

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS REACTIVOS CATIÓNICOS DE YODO (III) UTILIZANDO ANIONES FOSFORAMIDATO

Juárez Ornelas Kevin Arturo,¹ Peña Cabrera Eduardo² Vázquez Guevara Miguel Ángel,² Juárez Ruiz Juan Manuel,² Solorio Alvarado César Rogelio.*²

RESUMEN

Los reactivos hipervalentes de I(III) han sido extensamente utilizados principalmente como agentes oxidantes. El presente trabajo de investigación muestra la síntesis de nuevos reactivos hipervalentes de I(III) conteniendo enlaces iónicos. Remarcablemente se ilustra al yodo como un átomo electro positivo y el anión de un fosforamidato como características principales de estos compuestos. En este reporte describimos la primera etapa de este proyecto involucrando la síntesis de estos reactivos, una segunda etapa consistirá probar la viabilidad como reactivos capaces de transferir átomos de nitrógeno para la formación del enlace C-N sin metales.

Palabras Clave

Yodo Hipervalente (III), Oxidación, Síntesis Orgánica.

¹ Estudiante de Licenciatura en Química, Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Noria Alta s/n, C.P. 38050, Guanajuato, Guanajuato; Teléfono: 4611381167; ka.juarezornelas@ugto.mx

² Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Noria Alta s/n, C.P. 36050, Guanajuato, Guanajuato. Teléfono: (473) 732-0006; csolorio@ugto.mx

INTRODUCCIÓN

Los compuestos orgánicos de iodo monovalente se han empleado en síntesis orgánica desde mediados del siglo XIX en transformaciones fundamentales de la química orgánica, como la alquilación de Hofmann de aminas o la síntesis de éteres (Greenwood, Earnshaw; 1984).¹

En cambio las últimas dos décadas la química de los reactivos de yodo hipervalente se ha visto ampliamente desarrollada no solo por la gran variedad de transformaciones sintéticas que permiten llevar a cabo, si no por las enormes ventajas que presentan frente a otros reactivos clásicos con actividad similar. Los compuestos de I(III) presentan propiedades químicas y reactividades similares a compuestos de Hg(II), Tl(III) y Pb(IV), pero carecen de la elevada toxicidad y problemas asociados a los mismos. Así mismo estos compuestos presentan una clara analogía con las transformaciones promovidas por metales de transición, tales como intercambio de ligandos, eliminación reductora y α - o β -eliminación, pudiendo comportarse como estos en algunos procesos. Por otro lado, gran parte de los compuestos polivalentes de yodo están disponibles comercialmente o pueden prepararse rápidamente. Una ventaja extra que posee el yodo hipervalente es que las condiciones de reacción suelen ser suaves, y con una gran estabilidad al oxígeno y a la humedad junto a su baja toxicidad hace del yodo una alternativa barata, limpia y eficaz (Pérez-Calleja, 2013) (Fig. 1).⁵

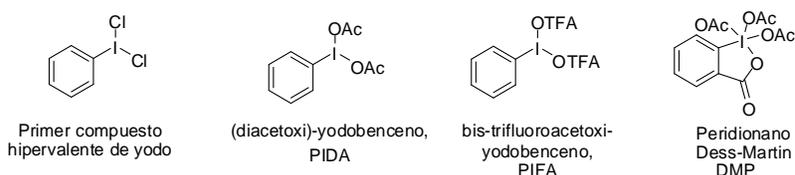
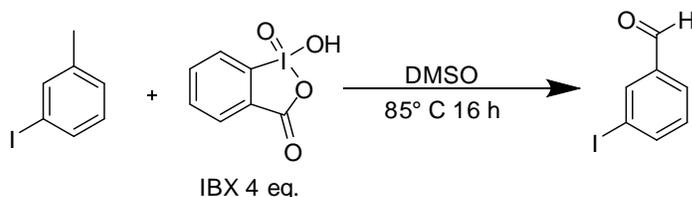
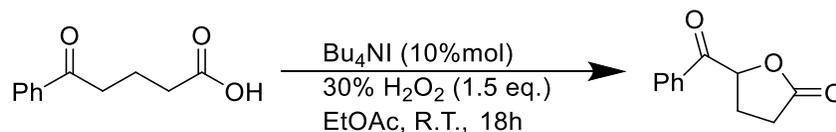


Figura 1. Reactivos hipervalentes de I(III) más comunes.

