Ti** pueden actuar como **centros catalíticos multifuncionales**, con propiedades ácidas y oxidantes.
- Estos catalizadores promueven una secuencia de **4 reacciones en tándem: epoxidación, transposición del epóxido** (reacción de Meinwald), **oxidación del aldehído** y **descarboxilación oxidativa**.
- El comportamiento en esta secuencia se puede optimizar mediante el uso de un **disolvente adecuado**, en este caso de tipo **polar aprótico** para favorecer las reacciones de oxidación, y de **poca capacidad coordinante** para evitar la desactivación del carácter ácido de Lewis de los centros de Ti.
- Se ha demostrado el carácter general de este procedimiento para diferentes **arilalquenos**, obteniendo en muchos casos los productos que provendrían de una **ozonolisis**, pero en **condiciones mucho más seguras**.



Agradecimientos





SECAT'15

Barcelona, 13-15 Julio 2015

Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores

Catálisis Multifuncional (cuatro pasos) Promovida por Efectos de Disolvente

**José M. Fraile, Nuria García, José A. Mayoral, Fabio G.
Santomauro, Matteo Guidotti**

*Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH)
C.S.I.C. - Universidad de Zaragoza, jmfraile@unizar.es*

Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari, CNR, Milano (Italia)



Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea

