

Oxidación de hidrocarburos aromáticos en condiciones de catálisis por transferencia de fase

Juan Enrique Tacoronte Morales, María Teresa Cabrera Pedroso* y Francisco Coll Manchado.

*Centro de Estudios de Productos Naturales, Facultad de Química, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata entre Mazón y G, El Vedado, Plaza, Ciudad de La Habana, Código Postal 10400, Cuba, taco@fq.uh.cu. *Oficina Cubana de la Propiedad Intelectual, Ministerio de Ciencia Tecnología y Medio Ambiente, Picota No. 15 entre Acosta y Luz, Habana Vieja, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 21 de febrero de 2003. Aceptado: 8 de septiembre de 2004.

Palabras clave: oxidación, catálisis por transferencia de fase, permanganato, sales de amonio, alquilaromáticos.
Key words: oxidation, phase transfer catalysis, permanganate, ammonium salt, alkyl aromatics.

RESUMEN. Se reporta la oxidación de sustratos alquilaromáticos hasta derivados carboxílicos y carbonílicos, en condiciones de catálisis por transferencia de fase (cetiltrimetilamonio, MnO_4^- , CH_2Cl_2 - H_2O , intervalo de temperaturas). Se detallan y analizan las condiciones de reacción (relaciones molares de los reactivos, volúmenes de mezcla reaccionantes, tiempos de reacción). Se analizaron, para incrementar la eficiencia, condiciones cromatográficas para detección e identificación cualitativa de derivados carboxi- y carbonílicos, mediante cromatografía de capa delgada empleando cromatoplasas de gel de sílice 60G de 0,25 mm de espesor y como revelador una disolución 1 % de vainillina en HClO_4 al 50 % o cámaras con vapores de yodo. Para identificar derivados carboxílicos se emplearon óxidos de silicio y aluminio en capa delgada y mezclas con almidón, revelando con disoluciones hidroalcohólicas de indicadores. Para la detección de derivados carbonílicos se empleó gel de sílice aditivado con polietilenglicol 4000 (30 g SiO_2 + 12 g polietilenglicol-4000). La elusión se desarrolla con una mezcla de disolventes: CCl_4 -etanol (120 : 1, v/v) y el revelado con vapores de yodo. Los resultados permitieron optimizar el rendimiento (> 70 %) y el proceso de purificación de los derivados. Este procedimiento de oxidación interfásica inhibe el proceso autocatalítico de destrucción del KMnO_4 en las condiciones de reacción y la adsorción de productos sobre el óxido de manganeso (IV) generado. El procedimiento descrito permite minimizar la producción y volúmenes de residuos contaminantes. Se propone un mecanismo hipotético del proceso de oxidación. Los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas físico-químicas, las cuales permitieron corroborar las estructuras de los ácidos y cetoderivados sintetizados.

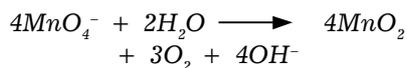
ABSTRACT. The oxidation of alkylaromatic substrates under phase transfer catalysis conditions for obtaining carboxylic and carbonilic derivatives is reported (cetyltrimethylammonium, MnO_4^- , CH_2Cl_2 - H_2O , range of temperatures). Reaction conditions (molar rates and relations of reagents, volumes of reaction mixture, reaction times) are detailed. Chromatographic conditions for detection and increasing the efficiency of qualitative identification of carboxi- and carbonilic derivatives were analyzed by means of thin layer chromatography using silicagel chromatoplates 60G of 0,25 mm of thickness and as developing reagent a 1 % vanillin solution in HClO_4 50 % or chromatocameras with vapors of iodine. To identify carboxylic derivatives silicon oxides and aluminum were used in thin layer or mixed with starch, revealing with hydroalcoholic solutions of indicators. For detecting carbonilic compounds silicagel modified with polyethyleneglycol 4000 (30 g SiO_2 + 12 g polyethyleneglycol-4000) was used. Elution is developed with a solvent mixture: CCl_4 -ethanol (120 : 1, v/v) and the synthesized compounds revealed with iodine vapors. The experimental data allows to optimize the yield (> 70 %) and the purification process of those derivatives. This procedure inhibits the autocatalytic process of destruction of the KMnO_4 under the reaction conditions and the adsorption of target compounds onto manganese (IV) oxide. The described procedure minimizes the production and volume of residual wastes. An hypothetical mechanism of the oxidation is proposed. The obtained compounds were properly characterized using physical chemical methods, corroborating the proposed structures for generated acids and ketoderivatives.

INTRODUCCION

La oxidación de derivados alquilaromáticos hasta ácidos es uno de los problemas fundamentales de la química orgánica contemporánea, debido a la amplia utilización de los ácidos aromáticos en la industria farmacéutica, alimentaria, cosmética y de los polímeros.¹ Generalmente, el proceso de oxidación se realiza con oxígeno atmosférico en presencia de sales de metales de transición (CoBr-MnBr_4 ; O_2 - Co^{2+} - Ni^{2+} - Br^-) en condiciones extremas de presión (10^5 a 10^6 Pa) y temperaturas (350 a 400 °C), en las que se alcanzan rendimientos que oscilan entre 55 y 75 %. Un ejemplo clásico es la oxidación del mesitileno (2 g de mesitileno-15,8 g de KMnO_4 -250 mL H_2O) que se desarrolla en el transcurso de 24 h a 120 °C con rendimientos inferiores a 55 %.