Los reactivos de I(III) y I(V) son especialmente adecuados en reacciones orgánicas debido al alto estado de oxidación en el que se encuentra el yodo, específicamente aquellas que involucran oxidaciones. Algunos ejemplos de reacciones con yodo hipervalente se ilustran (Esqs 1 y 2):



Esquema 1. Reacción de Oxidación de 3-yodotolueno con IBX



Esquema 2. Formación de lactonas con cantidades catalíticas de reactivos hipervalentes de I(III).

En los últimos años se ha logrado sintetizar compuestos de yodo hipervalente que sean capaces de añadirse en una reacción de manera catalítica y no estequiométrica, como en el caso de las esquemas 1 y 2, usando en la primera 4 equivalentes de IBX (Nicolaou, 2002)⁴ y en la segunda solo 10% mol de dicho reactivo (Uyanik, 2010, 2011).^{7,8}

En general, las especies de I(III) que contienen un enlace simple I-N son raras. Y más importante desde un punto de vista sintético, pueden transferir un nitrógeno, en reacciones de aminación sin necesidad de utilizar un metal de transición (Souto, 2013)⁶ (**Fig 2**).

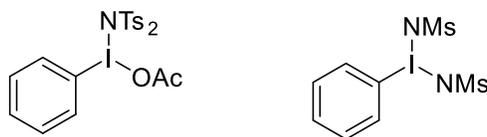
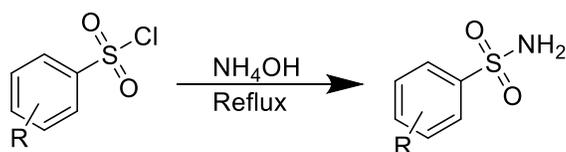


Figura 2. Reactivos de I(III) utilizados en aminación de olefinas.

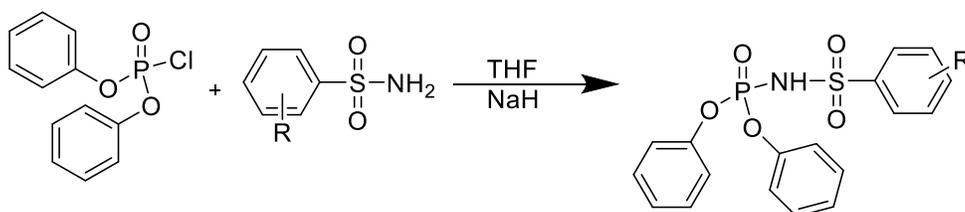
La importancia de los reactivos de yodonio en Síntesis Orgánica ha sido ampliamente demostrada en años recientes. La utilidad sintética en reacciones para la construcción de enlaces carbono-heteroátomo y carbono-carbono mediado por especies de yodo hipervalente se han explorado ampliamente (Nicolaou, 2002).⁴

Métodos y materiales

La preparación de los fosforamiditos partirá desde la síntesis de la fosforamida, la cual proviene del cloruro de sulfonilo correspondiente, de la siguiente manera (**Esqs 3 y 4**):



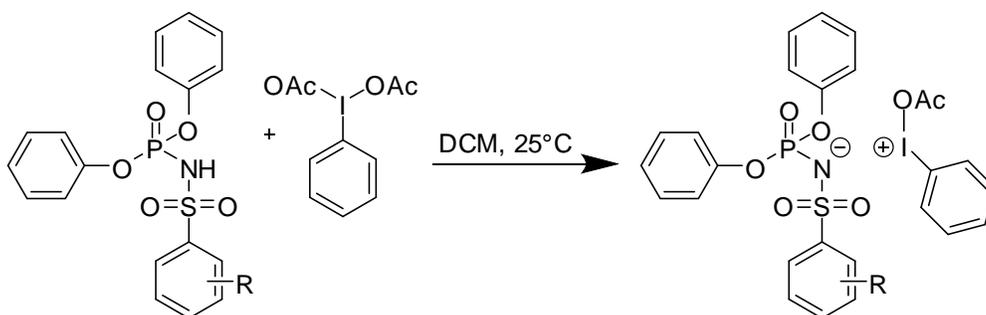
Esquema 3. Reacción de formación de sulfonamidas (Brandán,2008)



Esquema 4. Formación del fosforamidato.

