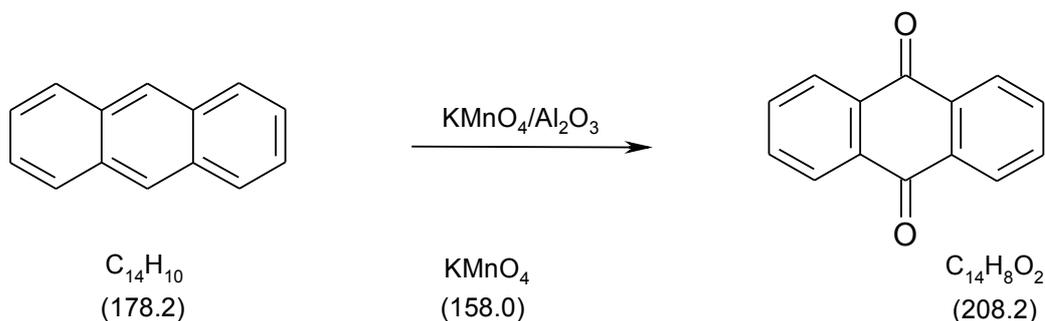


5026 Oxidación de antraceno a antraquinona



Literatura

Nüchter, M., Ondruschka, B., Trotzki, R., *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, No. 7

Clasificación

Tipos de reacción y clases de productos

oxidación
aromáticos, quinona

Métodos o técnicas de trabajo

reacción mecanoquímica, molienda con molino de bolas, filtración, evaporación con rotavapor

Instrucciones (escala 2 mmol)

Equipo

molino de bolas (Pulverisette 7) con dos cubetas de molienda (20 mL) y siete bolas de molienda de agata en cada cubeta (10 mm), tubo Schlenk con placa filtrante G3 (diámetro 2 cm, longitud 15 cm) con junta esmerilada (NS 14), adaptador con junta esmerilada y acoplamiento para tubos de goma, matraz de fondo redondo de 100 mL, embudo de sólidos, rotavapor

Productos

antraceno (pf 215-217 °C)	360 mg (2,02 mmol)
permanganato potásico	3,80 g (24,1 mmol)
alúmina (Merck Al ₂ O ₃ 90 activ / neutra)	3,8 g
agua	380 mg (21,1 mmol)
diclorometano (p eb 40 °C)	unos 50 mL
sulfato magnésico (anhidro)	unos 5 g

Reacción

En cada una de las dos cubetas de molienda se introduce una mezcla de 3,8 g de alúmina y 3,80 g (241 mmol) de permanganato potásico. Se añade en cada una de las cubetas 360 mg (2,02 mmol) de antraceno y 380 mg (21,1 mmol) de agua y se muele la mezcla de reacción a 800 rpm durante 10 minutos.

Elaboración

El producto se aísla por cromatografía flash de la mezcla de reacción. Se emplea una placa filtrante G3 con junta esmerilada como columna de separación, sulfato magnésico como fase estacionaria y diclorometano como disolvente de elución. La placa filtrante se llena con una capa de 2 cm de sulfato magnésico y luego con diclorometano hasta la parte superior de la capa de sulfato magnésico. Se emplea un matraz de fondo redondo de 100 mL como recipiente colector.

El sólido marrón-rojizo de las cubetas de molienda se pasa a la parte superior de la capa de sulfato magnésico usando un embudo de sólidos. Se lava concienzudamente una de las cubetas de molienda junto con sus bolas con 10 mL de diclorometano y luego, con este mismo, la otra cubeta con sus bolas. El líquido se vuelca sobre la columna ya rellena. Se coloca el adaptador de vidrio esmerilado, que puede conectarse por medio de un tubo de goma al suministro de aire o de nitrógeno, en la placa filtrante, y se pasa la fase líquida con una ligera presión (1.1 – 1.2 bar) hasta que no queda fase líquida encima de la fase sólida de la columna. Se rellena la placa filtrante con 10 mL de diclorometano y se eluye, de nuevo con una ligera presión, otras dos veces más. Seguidamente se deja secar la columna. Se evapora completamente el disolvente de la disolución eluida empleando el rotavapor. La antraquinona se obtiene como un sólido amarillito.

