

Funcionalización de alcanos

Álvaro Díaz Alfaro, Martín Ponce Hato

Resumen—El uso de los alcanos como materia prima para la síntesis química constituye un reto debido a la escasa reactividad de estos compuestos. La funcionalización de alcanos mediante el uso de catalizadores metálicos puede contribuir al desarrollo de nuevas aplicaciones de mayor interés y más respetuosas con el medio ambiente. En este artículo, se pretende introducir las ideas principales acerca de este nuevo campo, desde su fundamento teórico hasta sus posibles aplicaciones a nivel industrial.

Palabras Claves—Alcanos, Funcionalización, Activación, Catálisis, Metáles.

1. INTRODUCCIÓN

Los alcanos son compuestos orgánicos formados por átomos de carbono e hidrógeno unidos entre sí por enlaces simples y carecen de cualquier otro grupo funcional. Su fórmula general es C_nH_{2n+2} . [1] Son compuestos muy poco reactivos debido a la no disponibilidad tanto de pares solitarios como de orbitales vacíos. El fuerte enlace entre el carbono y el hidrógeno (energía de disociación de 90-110 kcal/mol) implica que los HOMO (orbitales moleculares ocupados de mayor energía) son orbitales de enlace de muy baja energía, y los LUMO (orbitales moleculares vacíos de menor energía) son niveles antienlazantes altos, ninguno de los cuales es fácilmente accesible para un reactivo atacante. La baja polaridad del enlace C-H también contribuye a la poca reactividad de los alcanos. [2]

Como componentes principales del gas natural y el petróleo, los alcanos constituyen una enorme reserva para la síntesis química que permanece prácticamente inexplorada. De hecho, hoy en día, su uso se centra en su combustión para obtener energía.

Este enfoque es poco sostenible, ya que agota el carbono de la Tierra, que se pierde en la atmósfera en forma de dióxido de carbono, con reconocidos efectos ambientales perjudiciales, principalmente de tipo invernadero.

En contraste, podemos promover una visión alternativa en la que los alcanos se usan como materia prima de carbono para la síntesis de compuestos orgánicos de alto valor añadido (por ejemplo, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, amidas, aminas, etc.). Este punto de vista se centra en la funcionalización, donde el alcano proporciona la estructura de carbono que contiene los grupos funcionales deseados en los productos finales. [3]

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. ¿En qué consiste la funcionalización de alcanos?

Como hemos adelantado en la introducción, funcionalizar un alcano consiste en introducir en su estructura algún tipo de grupo funcional, convirtiéndolo de esta forma en

un compuesto más reactivo, para poder usarse en aplicaciones posteriores.

Esto constituye un gran desafío para la química, debido al carácter inerte de los alcanos, como se ha comentado anteriormente. Sin embargo, la naturaleza demuestra que, al menos, algunas transformaciones pueden lograrse en condiciones naturales, lo que ha incentivado e inspirado la investigación en este campo.

La catálisis puede contribuir en gran medida a este objetivo, ya que el uso de un catalizador adecuado puede modificar completamente el mecanismo de reacción y acelerar la reacción de los alcanos. Por lo tanto, la funcionalización de alcanos se logra comúnmente mediante el uso de catalizadores metálicos. [3]

Los catalizadores metálicos pueden actuar de diferentes maneras, como se ilustra en las Figuras 1 y 2:

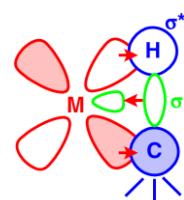


Figura 1: Interacción de un enlace C—H de un alcano con un metal

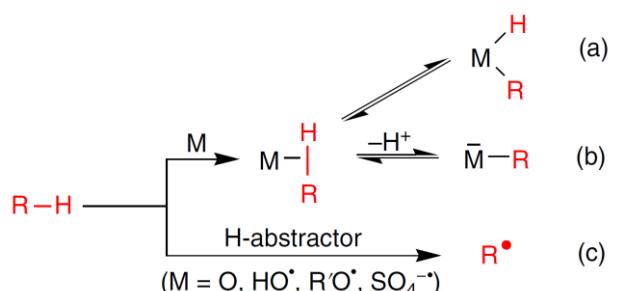


Figura 2: Activación del enlace C—H de un alcano: (a) adición oxidante a un metal; (b) rotura heterolítica del enlace C—H (activación electrofílica); (c) rotura homolítica del enlace C—H (formación de un radical alquilo)