La técnica consiste en poner a reflujo el cloruro de sulfonilo con hidróxido de amonio, para obtener la sulfonamida; la cual se pone a reaccionar con hidruro de sodio en tetrahidrofurano para desprotonar el nitrógeno y agregar el cloruro de difenil fosforilo, así obtenemos el fosforamidato.

Posteriormente, se procede a hacer la reacción con PIDA, para obtener el reactivo catiónico de I(III) (**Esq. 5**).



Esquema 5. Formación de los reactivos catiónicos de I(III).

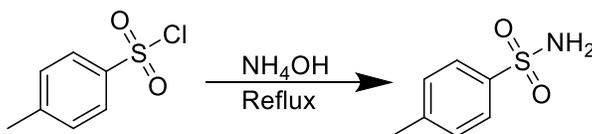
El esquema 5, muestra la reacción para formar los reactivos de I(III), en la que se coloca el fosforamidato con diacetoxiyodobenceno (PIDA), disueltos en diclorometano con agitación magnética, y después de 30 minutos de reacción, evaporar con vacío, hasta obtener un sólido.

Se utilizará de manera general el siguiente material de laboratorio: Material de vidrio (Vasos de precipitados, matraces bola de diversos volúmenes, matraces Erlenmeyer, columnas cromatográficas, pipetas Pasteur, viales, tubos de ensaye, probetas, tubos de RMN), Rotavapor, Parrillas eléctricas, balanzas, bomba de vacío y pistola de aire.

Los equipos de Resonancia Magnético Nuclear, Bruker 500 MHz y 400 MHz, del Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular UG-Conacyt, se utilizarán para la caracterización de cada compuesto.

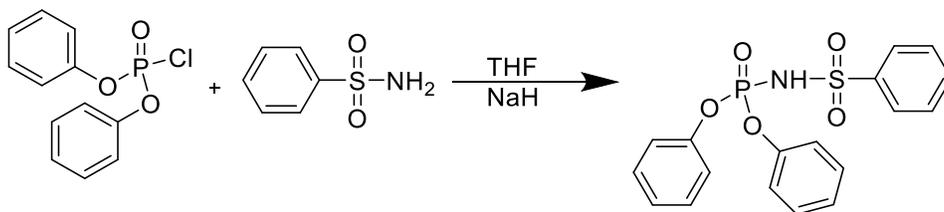
RESULTADOS

De la tosilamina (esquema 6), se obtuvieron 0.83 gramos a partir de 1, lo cual representa un rendimiento de reacción del 97 %.



Esquema 6. Reacción de obtención de la Tosilamina. (Ledesma, 2010).³

Mientras tanto se optimizaron las condiciones de reacción de la bencensulfonamida (Sigma-Aldrich Reagent Grade) con el cloruro de difenilfosforilo (Sigma-Aldrich Reagent Grade) de la siguiente manera:



Esquema 7. Obtención del difenil fenilsulfonil fosforamidato.

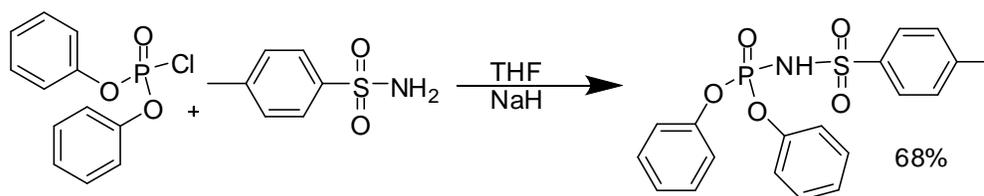
Tabla 1. Optimización de la síntesis del difenil fenilsulfonil fosforamidato.