La disolución acuosa de permanganato de potasio es un oxidante reconocido para una gran variedad de sustratos orgánicos² y su historia de utilización se remonta a los tiempos de Kekulé y Wagner, a finales del siglo diecinueve, cuando describieron la cis-hidroxilación de los ácidos maleico y fumárico.^{3,4} Los procedimientos más generales utilizan un exceso (más del 100 %!) del polioxoanión $[\text{MnO}_4]^-$, lo que tiene serias desventajas: la baja solubilidad del KMnO_4 en agua; la necesidad de trabajar con grandes volúmenes y fenómenos colaterales de sobreoxidación de los sustratos. En condiciones acuosas normales, este compuesto es termodinámicamente

inestable y se descompone parcialmente hasta MnO_2 y O_2 , por presentar este proceso carácter autocatalítico:⁵



Los productos de la oxidación de los substratos orgánicos se adsorben fuertemente en el precipitado de dióxido de manganeso, siendo imprescindible lavar repetidas veces con un disolvente específico e incluso, extraer la mezcla reaccionante con aparatos Soxhlet, lo que encarece notablemente el proceso de oxidación.

La oxidación de hidrocarburos con $KMnO_4$, se ve limitada operativamente, por estas razones y además, por la baja velocidad de las reacciones heterogéneas y los relativamente bajos rendimientos observados, relacionados con la descomposición catalítica del oxidante ya descrita.

El permanganato de potasio, no obstante, es reconocido hoy como un versátil *green* oxidante industrial. Se utiliza en la producción farmacéutica de los ácidos 2-acetamidobenzoico, cicloxilico, dinicotínico, isocinchomerónico, 2,3-pirazino dicarboxílico, 2,6-piridinodicarboxílico, 4-sulfobenzico y trimetilpirúvico,⁶ así como otros derivados de gran importancia.

Actualmente, la atención de los investigadores se concentra en el método de la catálisis interfásica,⁷⁻⁹ el cual, debido a su sencillez, efectividad y versatilidad, encuentra amplia utilización en la síntesis orgánica fina en procesos de oxidación de substratos orgánicos.¹⁰ El método de oxidación catalítica interfásica utilizando $KMnO_4$ está libre de las inconveniencias descritas. Este procedimiento ha sido empleado para la oxidación de oximas,¹¹ olefinas,¹²⁻¹⁵ en la síntesis de 1(3)-acilgliceroles¹⁶ y guanidinas substituidas,¹⁷ en la deoximación oxidativa¹⁸ y ha demostrado notables posibilidades y satisfactorios rendimientos.^{19,20} En calidad de catalizadores para la oxidación con permanganato en disolventes no acuosos, se utilizan sales cuaternarias de amonio, fosfonio,²¹ arsonio, complejos con polietilenglicoles²² y éteres corona.²³ Como oxidantes alternativos pueden emplearse los permanganatos de tetraalquilamo-

nio para oxidaciones suaves,^{24,25} pero estos son explosivos y detonan en condiciones variables.²⁶ Considerando el elevado costo de los éteres corona y la peligrosidad de las sales de arsonio, la utilización de sales cuaternarias de amonio como potenciales catalizadores en sistemas bifásicos: disolución acuosa-disolvente orgánico es más rentable económica y productivamente, además, la manipulación es sencilla y no ofrece peligro para el técnico en síntesis, facilitando la recuperación de residuales (MnO_2 , sales de amonio, mezcla de disolventes) y su reutilización.

El objetivo del trabajo fue estudiar el proceso de oxidación de un conjunto de hidrocarburos y derivados alquilaromáticos hasta ácidos y cetonas correspondientes, en condiciones de catálisis por transferencia de fase bajo la acción del sistema cetiltrimetilamonio-ion $[MnO_4]^-$ con vistas a optimizar a escala de laboratorio este tipo de proceso de oxidación.

PARTE EXPERIMENTAL

Las temperaturas de fusión fueron determinadas en un horno con capilar Electrothermal 9100 y no fueron corregidas. Los espectros FTIR se registraron en un espectrofotómetro Phillips Analitical PU 9600 FTIR en pastillas de KBr. Los espectros de RMN 1H y ^{13}C , fueron registrados en un espectrómetro Bruker ACF-250, a 25 °C, utilizando como disolvente $CDCl_3$ y el TMS (1H) o las señales del disolvente a 77 ppm (^{13}C) como referencia. Se utilizó la técnica DEPT-135 para la determinación de la naturaleza de los átomos de carbono.

Las reacciones fueron seguidas mediante cromatografía de capa delgada, utilizando para ello, cromatoplasmas de gel de sílice 60G (Merck) de 0,25 mm de espesor y como revelador una disolución 1 % de vainillina en $HClO_4$ 50 % o cámaras con vapores de yodo. Para identificar los derivados carboxílicos se emplearon óxidos de silicio y aluminio en capa delgada orientada a 25° con relación a la horizontal; mezclas con almidón y como reveladores disoluciones acuo-alcohólicas de indicadores. Para la detección de los derivados carbonílicos

se empleó gel de sílice con adición de polietilenglicol 4000 (30 g SiO_2 + 12 g polietilenglicol -4000) más 25 mL de agua y 25 mL de etanol, calentando las placas a 100 °C durante 1 h. La elusión se desarrolla con una mezcla de disolventes: CCl_4 -etanol (120 : 1, v/v) y el revelado con vapores de yodo.

