

SÍNTESIS DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS. APLICACIÓN EN LA OXIDACIÓN SELECTIVA Y ECOCOMPATIBLE DE SULFUROS.

Valeria P*, Vázquez PG., Romanelli GP.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA),
Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, (B1900AJK) La Plata, Argentina.

Tel: (0221) 421-1353.

vpalermo@quimica.unlp.edu.ar

En este trabajo se detalla la preparación de nuevos materiales híbridos, constituidos por heteropoliácidos con estructura Keggin, basados en el ácido fosfomolibdico, dopado con diferentes elementos (Boro, Bismuto e Itrio) y anclados sobre sílice amino-funcionalizada. Estos compuestos son empleados como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros. Dicha reacción se lleva a cabo en condiciones eco-compatibles, ya que se usa un solvente inocuo como el etanol, temperaturas moderadas y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Este oxidante, llamado “limpio”, se prefiere por su facilidad de operación y por el hecho de que sólo produce agua como subproducto. Asimismo, esta reacción se realiza en condiciones heterogéneas, para lo cual, el heteropoliácido fue soportado previamente sobre sílice funcionalizada con 3-aminopropiltrimetoxisilano. De este modo, el catalizador se vuelve insoluble en el medio de reacción facilitando su aislamiento, y permitiendo su reuso en varios ciclos catalíticos. Por otro lado, la oxidación de sulfuros produce sulfóxidos y sulfonas, que son sustancias de gran interés ya que muchos de ellos presentan bioactividad (antibacteriales, antivirales, antitumorales), y son empleados como fungicidas, bactericidas, antiplaguicidas. Además, se usan en varias industrias y como intermediarios en síntesis orgánica.

Introducción

Las consecuencias producidas sobre el medio ambiente a causa del desarrollo tecnológico son innegables, y muchas veces irreversibles. Una de ellas es el cambio climático, producido entre otros factores por el uso indiscriminado de fuentes naturales no renovables, y por la generación de productos químicos que se arrojan al ambiente (como gases y residuos que se depositan en suelos y efluentes acuosos). Una forma de reducir los efectos causados por el hombre sobre el medioambiente es tratando los residuos y áreas ya contaminadas, y por otro lado, implementando el uso de tecnologías sustentables, que reducen la producción sustancias peligrosas, utiliza de manera eficiente la materia prima y evita el uso de sustancias y solventes peligrosos [1]. De este modo surge la Química Verde o sustentable, que se rige por doce principios, los cuales proporcionan un marco para diseñar y desarrollar nuevos materiales, procesos y sistemas, que sean benignos con la humanidad y el entorno, considerando factores medioambientales, sociales y económicos [2]. Un paso importante en el desarrollo de procesos químicos benignos con el medioambiente, es reemplazar los procesos en fase homogénea actuales por procesos heterogéneos. Los catalizadores inmovilizados han sido de gran interés debido a sus ventajas, como simpleza en la separación y aislamiento del producto y en el reuso del catalizador [3]. Por su parte, los heteropoliácidos (HPAs) Keggin, de fórmula general $H_mX_{m-1}M_{12}O_{40}$, donde X representa al heteroátomo, generalmente un elemento de un grupo principal (P , Si , Ge) o un metal de transición (Cu , Fe , Co), M son los átomos periféricos, generalmente Mo y W y el factor $m = 8 - n$, siendo n la valencia de X . La estructura básica del heteropolianión consiste en un tetraedro XO_4 rodeado por una red compacta de doce octaedros MO_6 . Estos octaedros están organizados en cuatro grupos M_3O_13 , formados por tres de esos octaedros fusionados por las aristas, con un vértice en común, que es también el vértice del tetraedro central [4]. El uso principal de los HPAs es en catálisis [5-6], donde se aprovecha tanto su naturaleza ácida [7], como su poder oxidante, tanto en fase homogénea como heterogénea [8-10]. Por su parte, los metales periféricos (o adenda) M pueden ser substituidos por otros iones metálicos, generando así una gran variedad de aniones, con un alto número de isómeros. Más de la mitad de los elementos de la tabla periódica se han incorporado en la estructura de los HPAs de estructura Keggin, reemplazando uno o más átomos adenda [11]. Los HPAs pueden usarse en reemplazo de los ácidos convencionales, orgánicos e inorgánicos, en muchas reacciones de fase líquida [7, 12-14]. A diferencia de esos catalizadores, los HPAs no son corrosivos y son más fáciles de manipular. Tornan más simple el aislamiento de productos a partir de las mezclas de reacción, son re-utilizables y, de acuerdo a las condiciones de reacción, altamente selectivos, minimizando la presencia de reacciones secundarias [5]. La heterogenización de los HPAs no solo facilita su separación y regeneración, sino que la naturaleza del soporte también afecta la estructura, acidez y las propiedades redox del HPA [15]. En nuestro grupo de trabajo, se han desarrollado desde hace varios años, la síntesis, caracterización y aplicación de nuevos HPAs con estructura tipo Keggin como catalizadores en una amplia variedad de reacciones. Algunos ejemplos del uso de HPAs como catalizadores ácidos son: tetrahidropiranilación de fenoles y alcoholes [16-18], preparación de hetero-