Rendimiento: 420 mg (2,02 mmol, 100%); pf 284-287 °C; pureza según GC > 99%

Comentarios

La presencia de agua en cantidades equimoleculares con el permanganato usado es crítica para el éxito en la oxidación de un sustrato sólido.

El diclorometano como disolvente de elución es difícilmente reemplazable, debido a que el producto es muy poco soluble en disolventes apolares y los disolventes protonados también disuelven parcialmente el exceso de permanganato.

El sulfato magnésico impide que se arrastre el permanganato por el agua del disolvente de elución o del material de partida.

Si la filtración se lleva a cabo a presión atmosférica, el tiempo necesario para elaborar el producto aumenta por lo menos una hora.

La reacción mecanoquímica no necesita un molino de bolas necesariamente. La mezcla de reacción puede molerse en un mortero manual moliendo durante media hora, hasta que el ligero color violeta se haya transformado en un color marrón claro.

La escala puede aumentarse hasta 10 mmol.

Manejo de residuos**Reciclado**

El diclorometano evaporado se recoge y se redestila.

Eliminación de residuos

Residuo	Eliminación
residuo sólido de la placa filtrante	residuos sólidos, libres de mercurio, conteniendo metales pesados

Tiempo

1 hora

Pausa

La mezcla de la molienda es estable a temperatura ambiente.

Grado de dificultad

Fácil

Analíticas**Monitorización de la reacción por GC**

Preparación de muestras: Para cada muestra se disuelven 5 mg en 0,5 mL de diclorometano y se analiza

Condiciones de GC:

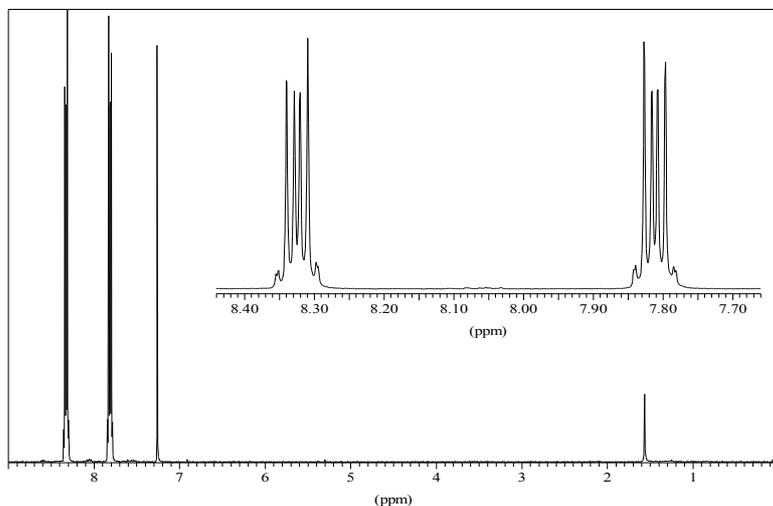
columna: HP-5; L=30 m, d=0,32 mm, capa=0,25 µm (Phenomenex)
 inyección: inyección partida 150:1
 gas portador: He, presión precolumna 41 kPa
 horno: 120 °C, 10 °C/min 280 °C
 detector: 300 °C

El porcentaje de concentración se calculó a partir de las áreas de los picos

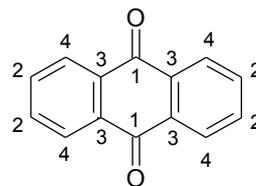
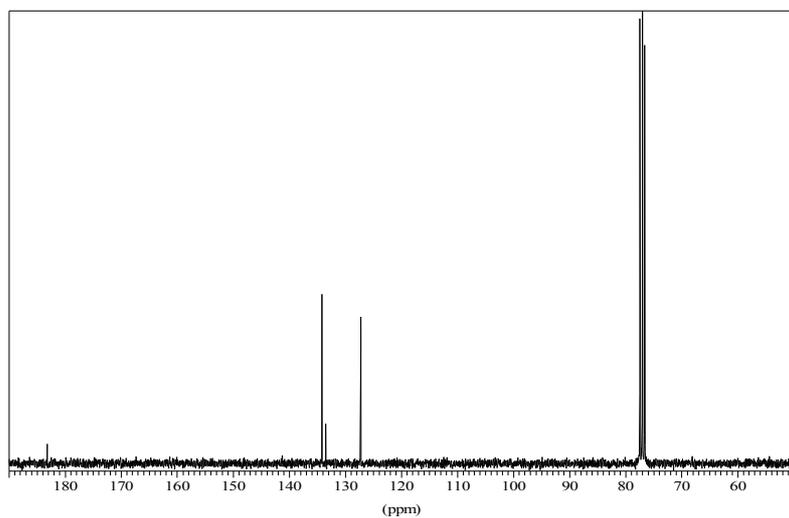
GC del producto