Los reactivos utilizados en las diferentes síntesis procedieron de las firmas Merck, BDH y Panreac. Los disolventes, de calidad técnica, fueron previamente destilados y secados sobre Na_2SO_4 .²⁷ Las sales de amonio: bromuro de cetiltrimetilamonio, cloruro de trietilbenzilamonio y yoduro de tetrabutilamonio fueron utilizadas sin purificación.

La sal cuaternaria utilizada en calidad de catalizador, permanganato de cetiltrimetilamonio, se sintetizó y fue purificada de etanol-agua (96 : 4, v/v).

Permanganato de cetiltrimetilamonio

Una disolución de 1,58 g (9,9 mmol) de $KMnO_4$ en 25 mL de agua se adiciona, por goteo, a una disolución de 3,55 g (9,68 mmol) de bromuro de cetiltrimetilamonio en 25 mL de agua destilada a temperatura ambiente (25 °C) y con agitación magnética (250 r/min). La mezcla reaccionante se enfría a 0 °C y el precipitado violáceo iridiscente se filtra rápidamente en frío para evitar descomposición, se seca al vacío y se conserva a 5 °C. Rend. 3,37 g (8,37 mmol) 86 %. (Nota 1). T.F. (°C) < 186, (icon descomposición!) RMN- 1H (d, ppm): 3,11 s [9H, N-(CH_3)₃]; 3,09 m (tt, 2H, $CH_2-N^+(CH_3)_3$); 2,07 m (2H, $-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3$); 1,33 m [26H ($-CH_2-$)₁₄]; 0,96 m (3H, CH_3). RMN ^{13}C (δ, ppm): 14,27 (R- CH_3); 22,1-31,02 (14 C, $H_3C-[-CH_2-R-CH_2-]_{14}-CH_2-N^+(CH_3)_3$); 54,1 N-(CH_3)₃; 66,4 R- $CH_2-N^+(CH_3)_3$.

Oxidación de tolueno

En un balón de 500 mL se colocan 10,6 mL (0,1 mol) de tolueno; 15,8 g (0,1 mol) de $KMnO_4$; 250 mL de agua 0,13 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (0,3 mol) y la mezcla reaccionante se agita a 650 r/min a 85 °C durante 2 h. Se adiciona benceno (60 mL) para separar y extraer el catalizador. La fase acuosa se filtra para eliminar el MnO_2 .

Nota 1. Los autores no experimentaron dificultad alguna en la manipulación de las sales de permanganato de amonio, pero recomiendan a quienes deban trabajar con ellas, no colocarlas ni dejarlas nunca en lugares cálidos y evitar los movimientos bruscos durante su transferencia y manipulación, así como conservarlas en frascos de color ámbar y siempre a temperaturas de 5 a 10 °C.

Este se lava con varios volúmenes (4 X 100 mL) de agua helada. Se gotea HCl concentrado (6 mol/L) hasta pH 1 a 1,5. El precipitado de ácido benzoico obtenido se filtra y se seca al vacío.

Oxidación de *p*-xileno

Una mezcla de 11,5 g (0,108 mol) de *p*-xileno; 63 g (0,39 mol) de KMnO_4 ; 0,5 g (1,37 mmol) de bromuro de cetiltrimetilamonio y 100 mL de agua se agita vigorosamente (750 r/min) a 75 °C durante 1 h y 40 min. La mezcla reaccionante se extrae con benceno para la separación del catalizador. La fase acuosa se filtra. El MnO_2 se lava con pequeños volúmenes de agua helada (4 X 50 mL). Los filtrados se evaporan hasta la mitad del volumen y son acidulados con HCl concentrado (6 mol/L) hasta pH 2. El precipitado blanco del ácido tereftálico se filtra y se seca al vacío.

Oxidación de difenilmetano y fluoreno

A 75 mL de agua destilada, se adicionan suavemente 4,03 g de permanganato de cetiltrimetilamonio (10 mmol) en condiciones de intensa agitación (550 r/min). El difenilmetano (0,84 g, 5 mmol), disuelto en diclorometano se gotea suavemente a la mezcla reaccionante que se deja agitar durante 90 min a una temperatura de 50 °C. El desarrollo del proceso de oxidación se controla por cromatografía de placa delgada (la mezcla se mantiene homogé-

nea durante la reacción). Se adicionan 20 mL de CH_2Cl_2 y el derivado coloidal MnO_2 -sal cuaternaria de amonio, se filtra a vacío sobre una pequeña cama de SiO_2 (5 g) más CaCl_2 (1 g). La fase orgánica se separa, seca y se evapora hasta obtener el producto carbonílico, benzofenona con un rendimiento del 88 %. Para el fluoreno (0,83 g, 5 mmol) se emplea el mismo procedimiento con la variación en la cantidad de catalizador (permanganato de cetiltrimetilamonio 5 mmol, 2,0 g) con lo que se obtiene la 9-fluorenona con un rendimiento del 81 %.

El procedimiento de oxidación fue similar para los otros sustratos (Tabla 1). Las características físico-

químicas de los ácidos carboxílicos aromáticos obtenidos coincidieron satisfactoriamente con los datos reportados (Tabla 2).