Tras la interacción del metal con el alcano, como se muestra en la **Figura 1**, se aplica a los alkanos el modelo de coordinación Chatt-Dewar-Duncanson. En este modelo, la interacción se explica por dos componentes: la donación σ desde un orbital σ (C—H) lleno del alcano hacia un orbital vacío del metal con la simetría adecuada, y la retrodonación π desde un orbital π (d) lleno del metal hacia el orbital σ^* (C—H) vacío del alcano.

Como resultado de una o ambas componentes de la interacción metal-alcano, se debilita el enlace C—H del alcano, lo que eventualmente conduce a su ruptura para formar un alquil-hidruro metálico mediante una reacción de adición oxidante (**Figura 2.a**). Esta reacción no es termodinámicamente favorable, principalmente debido a la baja energía del enlace M—C y también por razones entrópicas. Sin embargo, puede adquirir valor sintético al desplazar el equilibrio hacia el alquil-hidruro mediante su posterior reacción, por ejemplo, deshidrogenación del ligando alquilo (para formar una olefina) o inserción de monóxido de carbono en el enlace M—C(alquilo) (para formar un ligando acilo), etc.

Si el metal actúa como un electrófilo fuerte hacia el enlace C—H del alcano, es decir, si domina la componente σ de la interacción metal-(C—H), puede ocurrir una ruptura heterolítica del enlace C—H, dando lugar a un carbanión ligado (R^-) (complejo M—R) con liberación de protones, sin cambiar el estado de oxidación del metal (**Figura 2.b**).

En otros casos, la ruptura del enlace C—H del alcano puede ser homolítica, formando un radical alquilo (**Figura 2.c**). Esto requiere la presencia de un agente abstractor del átomo de hidrógeno del alcano, es decir, un oxidante adecuado como una especie derivada de peróxidos o un óxido metálico en alto estado de oxidación (M=O). El catalizador metálico puede activar el oxidante para generar la especie metálica oxido-activa o radical oxilo. [3]

2.2. Tipos de funcionalización de alcanos

La funcionalización de alkanos generalmente implica la conversión de un enlace $C(sp^3)$ —H saturado de un alcano en un enlace C—X (X = O, B, C, N o halógeno) o de un enlace $C(sp^3)$ — $C(sp^3)$ saturado en un enlace olefínico $C(sp^2)=C(sp^2)$.

Ya se ha logrado una variedad de productos orgánicos de valor añadido derivados de la funcionalización de alkanos (**Figura 3**), como los siguientes:

- **Alcoholes**, mediante oxidación con formación de un enlace C—O (**Figura 3.a**)
- **Ácidos carboxílicos**, mediante carboxilación oxidativa con formación de un enlace C—CO (**Figura 3.b.1**)
- **Ésteres**, mediante inserción de carbono en un enlace C—H de un alcano, generalmente por reacción de un diazo-compuesto $NN=C(R^1)COOR^2$ (por ejemplo, etildiazoacetato) como fuente de carbono mediante alcoxícarbonilación de alkanos con CO y un alcohol en ambos casos con formación de un enlace C—CO. (**Figura 3.b.2-b.3**)
- **Amidas e imidas alifáticas**, por reacción de CO con una amina o una amida (**Figura 3.b.4-b.5**)
- **Amidas, imidas, carbamatos, nitroalcanos y compuestos nitrosos**, mediante formación de un enlace C—N (**Figura 3.c.1-c.7**).

