

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ingeniería. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA) – CONICET.

NÚCLEO DISCIPLINARIO: Química Fina.

TITULO DEL TRABAJO: OXIDACIÓN DE SULFUROS A SULFÓXIDOS Y SULFONAS, EMPLEANDO HETEROPOLIÁCIDOS DE AL Y V COMO CATALIZADORES AMBIENTALMENTE COMPATIBLES.

AUTOR/ES: Dimitroff Pablo, Romanelli Gustavo, Vázquez Patricia.

E-MAILS DE LOS AUTORES: dimi_troff@yahoo.com.ar, gpr@quimica.unlp.edu.ar, vazquez@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVES: Heteropolicompuestos de Mo, Al y V, oxidación selectiva.

PALAVRAS-CHAVES: Heteropolicompuestos Mo, Al, V; oxidação seletiva.

INTRODUCCIÓN

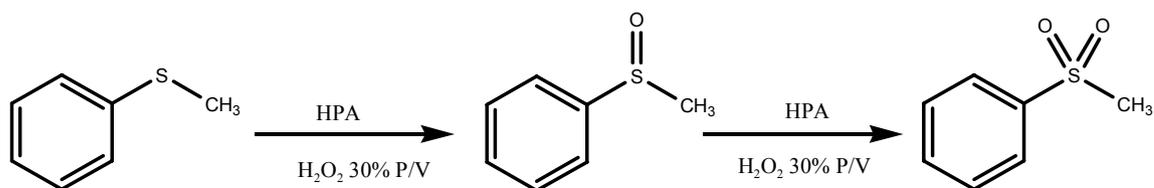
La conversión selectiva de sulfuros en sulfóxidos es una transformación de gran importancia en la industria y en investigación básica. Ha sido estudiada desde mediados del siglo XIX debido a la importancia de los sulfóxidos como intermediarios en síntesis orgánica. En el año 1865, Maercker realizó la primera síntesis de sulfóxidos y a partir de esa fecha numerosísimos métodos han sido desarrollados para esta reacción [1]. Agentes oxidantes como el ozono, perácidos, ácido crómico, nítrico, dióxido de manganeso, periodato de sodio, dióxido de selenio, perborato de sodio, t-butilhidroperóxido [2], entre otros, han sido utilizados con este propósito. En los últimos años se han desarrollado diferentes sistemas catalíticos, entre ellos los heteropoliácidos [3].

Por otra parte, las sulfonas son también importantes intermediarios en la síntesis de moléculas orgánicas más complejas. Existen numerosos métodos para su preparación a partir de sulfuros, la mayoría de ellos emplean reactivos similares a los utilizados en la oxidación de sulfuros a sulfóxidos [4].

En la mayoría de los métodos descritos en la literatura se generan contaminantes, ya que los reactivos involucrados son ácidos corrosivos, sustancias tóxicas o peligrosas. Por tal motivo se presenta la necesidad de implementar tecnologías limpias y el peróxido de hidrógeno se presenta como atractivo reactivo para la oxidación de sustratos orgánicos debido a la eficiencia en su contenido de oxígeno, su bajo costo, y el único subproducto de la reacción es agua.

La gran demanda de procesos ambientalmente compatibles esfuerza a los químicos a utilizar materiales menos contaminantes y los heteropoliácidos (HPA) han atraído considerable atención por su baja toxicidad y su considerable acidez. Los HPA se han utilizado en una gran variedad de reacciones de catálisis ácida como la esterificación, la hidratación de olefinas y la deshidratación de alcoholes. Asimismo, se ha estudiado la actividad catalítica de heteropolianiones de estructura tipo Keggin en reacciones homogéneas de oxidación de sustratos orgánicos. El uso de HPA catalizando reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno tiene como ejemplos: la epoxidación de olefinas, cetonización de alcoholes y dioles, la ruptura de dioles vecinales y la oxidación selectiva de alcohol bencílico a benzaldehído [5]. Recientemente, hemos estudiado reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno de fenoles y sulfuros con otros catalizadores [6, 7]. Se ha investigado la influencia de diferentes heteropolicompuestos con estructura tipo Keggin y sus sales de piridina en la oxidación de alcoholes con peróxido de hidrógeno [8].