RESULTADOS Y DISCUSION

Los primeros intentos para oxidar compuestos alquilaromáticos con anión permanganato en sistemas bifásicos KMnO_4 - $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ -benceno- H_2O a temperaturas superiores a 60 °C no fueron significativos y la utilización de éteres corona exigía 72 h para alcanzar rendimientos del 75 al 80 %.²⁸

La figura 1 presenta los sustratos alquilaromáticos que se utilizaron y los productos carbonílicos y carboxílicos que se obtuvieron.

Tabla 1. Relaciones molares óptimas utilizadas.

Sustrato alquilaromático	Relaciones molares ^a (ArH : KMnO_4 : H_2O : $\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-$)	Masa de catalizador (g)	Temperatura de la mezcla reaccionante (°C)	Tiempo de reacción (min)
<i>p</i> -Xileno	1 : 4 : 70 : $6,8 \cdot 10^{-3}$	0,25	75	100
<i>m</i> -Xileno	1 : 4 : 70 : $6,8 \cdot 10^{-3}$	0,25	75	100
Tolueno	1 : 1 : 138 : $3,5 \cdot 10^{-3}$	0,13	85	130
Etilbenceno	1 : 1,5 : 140 : $3,5 \cdot 10^{-3}$	0,13	85	150
DBS ^b	1 : 1,5 : 140 : $7,0 \cdot 10^{-2}$	0,3	70	30
Estireno	1 : 1,5 : 140 : $7,0 \cdot 10^{-2}$	0,3	70	25
Estilbeno	1 : 1,5 : 140 : $7,0 \cdot 10^{-2}$	0,25	60	20
Difenilmetano	1 : 9 : 135 : $7,0 \cdot 10^{-2}$	0,50	50	90
Fluoreno	1 : 5 : 135 : $9,5 \cdot 10^{-2}$	0,50	50	90

^a Se reporta solamente el efecto catalítico del bromuro de cetiltrimetilamonio.

^b Dietilestilbestrol.

Tabla 2. Características típicas de los productos obtenidos.

Sustrato alquilaromático	Producto de la reacción (mayoritario CCD) (T.F., °C)	Rendimiento (%)	Señales analíticas RMN (^1H - ^{13}C) (δ , ppm)
<i>p</i> -Xileno	Ácido tereftálico	82	7,99 s ancho ($5\text{H}_{\text{arom.}}$); 9,87 (OH); 168,0 (C=O)
<i>m</i> -Xileno	Ácido isoftálico (344,1)	76	8,59 s ancho (OH); 8,55 s ancho (1H) H^2 ; 7,86 dd ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{4,6}$; 7,27 m ($1\text{H}_{\text{arom.}}$) H^5 ; 166,4 (C=O)
Tolueno	Ácido benzoico (120,8)	70	9,2 s ancho (OH); 7,87 m (2H) $\text{H}^{2,6}$; 7,41 m ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{3,5}$; 7,52 m ($1\text{H}_{\text{arom.}}$) H^4
Etilbenceno	Ácido fenilacético (76-78)	82,5	3,52 m (2H) C- H_2 -COOH; 7,18 t ($1\text{H}_{\text{arom.}}$) H^4 ; 7,38 d ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{2,6}$; 7,30 d ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{3,5}$
DBS ^a	3-Fenil-propil-3-ona (207)	90,8	1,19 m (3H) CH_3 ; 2,87 q (2H) $-\text{CH}_2-$; 7,86 m ($2\text{H}_{\text{arom.}}$); 7,29 t ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{3,5}$; 7,38 t ($1\text{H}_{\text{arom.}}$); 197,2 (C=O)
Estireno	Ácido benzoico + trazas no identificables	94,6	9,20 s ancho (OH); 7,81 m ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{2,6}$; 7,41 m ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{3,5}$; 7,46 m ($1\text{H}_{\text{arom.}}$) H^4 ; 169,9 (C=O)
Estilbeno	Ácido benzoico + trazas no identificables (dicetoderivado)	93	9,22 s ancho (OH); 7,89 m ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{2,6}$; 7,45 m ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{3,5}$; 7,56 m ($1\text{H}_{\text{arom.}}$) H^4 ; 169,4 (C=O)
Difenilmetano	Benzofenona (48,3)	88	7,57 m ($4\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{2,6,6}$; 7,41 m (tt) ($4\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{3,5,5}$; 7,49 m ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{4,4}$; 196,7 (C=O)
Fluoreno	9-Fluorenona (82,3)	81	7,31 m ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{2,7}$; 7,38 m (qq) ($2\text{H}_{\text{arom.}}$) $\text{H}^{1,8}$; 7,53 m (4H) $\text{H}^{3,4,5,6}$; 192,80 (C=O)

^a Dietilestilbestrol.