- **Organoboranos**, mediante formación de un enlace C—B (**Figura 3.d**)
- **Organohalógenos**, mediante formación de un enlace C—halógeno (**Figura 3.e**)
- **Olefinas**, mediante deshidrogenación de alkanos, que puede ser oxidativa o no oxidativa. [3]

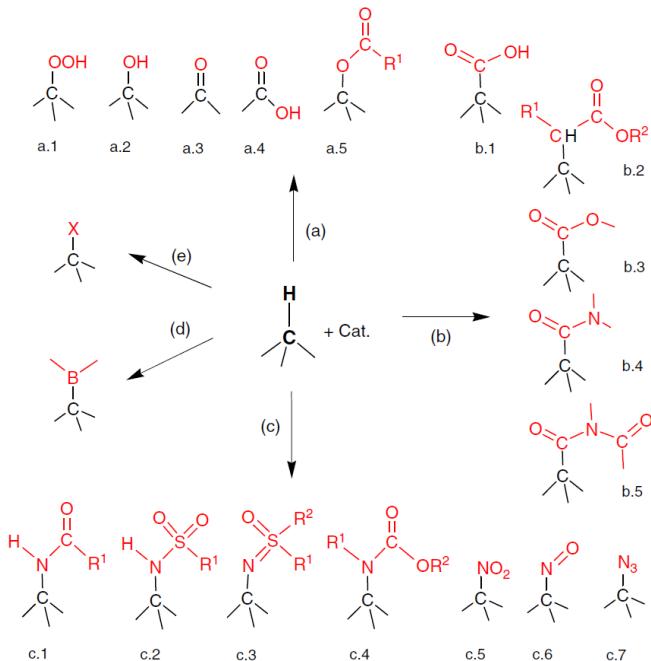


Figura 3: Tipos generales de funcionalizaciones de alkanos con formación de un enlace (a) C—O ; (b) C—C ; (c) C—N ; (d) C—B ; (e) C—X

3. CATALIZADORES

A continuación, se muestran una serie de ejemplos de los grupos principales de catalizadores usados para la funcionalización de alkanos:

- Activación y funcionalización oxidativa de alkanos con metales nobles: los catalizadores y sistemas catalíticos más eficaces se basan en metales del grupo del Pt. Uno más eficaces es el complejo $Pt(bpy)_3Cl_2$. Sus desventajas son que requiere condiciones fuertes y no es ecológico. El sistema rodio-cobre-cloruro es bastante eficaz, pero requiere un gasto improductivo de CO. [4]
- Oxidación de enlaces C—H con complejos carbénicos basados en metales de transición: encontramos biocatalizadores como la enzima metano monooxigenasa (MMO) o los citocromos, basados en Fe. También destacan los catalizadores de Ir de fórmula general $[IrCl_3(L)]$, siendo L un ligando bidentado, o de Pd y Pt con ligandos NHC (heterociclos que contienen átomos de nitrógeno adyacentes al átomo de carbono carbénico). [5]
- Oxidación de alkanos con complejos metálicos de C—escorpionato: se basan en complejos de tris(pirazolil)metano [6], cuya estructura general se muestra en la **Figura 4**.

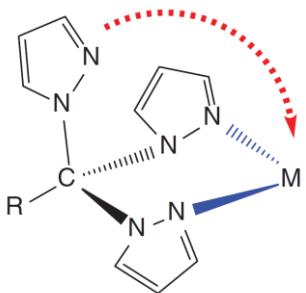


Figura 4: Complejo de tris(pirazolil)metano

- Oxidación de alkanos con catalizadores heterometálicos multinucleares: destacan los sistemas Fe-Co, Fe-Cu o Zn-Cu, entre otros. Un ejemplo importante es el $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{Sae})_8] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$, [7] que se muestra en la Figura 5.

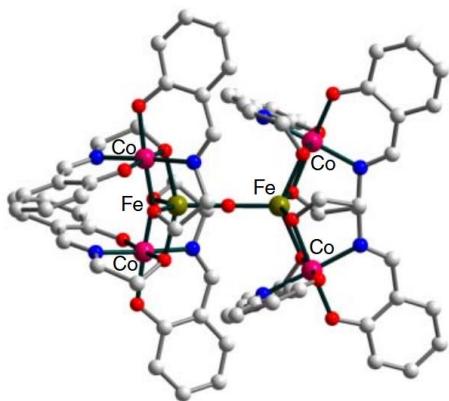


Figura 5: estructura del complejo $[\text{Co}_4\text{Fe}_2\text{O}(\text{Sae})_8] \cdot 4\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}$

