

## Oxidación selectiva de sulfuros orgánicos catalizada por heteropolifosfotungstatos como bulk y soportados en $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>.

María G. Egusquiza<sup>a\*</sup>, Carmen I. Cabello<sup>b1</sup>, Mercedes Muñoz<sup>c</sup>, Delia Gazzoli<sup>d</sup>, Horacio J. Thomas<sup>e</sup>.

<sup>a,b,c</sup> "Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J. J. Ronco", CINDECA, CCT CONICET La Plata – Univ. Nac. de La Plata (UNLP), Calle 47 N° 257, (1900) La Plata, Argentina.

<sup>b1</sup> Miembro CICPBA y Facultad de Ingeniería UNLP.

<sup>d</sup> Departamento de Química, Univ. de Roma, La Sapienza, Pzzale Aldo Moro 5, (00185) Roma, Italia.

<sup>e</sup> "Planta Piloto Multipropósito" PLAPIMU, CIC-PBA- UNLP, Centenario y 508, (1897) Gonnet, Argentina.

Email: <sup>a\*</sup> megus@quimica.unlp.edu.ar, <sup>b</sup> ccabello@quimica.unlp.edu.ar, <sup>c</sup> mmercedes@quimica.unlp.edu.ar, <sup>d</sup> delia.gazzoli@uniroma1.it, <sup>e</sup> hthomas@speedy.com.ar

### Resumen

Se exploró la actividad catalítica en oxidación de sulfuros aromáticos de los heteropolifosfotungstatos: Na<sub>8</sub>H(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>) (PW<sub>9</sub>) y B- $\alpha$ -[M(II)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(PW<sub>9</sub>O<sub>34</sub>)<sub>2</sub>]<sup>10-</sup> con M= Co(II) y Cu(II) (PMW) como bulk y soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> alternativamente, utilizando oxidantes "limpios", en dos reacciones test: oxidación de Dibenzotiofeno y Difenilsulfuro como sustratos en batch, utilizando t-BuOOH como oxidante. Se procuró correlacionar las respectivas propiedades físico-químicas con la actividad. Las fases como bulk no catalizaron la oxidación de dibenzotiofeno, presentando actividad solo soportadas en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, todos los heteropolifosfotungstatos estudiados catalizaron la oxidación del difenilsulfuro con mayor conversión y alta selectividad a difenilsulfóxido al estar soportados tanto en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como en SiO<sub>2</sub>.

**Palabras clave:** heteropolifosfotungstatos; oxidación; Difenilsulfuro; tert-butilhidroperóxido

## 1. Introducción

La síntesis y aplicación de sulfóxidos ha sido reportada ampliamente (1,2). La mayoría de estos procedimientos utilizan reactivos contaminantes y largos tiempos de reacción, por lo que resultan agresivos desde el punto de vista ambiental. Recientemente, se han reportado trabajos que permiten la desulfurización oxidativa en soluciones inorgánicas tanto en batch como en reactores de lecho fijo empleando transportadores de oxígeno como hidroperóxido que producen residuos no contaminantes, facilitan el acceso directo al oxígeno, resultan de fácil almacenamiento y bajo costo. Los catalizadores usados corrientemente en este tipo de reacciones son básicamente precursores oxídicos de metales de transición como tungstatos, molibdatos o heteropoliaácidos de W que pueden soportarse en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ . Varios catalizadores a base de polioxometalatos de estructura Keggin, se han estudiado en procesos de oxidación selectiva de sulfuros orgánicos de diferente tipo, con buenos resultados. Los heteropolitungstatos derivados Keggin  $\text{Na}_8\text{H}[\text{PW}_9\text{O}_{34}]$  ( $\text{PW}_9$ ) y  $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  (PWM) con  $\text{M(II)} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}$  y  $\text{Zn}$  mostraron interesantes resultados en la reacción de epoxidación de limoneno y oxidación de arenos y fenoles en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1-3). En este sentido el objetivo del presente trabajo es evaluar la actividad catalítica de los sistemas  $\text{PW}_9$  y PWM ( $\text{M(II)} = \text{Co}, \text{Cu}$ ) tanto bulk como soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  alternativamente, en la oxidación selectiva de dibenzotiofeno (DBT) y difenilsulfuro (DFS) en condiciones ambientales favorables a bajas temperaturas y el empleo de *tert*-butilhidroperóxido (*t*-BuOOH) como oxidante.

## 2. Sección experimental

La síntesis y caracterización de los heteropolitungstatos  $\text{PW}_9$  y PWM se han reportado en trabajos anteriores (3). Se soportaron por el conocido método de impregnación en equilibrio (4) sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de área específica  $327 \text{ m}^2/\text{g}$  y volumen de poros  $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$  y sobre  $\text{SiO}_2$  de área específica  $188 \text{ m}^2/\text{g}$  y volumen de poros  $1.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La fase soportada sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se caracterizó por Raman Microprobe en un espectrómetro Via Renishaw equipado con un detector CCD e integrado a un microscopio óptico confocal Leica DLML, Línea Laser de  $\text{Ar}^+$  de  $488 \text{ nm}$  y resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$

(5). Asimismo se realizaron análisis químicos por Absorción Atómica (AAS) empleando un Equipo Varian AA 240 para determinar el contenido de W en el sólido.