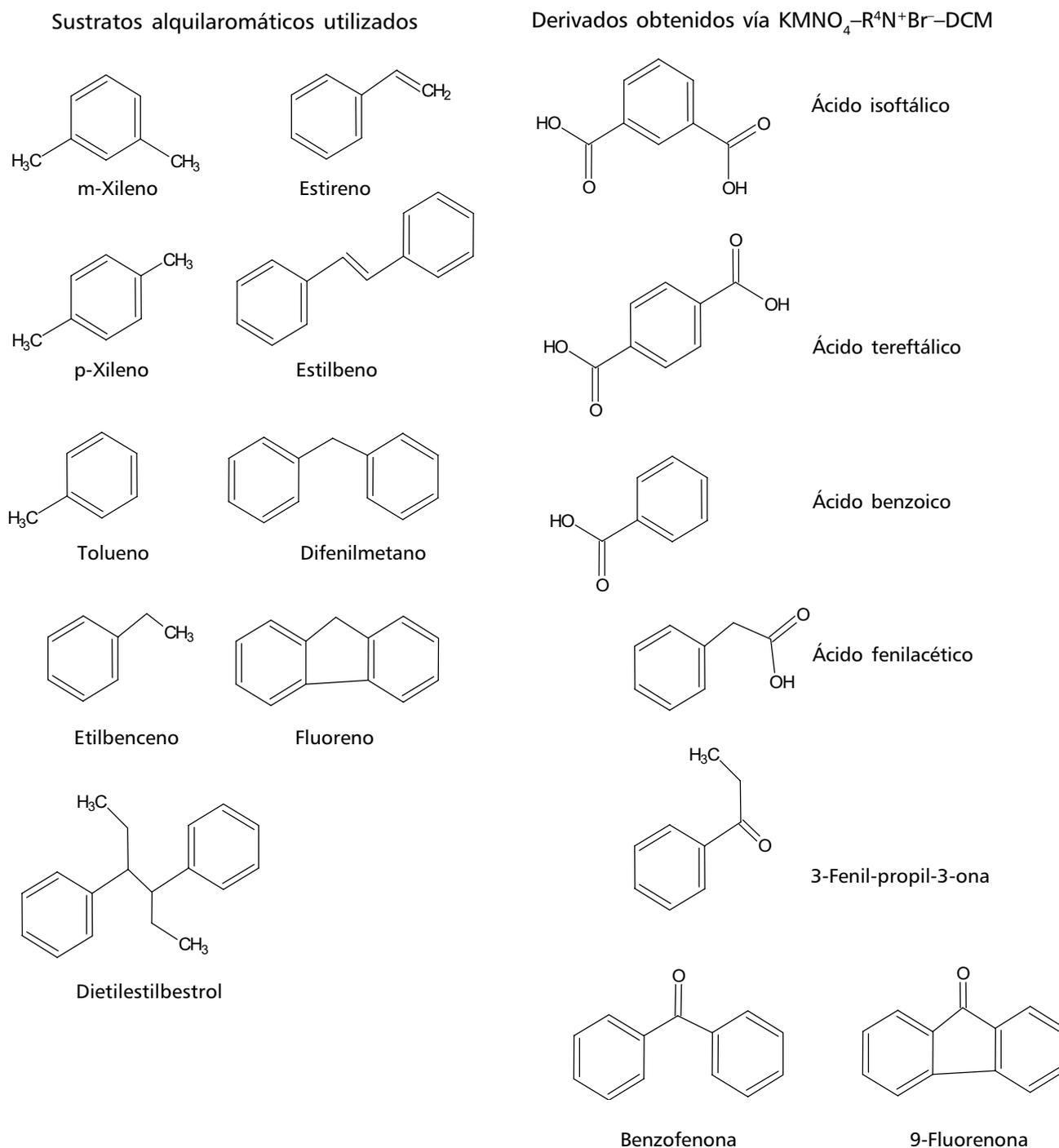


Fig. 1. Sustratos alquilaromáticos utilizados y productos carbonílicos y carboxílicos obtenidos.

Las reacciones de oxidación se desarrollaron en el sistema hidrocarburo-agua- KMnO_4 -catalizador, o empleando directamente el permanganato de cetiltrimetilamonio; para los derivados alquilaromáticos sólidos se empleó diclorometano (CH_2Cl_2) como disolvente de reacción. No se recomienda la utilización de benceno, no solo por su toxicidad, sino debido a la ostensible disminución de la velocidad de reacción (4,2 a 5 h) y el rendimiento de los productos (ácido tereftálico 63 %, ácido benzoico 72 %), atribui-

ble esto a la poca solubilidad del par iónico $[\text{R}_4\text{N}]^+ [\text{MnO}_4]^-$ en un medio apolar y lipofílico.

Se investigaron varios catalizadores: bromuro de cetiltrimetilamonio, cloruro de trietilbencilamonio, permanganato de cetiltrimetilamonio, 18C6 y yoduro de tetrabutylamonio. Los más efectivos en el proceso de oxidación, dadas sus propiedades extractivas y solubilidad en la fase orgánica resultaron el bromuro de cetiltrimetilamonio y el permanganato de cetiltrimetilamonio, de los cuales, este último fue considerado

el más efectivo y versátil. El tiempo de reacción, en presencia de sales de cetiltrimetilamonio es 1,5 a 2 veces menor y el incremento de los rendimientos del orden del 15 al 20 %. Esto se explica por un aumento de la solubilidad del permanganato de cetiltrimetilamonio, generado *in situ* o adicionado a la mezcla reaccionante, en la fase orgánica y por tanto en un incremento de la capacidad de transferencia hacia la zona de interfase agua-disolvente orgánico, donde transcurre, inicialmente, el proceso de oxidación de los de-

rivados alquilaromáticos, pero también por un decrecimiento de los procesos de descomposición autocatalítica de la sal de permanganato de amonio. Está descrita la correlación,²⁹ observada experimentalmente, entre el rendimiento de los productos de oxidación y la velocidad de la reacción en dependencia de la naturaleza (lipofilidad) del catalizador.

