

REACCIONES DE ACOPLAMIENTO, OXIDACIÓN E HIDROGENACIÓN.

Tesista: **Marilyn Graziano Mayer. Química Orgánica.**

Directores: **G. Radivoy. Química Orgánica. Departamento de Química. Universidad Nacional del Sur** y **M. A. Volpe. Química Inorgánica. Departamento de Química. Universidad Nacional del Sur.**

En el período comprendido en el presente informe, se llevaron a cabo ensayos con diversos catalizadores metálicos basados principalmente en el empleo Ag, Au, Cu y Pd (mono- y bimetálicos), principalmente para su aplicación en reacciones de oxidación e hidrogenación de compuestos orgánicos de interés en química fina. Estos estudios, sumados a los realizados en el período anterior sobre reacciones de acoplamiento (Suzuki-Miyaura), permitieron completar la parte experimental del trabajo de tesis doctoral.

Con respecto a las reacciones de oxidación, se estudió la oxidación parcial de alcoholes bencílicos a benzaldehídos, motivados por el elevado interés de esta transformación para la industria química, debido a que estos productos son utilizados en perfumería, en la industria farmacéutica, cosmética y agroquímica.

Las dos formas más conocidas de síntesis de benzaldehído son, la oxidación de cloruro de bencilo y la oxidación en fase vapor/líquido de tolueno. Sin embargo, estos métodos involucran procesos técnicos complejos, problemas en la eliminación de desechos y contaminación del producto debido a cloruros¹. En este sentido, hay tres aspectos a tener en cuenta, para la producción de benzaldehído de forma eco-amigable:² (i) emplear oxidantes limpios como oxígeno molecular o peróxido de hidrógeno; (ii) utilizar solventes limpios, como el agua; (iii) diseñar catalizadores heterogéneos con gran actividad y selectividad.

Con el objetivo de encontrar catalizadores activos y selectivos para la oxidación de alcohol bencílico en agua, se prepararon, caracterizaron y evaluaron catalizadores de Ag y bimetálicos de Ag-Pd. A efectos comparativos se sintetizó además un catalizador de Pd/MCM-48. La reacción se llevó a cabo en un reactor Parr en modo batch a 383K, empleando O₂ como agente oxidante y agua como solvente. Se midieron las conversiones y selectividades alcanzadas con cada sistema catalítico.

Con respecto a reacciones de hidrogenación, debido al interés que presenta en el contexto de la química fina, se estudió la hidrogenación parcial y selectiva de alquinos, para obtener los alquenos correspondientes. En particular, la síntesis industrial de cis- alquenos, representa una herramienta esencial para la síntesis de fármacos, vitaminas, fragancias y agroquímicos³.

Para llevar a cabo la reacción de interés, se emplearon diversos catalizadores heterogéneos nanoparticulados basados en Ag y Ag-Pd soportados sobre Celite. En un experimento típico se emplearon 10 mL de una disolución 0,1M del alquino en tolueno, 50 mg de catalizador, a 1 atmósfera de presión de H₂ y a 120°C. Para optimizar las condiciones de reacción y estudiar los distintos catalizadores ensayados, se empleó fenilacetileno como alquino terminal y 1-fenil-1-propino como alquino interno modelo.

Además, se ensayaron las reacciones de hidrogenación utilizando distintos alquinos y empleando el catalizador bimetálico Ag-Pd, con lo cual se obtuvieron resultados muy interesantes.

Finalmente, cabe destacar que durante el período informado se procedió a la redacción del manuscrito del trabajo de tesis doctoral, el cual se encuentra en la etapa de corrección final para ser presentado ante el Departamento de Química de la UNS.

Referencias:

- [1] Zhan, G.; Hong, Y.; Abdul-Rauf Ibrahim, F. L.; Du, M.; Sun, D.; Huang, J.; Li, Q.; Li, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013, **366**, 215-221.
- [2] Zhan, G.; Hong, Y.; Tebong Mbah, V.; Huang, J.; Ibrahim, A. R.; Du, M.; Li, Q. *Appl. Catal. A: General.* 2012, **439**, 179-186.
- [3] Vile, G.; Perez-Ramirez, J. *Nanoscale.* 2014, **6**, 13476-13442.