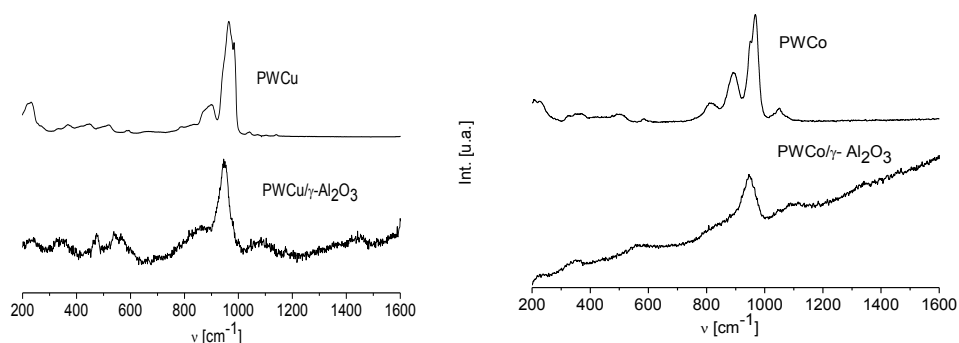
La reacción de oxidación de DBT se llevó a cabo en un reactor batch a 75°C y 700 rpm por adición de 200 mg de catalizador a 10 g de una solución 50 ppm de DBT en dodecano como solvente. La reacción comenzó al agregar 12  $\mu$ l de t-BuOOH 5-6 M. Luego de 3 horas se separó el catalizador de la mezcla de reacción por filtración y se lavó con metanol. Se midió el contenido de S como dibenzotiofenona (DBTO<sub>2</sub>) y dibenzotiofeno (DBT) en cromatógrafo Varian CP-3800, con columna CP-SIL PONA Varian (50 m, 0.21 mm, DF= 0.5  $\mu$ m); con un detector de sulfuro, Sievers SCD 355. El S total se midió por Fluorescencia UV con un detector Antek Series 9000 (1050°C).

La reacción de oxidación de difenilsulfuro (DFS) a difenilsulfóxido (DFSO) y difenilsulfona (DFS<sub>2</sub>) se realizó en batch a 80°C, 50 mg del catalizador en 5 ml de tolueno, 1 ml de t-BuOOH y 1 mmol de DFS. Se tomaron alícuotas a distintos intervalos de tiempo hasta 5 hs de reacción. Se realizó seguimiento mediante cromatografía en capa delgada (CCD) (acetato de etilo: hexano (1:5)). Las muestras se cuantificaron por CG en un equipo Varian Start 3400cx, equipado con una columna Crhompack CP-SIL 5CB, y detector FID. Esta reacción se representa en el siguiente esquema:



### 3. Resultados y discusión

Los espectros Raman mostrados en la figura 1 permiten comparar las especies de Cu y Co originales con las soportadas en alúmina. Estos últimos muestran cierto corrimiento de las principales líneas del sistema PWM como bulk a consecuencia de un debilitamiento de vibración de estiramiento simétrico de los enlaces W= O<sub>t</sub> (963 a 947 cm<sup>-1</sup> para PWCu y 969 a 949 cm<sup>-1</sup> para PWCo) debido a su interacción con el soporte. Esta interacción es moderada ya que el ligero corrimiento de las bandas sugiere la preservación de la estructura. Los espectros de las fases soportadas se muestran más amorfos debido al efecto de fluorescencia del soporte (6).



**Figura 1:** Espectros Raman comparativos de PWCu y PWCo como bulk y soportados en alúmina.

Los análisis por AAS para las muestras soportadas en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arrojaron valores de W adsorbido, expresados en mg W/100 mg de soporte, de 6.0% para PW<sub>9</sub>, 11.3% para PWCo y 13.9% para PWCu. Para las muestras soportadas en SiO<sub>2</sub> los valores determinados fueron de 7.1% para PW<sub>9</sub>, 9.7% para PWCo y 11.2% para PWCu, resultando estos dos últimos menores respecto a los soportados en alúmina, debido a diferencias en las propiedades texturales y punto isoeléctrico de cada soporte. Antes de proceder a la evaluación de los catalizadores, se realizó un blanco de la reacción de oxidación de DBT con los soportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> puros en las condiciones elegidas y se obtuvieron conversiones de 24.8% para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 3.4% para SiO<sub>2</sub>, sugiriendo la presencia sitios activos relacionados con la acidez de cada soporte, por lo que las fases soportadas en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentaron menor actividad que el soporte puro, con valores que oscilaron entre 15% para las fases PW<sub>9</sub> y PWCu y 6% para PWCo sobre alúmina. Los restantes sistemas tanto bulk como soportados en sílice no mostraron actividad, exceptuando la fase pura PWCu que presentó sólo el 6% de conversión. Los resultados mas importantes en la oxidación de DBT y DFS catalizada por las fases PW<sub>9</sub> y PWM tanto bulk como soportadas se pueden observar en la tabla 1. En la reacción de oxidación de DBT luego de 3 horas de reacción, la fase PWCu como bulk mostró muy baja actividad, mientras que PW<sub>9</sub> y PWCo no oxidaron al DBT.