Al aumentar la cantidad de catalizador (más del 6 al 7 % con relación al oxidante), el tiempo de reacción disminuye poco debido a la solubilidad limitada del permanganato de cetiltrimetilamonio en la fase orgánica y los rendimientos de los productos decrecen debido a la adsorción de las sales de los ácidos carboxílicos sobre la superficie del MnO_2 y a la descomposición inevitable del catalizador en la fase acuosa. En algunos casos, el incremento del rendimiento es favorecido por la utilización de un ligero exceso de oxidante (10 a 12 %). Un exceso mayor (20 %) provoca una disminución notable de los rendimientos.

Variando los volúmenes de las fases y las cantidades de los reaccionantes, se encontraron las relaciones óptimas $ArH : KMnO_4 : H_2O$: catalizador (Tabla 1). Valores superiores al óptimo generan pésimos resultados debido a que se favorecen los procesos de descomposición autocatalítica de las sales de permanganato. Los valores inferiores provocan una disminución de la velocidad de reacción debido a la poca concentración efectiva del $KMnO_4$ en la interfase fase acuosa-fase orgánica, donde transcurre la oxidación de los productos intermediarios solubles en agua.

La velocidad de agitación influye en el tiempo de reacción. La velocidad óptima de agitación es de 500 a 700 r/min. Si es inferior a 500 r/min la reacción transcurre lentamente, si es superior aumenta la viscosidad del sistema reaccionante y se dificulta la separación de los productos.

Los tiempos de reacción son aproximadamente iguales para *p,m*-xilenos, tolueno, etilbenceno. Para estructuras tipo estilbeno y estireno los tiempos de reacción oscilan entre 15 y 20 min. Esto está relacionado con la mayor reactividad del enlace etilénico en comparación con la reactividad del grupo metilo y el incremento de la electrofilidad (energía del orbital frontera HOMO) de los substratos durante la oxidación con permanganato de cetiltrimetilamonio.

Estos resultados son superiores a los que se obtienen al aplicar metodologías de oxidación con $KMnO_4$ convencionales en medio acuoso o bifásico, así como más eficientes en comparación con sistemas oxidantes basados en CrO_3 ; CrO_3 -hidroperóxidos.³⁰

Considerando que existen limitados reportes sobre cromatografía de ácidos carboxílicos obtenidos vía oxidación interfásica con $KMnO_4$, se desarrolló un estudio preliminar sobre detección de estos mediante cromatografía de placa delgada (SiO_2 y Al_2O_3). Para el ácido benzoico es preferible utilizar placas de gel de sílice 60 y emplear como mezcla eluyente benceno-piridina (85 : 15, v/v) que se elimina a 115 °C durante 1 h. Para la detección de los compuestos, las placas con ácido benzoico y derivados se tratan con una disolución 1 % de verde de bromocresol en etanol 90 %, Rf 0,98. Para la detección de ácidos aromáticos dicarboxílicos, los mejores resultados se alcanzan empleando capas finas de óxido de aluminio (Al_2O_3), siendo el mejor sistema de disolventes la mezcla metanol-dimetilformamida-25 % disolución acuosa de amoníaco (1 : 2 : 2, v/v). Rf ácido ftálico 0,12; Rf ácido isoftálico 0,19; Rf ácido tereftálico 0,27.

Para los ceto derivados obtenidos (benzofenona, fluorenona y 3-fenil-propil-3-ona) el agente revelador más sencillo está constituido por vapores de yodo durante 10 a 15 min en cámara saturada, siendo los Rf correspondientes: 0,39; 0,53; 0,59.

El análisis de los espectros FTIR (v, cm^{-1} , KBr) de los derivados obtenidos corroboró las estructuras propuestas. Para los ácidos carboxílicos la vía analítica se orientaba hacia la determinación de tres zonas fundamentales: banda OH (v, 3 400-2 400 cm^{-1}); banda C=O (v, 1 730-1 700 cm^{-1}), y la banda C-O (v, 1 320-1 210 cm^{-1}). Para el ácido benzoico se observan bandas típicas en 2 970 cm^{-1} (ν_{OH}); 1 695 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$); 1 580 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); 920 cm^{-1} (γ_{OH}) y 690-720 cm^{-1} (γ_{CH}). Para el ácido fenilacético las bandas típicas son 3100 cm^{-1} (ν_{OH}); 2 900 y 2 850 cm^{-1} (ν_{CH}); 1 700 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$); 1 595 y 1 456 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); 940 cm^{-1} (γ_{OH}). Para el ácido isoftálico se observan bandas en 2 930 (ancha) cm^{-1} (ν_{OH}); 1 690 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$); 1 600, 1 585 y 1 460 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); 920 cm^{-1} (γ_{OH}) y la típica estructura de cuatro bandas para derivados bencénicos disustituidos 1,3 entre 1 690 y 1 920 cm^{-1} . Para el ácido tereftálico es típico el patrón de disustitución 1,4 entre 1 725 y 1 875 cm^{-1} con

tres bandas (1 735, 1 775 y 1 875 cm^{-1}). Para las cetonas el patrón de análisis se basó en dos bandas fundamentales: (1 715 \pm 35) cm^{-1} y 1 300-1 100 cm^{-1} . La benzofenona obtenida muestra una banda típica en 1 680 cm^{-1} que corresponde con una conjugación con los núcleos fenílicos y estos muestran un típico patrón de monosustitución bencénico entre 1 710 y 1 950 cm^{-1} (1 710, 1 780, 1 860 y 1 940 cm^{-1}). Para el derivado 3-fenil-propil-3-ona se observan bandas en 2 970 (ν_{CH_3}) y 2 850 cm^{-1} (ν_{CH_2}); 1 700 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$); 1 620, 1 540 y 1 470 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$); 1 210 cm^{-1} (C-CO-C); 790 y 690 cm^{-1} (γ_{CH}).