En el presente trabajo se estudia la influencia de heteropolicompuestos tipo Keggin que contienen en su estructura molibdeno, aluminio y vanadio sobre las reacciones de oxidación catalítica, con agua oxigenada, de sulfuros a sulfóxidos y a sulfonas, de acuerdo a lo presentado en el Esquema 1.



Esquema 1

MATERIALES Y MÉTODOS

Síntesis del $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$.

En la síntesis de $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$ una mezcla estequiométrica de 0,58 g (0,01 mol) de H_3PO_4 85 % (Mallinckrodt), 0,603 g (0,0025 mol) de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 0,455 g (0,0025 mol) de V_2O_5 y 14,4 g (0,11 mol) de MoO_3 (Mallinckrodt) se adicionaron en 150 ml de agua destilada. La mezcla se agitó durante 3 h a 80 °C. Una vez que la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, se removieron los insolubles. Se evaporó la solución resultante obteniéndose cristales de un color amarillo verdoso.

Caracterización de los catalizadores

Difracción de rayos X (DRX). Los diagramas de rayos X se realizaron con un equipo Philips modelo PW-1714 con registrador gráfico de barrido incorporado.

Determinación de Acidez mediante Titulación Potenciométrica. Se llevó a cabo de acuerdo a lo descrito en [6].

Oxidación catalítica

Proceso general para la preparación de sulfóxidos. Se agita una solución del sulfuro correspondiente (0.7 milimoles) y $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}$ (0.01 mmoles), en 5 ml de acetonitrilo. Se agrega 1 ml de H_2O_2 (30% (p/v)), a 20 °C. La solución se agita por un período de tiempo entre 30 min y 1 h, dependiendo del tipo de sustrato. Se evapora el solvente. El residuo se extrae con 10 ml de CH_2Cl_2 , se filtra el desecante y se evapora el solvente. Los sulfóxidos sólidos se purificaron por recristalización. Todos los productos fueron identificados por espectrometría de masas.

Fenil Metil Sulfóxido: pf. 30-30.5°C, lit. 29-30 °C. Espectro de masas m/z (%): 140 (100%), 125(95%), 97(42%), 77(41%), 51(25%).

Proceso general para la preparación de sulfonas. Se agita una solución del sulfuro correspondiente (0.7 milimoles) y $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}$ (0.01 mmoles), en 5 ml de acetonitrilo. Se agrega 1 ml de H_2O_2 (30% (p/v)), a 40 °C. La solución se agita por un período de tiempo entre 2 y 4 h, dependiendo del tipo de sustrato. Se evapora el solvente. El residuo se extrae con 10 ml de CH_2Cl_2 , se filtra el desecante y se evapora el solvente. Los sólidos se purificaron por recristalización. Todos los productos fueron identificados por espectrometría de masas.

Fenil Metil Sulfona: pf. 87-88°C, lit. 85-88°C. Espectro de masas m/z (%): 156 (29%), 141(28%), 94(32%), 77(100%), 65(13%), 51(42%).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

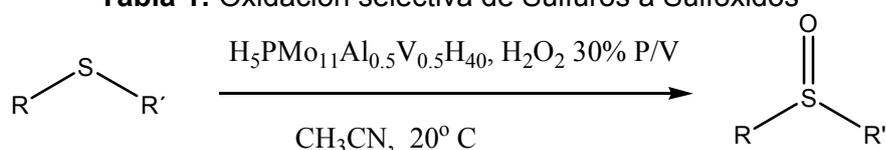
En la presente investigación se estudió la reacción de oxidación de sulfuros a sulfóxidos o a sulfonas con H_2O_2 (30 % (p/v)), en acetonitrilo, como solvente y asistida por heteropoliácidos con estructura tipo Keggin. Inicialmente se optimizaron las condiciones de reacción utilizando fenil metil sulfuro como sustrato (Esquema 1). La reacción produce conversiones muy bajas sin catalizador (10 % para 20 h a 20 °C), sin embargo al agregar un HPA los tiempos se reducen notablemente y la conversión aumenta a valores cercanos al 100 %. Al emplear HPA comerciales ($PMo_{12}O_{40}H_3$ y $SiMo_{12}O_{40}H_4$), se observa una conversión del 95 y 92 %, respectivamente, en 2 h de reacción, con una selectividad a sulfóxido del 95 %, en ambos casos. Si bien el $PMo_{11}AlO_{40}H_6$ preparado en nuestro laboratorio es sensiblemente menos activo que los HPA comerciales es más selectivo.