4. USOS A NIVEL INDUSTRIAL

A pesar de la variedad de sistemas importantes para la funcionalización de alkanos que se han desarrollado en las últimas décadas, aún no han encontrado métodos generales para la funcionalización selectiva de alkanos simples a una escala y coste acordes con su abundancia, debido a una serie de obstáculos, como las reacciones secundarias (que van desde la oxidación de metanol hasta la isomerización de olefinas), o la dificultad de encontrar sistemas que permitan el uso de O_2 como oxidante u otros métodos para impulsar reacciones altamente endotérmicas. [8]

Por ejemplo, uno de los compuestos que suscita gran interés es el ciclohexano, debido a que sus productos de oxidación (ciclohexanol y ciclohexanona, cuya mezcla se denomina "aceite KA") son precursores para la fabricación de ácido adípico, un componente esencial para varios procesos en las industrias química, farmacéutica y alimentaria. Además, el proceso actual de obtención del ácido adípico tiene un rendimiento muy bajo y libera cantidades considerables del gas de efecto invernadero N_2O , [6] lo cual incentiva aún más el desarrollo de nuevos procesos catalíticos más sostenibles.

5. CONCLUSIONES

La funcionalización de alkanos es una transformación de gran interés, que implica la conversión de compuestos con escasa reactividad en otros más útiles desde el punto de vista sintético, pero presenta una serie de retos, como la búsqueda de condiciones sostenibles, que deberían implicar protocolos respetuosos para el medio ambiente y condiciones moderadas, con oxidantes "verdes", y agua como disolvente y/o reactivo. El reemplazo de catalizadores basados en metales nobles y caros por otros más baratos también ha recibido mucha atención, así como la búsqueda de nuevos catalizadores sin metales de transición con menor impacto ambiental.

El uso de condiciones no convencionales también es prometedor, para fomentar la actividad o selectividad, el reciclaje de catalizadores, la eliminación de disolventes orgánicos, etc. Estas condiciones pueden implicar la aplicación de líquidos iónicos o fluidos supercríticos como disolventes.

Existe también un notable interés en conocer los mecanismos involucrados en los distintos sistemas, ya que su comprensión puede contribuir significativamente al establecimiento de procesos más sostenibles de funcionalización de alkanos.

La búsqueda de mejoras continúa, pero en vista del gran progreso logrado en este campo en los últimos años, el futuro nos traerá seguramente nuevos avances emocionantes.

REFERENCIAS

- [1] Web de chem.libretexts.org. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Hydrocarbons/Alkanes](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Hydrocarbons/Alkanes)
- [2] Robert H. Crabtree, "The organometallic chemistry of alkanes", *Chemical Reviews*, vol. 85, 4, pp. 245-269, 1985.
- [3] Armando J. L. Pombeiro, *Alkane Functionalization: Introduction and Overview*, Wiley, 2019.
- [4] Evgeniy G. Chepaikin, *Activation and Oxidative Functionalization of Alkanes with Noble-Metal Catalysts: Molecular Mechanisms*, Wiley, 2019.
- [5] Bruno Dominelli, Anja C. Lindhorst, Fritz E. Kühn, *C-H Bond Oxidation with Transition-Metal-Based Carbene Complexes*, Wiley, 2019.
- [6] Luísa M. D. R. S. Martins, *Alkane Oxidation with C-Scorpionate Metal Complexes*, Wiley, 2019.
- [7] Dmytro S. Nesterov, Oksana V. Nesterova, Armando J. L. Pombeiro, *Alkane Oxidation with Multinuclear Heterometallic Catalysts*, Wiley, 2019.
- [8] Karen I. Goldberg, Alan S. Goldman, "Large-Scale Selective Functionalization of Alkanes", *Accounts of Chemical Research Journal*, vol. 50, 3, pp. 620-626, 2017.



Álvaro Díaz Alfaro y
Martín Ponce Hato,
Grado en Química,
4º curso