Fue considerado un probable mecanismo del proceso de oxidación de derivados alquilaromáticos en condiciones de catálisis por transferencia de fase (Esquema 1).

CONCLUSIONES

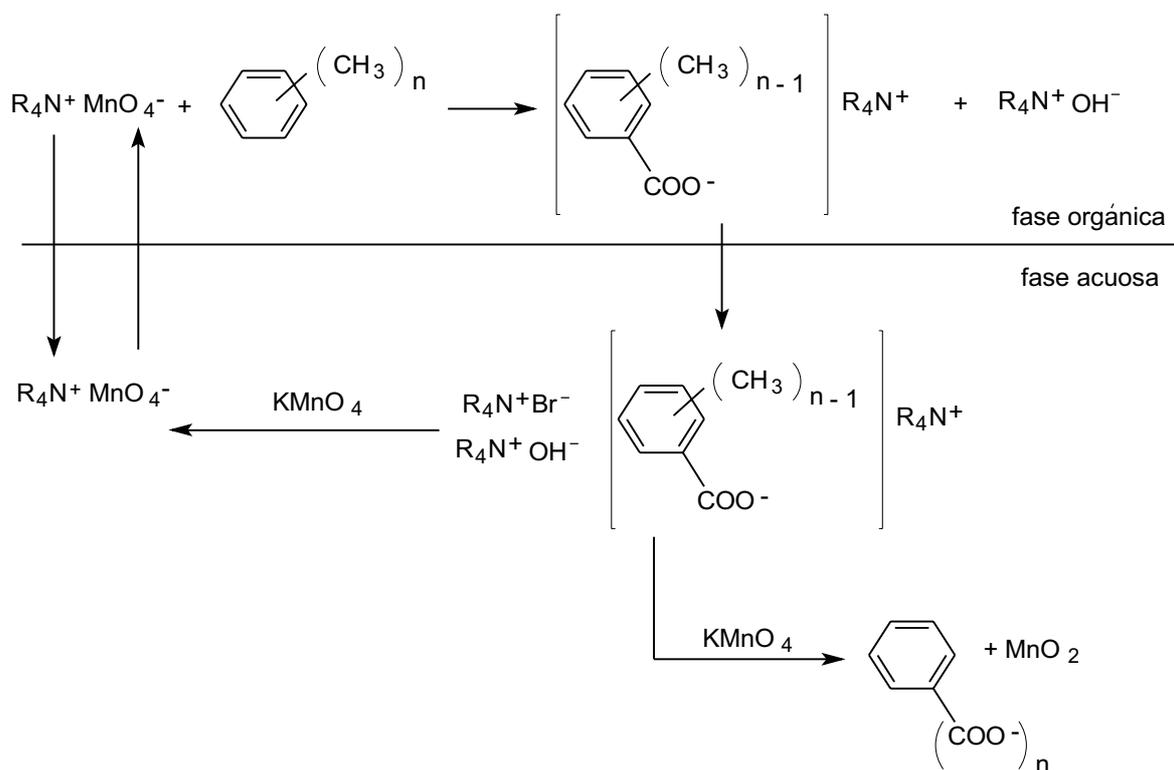
El método de oxidación propuesto para substratos alquilaromáticos, utilizando sales cuaternarias de amonio como catalizadores y específicamente, la sal permanganato de cetilamonio se caracteriza por su eficiencia y posee algunas ventajas operativas en comparación con la oxidación clásica no catalítica en presencia de $KMnO_4$: disminución ostensible del tiempo de reacción en 15 a 20 veces, aumentando la efectividad del proceso; disminución en cinco veces el volumen de la mezcla reaccionante (para procesos 0,1 a 1,0 mmol/L), siendo mínimas las pérdidas por fenómenos de adsorción sobre MnO_2 ; incrementos de rendimientos hasta 80 a 90 % y un elevado grado de pureza de los productos obtenidos, minimizando la degradación de los núcleos aromáticos; utilización de disolventes comercialmente asequibles, no tóxicos y el empleo de sencillas técnicas manipulativas.

AGRADECIMIENTOS

Al Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química - UH, por suministrar reactivos, cristalería necesaria, experiencia, buena voluntad, así como por la solidaridad dispensada y al Lic. Miguel Sires por el registro de los espectros RMN (1H - ^{13}C , DEPT-135).

BIBLIOGRAFIA

- Green Chemistry. Frontiers in Benign Chemical Synthesis and Processes. Ed. Paul Anastas & Tracy Williamson Oxford University Press, Oxford, London. Chpt. 3, Design of green oxidants during XXI Century, 46-71, 1998.