Experimento	Solvente	Base (eq.)	Temperatura	Rendimiento
1	THF	NaH (1.1)	25°C	26%
2	THF	NaH (1.1)	70°C	-- ^a
3	THF	NaH (3)	0°C→25°C	72%
4	THF	Piridina (3)	25°C	55%
5	MeCN	Piridina (3)		50%

^aSe tiene una reacción violenta en la cual se descomponen los reactivos.

Todas las reacciones tienen una duración aproximada de 12 horas, y cada una se hizo por duplicado.

Una vez seleccionadas las condiciones del experimento número 3, se tiene realizó el experimento con la tosilamina a dichas condiciones, y se logró sintetizar el análogo del fosforamidato a partir de la tosilamida.



Esquema 8. Obtención del difenil tosilfosforamidato

Se corroboró por medio de Resonancia Magnético Nuclear de ¹H y ³¹P que sean los compuestos deseados y se procedió a la reacción con PIDA, para realizar los correspondientes reactivos catiónicos de yodo (III), con la reacción del esquema 5, obteniendo cristales amarillos de los compuestos mostrados en la figura 3 y caracterizados por las mismas técnicas.

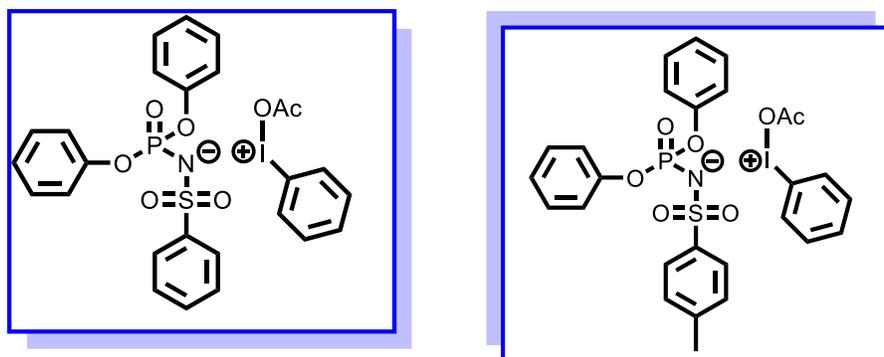


Figura 3. Estructura de los reactivos catiónicos de I(III)

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha logrado optimizar la síntesis de dos fosforamidatos, la cual resultó ser de una manera sencilla y a su vez poder obtener dos diferentes reactivos catiónicos de I(III), los cuales serán utilizados posteriormente para estudiar su comportamiento en activaciones de enlaces y ciclaciones.

Además posteriormente se realizará la síntesis de diversas fosforamidatos a partir de sulfonamidas de diversa naturaleza electrónica y en base a derivados de PIDA, se harán las variaciones correspondientes para poder tener una gama amplia de estos compuestos catiónicos de I(III) e incrementar el conocimiento de la reactividad de los compuestos de I(III) hipervalente que se tiene hasta ahora.

REFERENCIAS

- Greenwood N. N., Earnshaw A., Chemistry of the Elements; Pergamon Press: Oxford England, **1984**; 17, 925
- Kitamura T., Hossain Md. D., J. Org. Chem. **2005**, 70, 6984-6986
- Ledesma A. E., Zinczuk J., López-González J.J., Ben Altabef A., Brandán S.A. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, 41, 587-597
- Nicolau K. C., Montagnon T., Baran P. S., Zhong Y.-L., J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 2245.
- Pérez-Calleja C. Tesis de Maestría, "Alquilación de azoles vía funcionalización C(sp³)-H promovida por I(III)," Universidad de Oviedo, **2013**.
- Souto J. A., Martínez C., Velilla I., Muñiz K.. *Angew. Chem Int. Ed.* **2013**, 52, 1324-1328.
- Uyanik M., Okamoto H., Yasui T., Ishihara K., *Science* **2010**, 328, 1376.
- Uyanik M., Suzuki D., Yasui T., Ishihara K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5331.