Al soportar las fases sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se observó un significativo aumento de la conversión. Al evaluar las fases soportadas sobre SiO<sub>2</sub>, no se comprobó actividad oxidante por parte de las fases estudiadas. El comportamiento mostrado por los sistemas a base de PW<sub>9</sub>, especie cuya adsorción generó valores equivalentes de W en ambos soportes, sugiere que la actividad no sólo depende

del contenido de W sino que podría también estar influenciada por las características ácidas del soporte, propiedad que se encuentra en estudio.

Tabla 1. Conversión % para la oxidación de DBT (a 3 hs) y de DFS (a 5 hs) con t-BuOOH y selectividad % a sulfóxido y sulfona para la reacción de DFS.

Catalizador	Conv. %	Conv. %	Select. %	Select. %	DFS/DFS <sub>2</sub>
	DBT	DFS	DFS <sub>2</sub>	DFS <sub>2</sub>	
PW <sub>9</sub>	-	50.69	94.29	5.71	16.51
PW <sub>9</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.43	69.44	93.41	6.58	14.19
PW <sub>9</sub> /SiO <sub>2</sub>	-	61.83	86.71	5.80	14.95
PWCo	-	62.53	93.25	4.52	20.63
PWCo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.28	98.32	76.93	23.07	3.33
PWCo/SiO <sub>2</sub>	-	100	82.40	17.60	4.68
PWCu	6.50	96.05	13.24	86.76	0.15
PWCu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.84	78.60	96.85	3.14	30.84
PWCu/SiO <sub>2</sub>	-	71.25	89.48	10.52	8.50
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.8	19.7	-	-	-
SiO <sub>2</sub>	3.4	4.1	-	-	-

En la reacción de oxidación de DFS todos los heteropolitungstos como bulk mostraron, luego de 5 hs, una conversión mayor al 50%, y alta selectividad a sulfóxido, siendo el más activo PWCu (96%). Al evaluar PW<sub>9</sub> y PWCo soportados sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> se observó un aumento de la conversión respecto al bulk. Inversamente, PWCu presentó mejor actividad como bulk y alta selectividad a DFS<sub>2</sub> mientras que soportada, mostró un aumento considerable de la selectividad a DFS<sub>2</sub>. PW<sub>9</sub> y PWCo tanto bulk como soportadas en ambos soportes presentaron una alta selectividad a DFS<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusiones

Se estableció que heteropolitungstatos de diferente complejidad estructural son catalizadores aptos para la oxidación selectiva de DFS en presencia de *t*-BuOOH. Estas fases son altamente selectivas a sulfóxido y su actividad se relaciona con el potencial de oxidación del heteroátomo metálico, siendo la fase de Cu la más activa. Sin embargo no presentaron significativa actividad en la oxidación del DBT, posiblemente debido a la menor densidad electrónica del S en DBT y a factores estéricos que impiden el acceso del oxidante al S. Los sistemas PW<sub>9</sub> y PWM soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> resultaron efectivos en la oxidación del DFS siendo un método eficaz para la obtención de DFSO sin producción significativa de DFSO<sub>2</sub>. Los diferentes sitios ácidos de ambos soportes, parecen jugar un rol importante en la actividad, por lo que este aspecto se encuentra actualmente en estudio.

#### 5. Agradecimientos

Al Dr. Gabriel Sathicq por las medidas llevadas a cabo en CG-masa.

#### 6. Referencias

1. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana. Catal. Today, 153, 1(2010).
2. M. G. Egusquiza, K. Ben Tayeb, M. Muñoz, G. Romanelli, C. I. Cabello, I. L. Botto y H. J. Thomas. The Journal of the Argentine Chemical Society, **97**,166 (2009).
3. C. I. Cabello, M. G. Egusquiza, I. L. Botto, Giuliano Minelli. Materials Chemistry and Physics **87**, 264 (2004).
4. L. M. Caballero Suárez en "Int.a la Cat. Het." Univ. Nac. de Colombia, ISBN 958-701-207-0 (2002).
5. C. I. Cabello, I. L. Botto, H. Thomas, Catal. Comm. **9**, 45 (2008).
6. S.Casuscelli, E. Herrero, M. Crivello, C. Pérez, M. Egusquiza, C.I. Cabello, I. L. Botto. Catal. Today **107**, 230 (2005).