Esquema 1. Mecanismo probable de oxidación de derivados alquilaromáticos en condiciones de catálisis por transferencia de fase.

- Fatiadi A. The classical Permanganate Ion: still a novel oxidant in Organic Chemistry. **Synthesis**, No. 2, 85-127, 1987. Fieser L. & Fieser M. Reagents for Organic Synthesis, John Wiley & Son. N.Y. USA. Vol. 1, 942, 1967.
- Kekule A. Anschuetz R. **Ber. Disch. Chem. Ges.**, **14**, 714, 1881.
- Wagner G. J. **Russian. Phys. Chem. Soc.**, **27**, 219, 1895.
- Ajmetov N.C. Obschaya y Neorganicheskaya Kjmia. Bischaya Shkola. Moskva. Gl. 6, 568-580, 1981. Sala T., Sargent M.V. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 253-257, 1978.
- Singh N., Lee. D.G. Permanganate, a Green and versatile industrial oxidant. Technical note. **Org. Proc. Research & Develop.**, **5**, 599-603, 2001.
- M. Halpern & D. Crick. Industrial Phase Transfer Catalysis. **PTC Communications**, Issue Nr.16, 1-16, 2002.
- Starks C, Liotta C, Halpern M Phase-Transfer Catalysis: Fundamentals, Applications and Industrial Perspectives Chapter 13, Chapman & Hall, New York, 1994.
- Lúchese A.M, Marzorati L. Catalise de Transferencia de Fase. Revisao. **Química Nova**, **23**, 641-652, 2000.
- Lee G., Freedman H., Dow Chemical **US Patent 4079075**, 1978.; Dakka J., Zoran A., Sazón Y. Gadot Company. Eur. Pat. Apl. EP0 300921.
- Jorgensen K.A. and Christensen D. Oxidation of iminies to Nitrones by the Permanganate Ion. **J. Org. Chem.**, **54**, 126-131, 1989
- Weber W. Shepherd J.P. An improved procedure for the $KMnO_4$ oxidation of olefins to cis-1,2-glycols by use of phase transfer catálisis. **Tetrah. Lett.**, No. 48, 4907-4908, 1972
- Foglia T.A *et al.*, Oxidation of Alkenes with use of Phase Transfer Catálisis. **J. Amer. Oil Chemist's Soc.**, **54**, 858A-861A, 1977.
- Ogino T & Mochizuki K. Homogeneous permanganate oxidation in non-aqueous organic solution. Selective oxidations of olefins into 1,2-diols or aldehydes. **Chemistry Letters**, 443-446, 1979.
- Hazra B.G. *et al.* Vicinal dihydroxylation of alkenes with tetradecyltrimethylammonium permanganate and potassium hydroxide in a two phase solvent system. **J. Chem. Research**, 500-502, 2001.
- Subbarao R *et al.* A facile synthesis of acylglycerols. **Synth. Commun.**, **19** (13 & 14), 2505-2514, 1989.
- Srinivasan N., Ramadas K. Role of quaternary ammonium permanganates in the sintesis of guanidines **Tetrahedron. Letters**, **42**, 424, 2001.
- Bigdeli M.A *et al.* Tetraethylammonium permanganate. A new selective and mild reagent for deoiximation in solvent-free conditions. **J. of Chemical Research**, (S) 496-497, 2001.
- Tacoronte J.E *et al.* Solicitud Patente Cubana 1998-106/19980702.
- Anaya H., Tacoronte J., Cabrera M.T, Perez C., Enríquez M. Síntesis de A-secoespirostanos en condiciones de catálisis por transferencia de fase. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **31**, 119-122, 2000.
- Zbiral E and Reishl W. Zur oxidation von Olefinen mit Triphenylmethylphosphoniumpermanganat. **Tetrahedron.**, **35**, 1109-1110, 1979.
- Lee D. & Chang S.V. Oxidation of hydrocarbons 8. Use of Dimethyl-Polyethylene Glycol as a Phase Transfer Agent for the Oxidation of Alkenes by $KMnO_4$. **J. Org. Chem.**, **43**, 1532-1536, 1978.
- Mukayama T, Tabusa F, and Suzuki K. The Selective sintesis of 2,3-cis-dihydroxy- γ -butirolactones by the oxidation of γ -butenoides with $KMnO_4$ -crown ethers. **Chemistry Letters**, 173-174, 1983.
- Schmidt H-J & Schafer J.H. Oxidation of Ethers with benzyl-(triethyl)ammonium permanganate. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **18**, 69, 1979.
- Sergeant M and Sala T, Tetrabutylammonium permanganate: an efficient oxidant for organic substrates. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, 253-254, 1978.
- Jager H., Lutolf J., Meyer W.M. Detonation of Benzyl(triethyl)ammonium permanganate. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, **18**, 786-787, 1979.
- Gordon A., Ford R. The Chemist's Companion. A Handbook of Practical data, techniques and References. Edited in Moskow, Russia-MIR, 530, 1976.
- Beletskaya I. Miezhasnii Kataliz v Organicheskoi Kjmii. Moskva. Gl. Reaksii Okisleniya, 136-144, 1984.
- Tacoronte J.E *et al.* Mecanismos de oxidación de hidrocarburos aromáticos. **Quimindustria'** 93, 19 al 23 de mayo de 1993, Palacio de las Convenciones, Ciudad de La Habana, Cuba.