Al incorporar V a la estructura del $H_6PMo_{11}AlO_{40}$ se observa un notable incremento en la actividad y éste produce una conversión del sulfuro del 93 % en solo 20 min de reacción, con una selectividad a sulfóxido del 100 %.

Continuando con el estudio de la optimización de las variables de reacción, se estudió el efecto de la temperatura sobre la velocidad y la selectividad, manteniendo constante la relación de H_2O_2 /sustrato. Puede observarse, que a 20 °C la reacción es selectiva al sulfóxido (99%) con una conversión del 100 %. Al elevar la temperatura, se incrementa la velocidad de conversión y se observa un aumento en la selectividad a la sulfona. Por ejemplo, para 40 °C y 3 h, se obtiene una selectividad a sulfona del 100 %.

Optimizadas las condiciones de reacción para la oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos y a sulfonas, se extendió la reacción a otros sustratos. En la Tabla 1 pueden observarse los resultados obtenidos para la oxidación selectiva de seis sulfuros de diferente naturaleza a sulfóxidos

Tabla 1: Oxidación selectiva de Sulfuros a Sulfóxidos

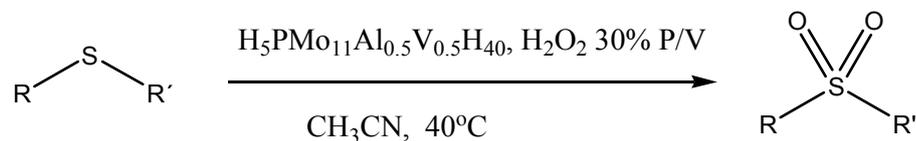


Experiencia	Substrato	Producto	Tiempo (h)	Rendimiento ^a (%)
1			0.5	96
2			0.5	95
3			1	94
4			6	100
5			0.5	95
6			1	76

^aEl rendimiento indicado en la tabla es del producto aislado y puro.

En la Tabla 2 se presentan los resultados obtenidos para la oxidación selectiva de seis sulfuros en este caso a sulfonas. Cuando la reacción se lleva a cabo a 40 °C, al igual que en el caso de los sulfóxidos, los rendimientos de reacción fueron muy buenos.

Tabla 2: Oxidación Selectiva de Sulfuros a Sulfonas



Experiencia	Substrato	Producto	Tiempo (h)	Rendimiento ^a (%)
1			3	92
2			3	91
3			3	98
4			4	95
5			4	93
6			3	51

^aEl rendimiento indicado en la tabla es del producto aislado y puro.

CONCLUSIONES

El catalizador $H_5PMo_{11}Al_{0.5}V_{0.5}O_{40}$ fue utilizado para oxidar selectivamente diferentes sulfuros a sulfóxidos y a sulfonas con excelentes rendimientos en condiciones de reacción suaves y sin formación de sub-productos de reacción. La oxidación selectiva de sulfuros a sulfóxidos se llevó a cabo a 20 °C mientras que la oxidación a sulfona a 40 °C. Además, el método representa una alternativa limpia ya que el agente oxidante utilizado fue peróxido de hidrógeno acuoso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. Kar, A. Sakia, U. Bora, S. Dehury, M. Chaudhuri. *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 4503
- [2] F. Bonadies, F. De Angelis, L. Locati, A. Scettri. *Tetrahedron Lett.* 37 (1996) 7129
- [3] W. Xu, Y. Li, Q. Zhang, H. Zhu. *Synthesis* 2 (2004) 227
- [4] D. Alonso, C. Nájera, M. Varea. *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 3459 y referencias allí citadas.
- [5] G. Yadav, K. Mistry, *J. Mol. Catal.* 177 (2001) 135
- [6] P. Villabrilie, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres, *Appl. Catal. A: General* 270 (2004) 101
- [7] Resultados aún no publicados.
- [8] G. Romanelli, P. Villabrilie, C. Cáceres, P. Vázquez, P. Tundo, 3º Cong. Catálise do Mercosul (2005).