Tiempo de retención (min)	Producto	Area del pico %
7,89	(reactivo) antraceno	0,15
9,72	(producto) antraquinona	99,85

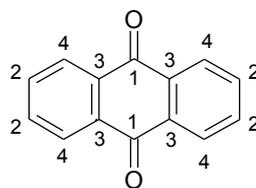
La caracterización de los compuestos y la asignación de los tiempos de retención se realizó por GC-MS.

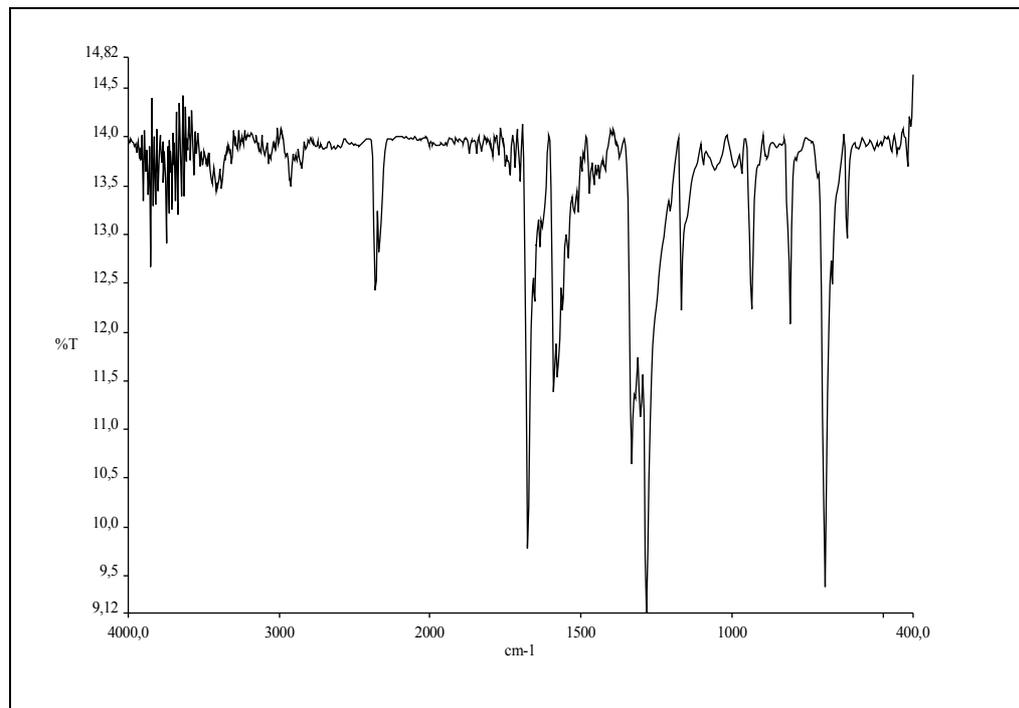
Espectro ^1H NMR del producto (300 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Multiplicidad	Número de H	Asignación
7,81	m (AA')	4	2-H
8,32	m (BB')	4	4-H
1,57			agua
7,26			disolvente

**Espectro ^{13}C NMR del producto (300 MHz, CDCl_3)**

δ (ppm)	Asignación
127,2	C-4
133,5	C-3
134,1	C-2
183,1	C-1
76,5-77,5	disolvente



Espectro IR del producto (KBr)

(cm ⁻¹)	Asignación
1680	tensión C = O
1590	tensión C = C, areno