ciclos [19], síntesis de flavonas y cromonas [20], preparación de β -arilaminocrotonatos [21], preparación de azlactonas [22] y en la protección/desprotección de grupos funcionales orgánicos [23]. Además se emplearon como catalizadores redox en reacciones de oxidación de alcoholes, fenoles [24-25] y aminas [26]. Una aplicación particularmente interesante de los HPAs, es su uso como catalizadores en la oxidación selectiva de sulfuros orgánicos, generando sulfóxidos y/o sulfonas, empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante [26-29], principalmente en fase homogénea [30-31]. Por su parte, los sulfóxidos y las sulfonas son compuestos de gran importancia en varias industrias, como alimenticia, de fragancias, agroquímica y farmacéutica. También son empleados en síntesis orgánica, donde actúan como intermediarios, especialmente, de productos que poseen actividad biológica, antitumorales y antibióticos [30]. Algunos se emplean como agentes en el tratamiento de desórdenes gastrointestinales, cardiovasculares, vasodilatadores, insecticidas, acaricidas, fungicidas y bactericidas [32-33].

Experimental

Preparación de los catalizadores: *Síntesis de Heteropoliácidos*: PMoB, PMoBi y PMoY se prepararon por síntesis hidrotérmica. Una mezcla estequiométrica de MoO₃, el óxido metálico correspondiente y H₃PO₄ (85% (p/V)) fue suspendida en 150 ml de agua destilada. La mezcla se agitó durante 3 h. a 75 °C y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente, se removieron los insolubles, se evaporó el solvente y secó a 40 °C. Se obtuvieron cristales coloreados del catalizador puro. *Preparación del soporte SiO₂-NH₂*: se preparó la sílice por el método sol-gel, que luego se funcionalizó con 3-aminopropiltrimetoxisilano [34]. *Síntesis de HPAs soportados*: por el método de adsorción en equilibrio. Las soluciones impregnantes se prepararon por disolución del HPA (150 mg) en etanol absoluto (3,50 ml). Estas soluciones se pusieron en contacto con el soporte SiO₂NH₂ (500 mg) y posteriormente se adicionó H₂O (0,50 ml). Los sólidos impregnados se dejaron en contacto durante 72 h. Luego se separó la solución sobrenadante y los sólidos se secaron a temperatura ambiente. La nomenclatura usada para estos dos nuevos catalizadores fue SiO₂-NH₂-PMoB, SiO₂-NH₂-PMoBi y SiO₂-NH₂-PMoY. *Test catalítico*: Los materiales preparados fueron evaluados en la oxidación selectiva de difenilsulfuro (Esquema 1) los reactivos empleados fueron provistos por Merck y Aldrich, y se usaron sin purificación. Los productos se caracterizaron por espectroscopía (¹H y ¹³C-RMN). El seguimiento de la reacción se realizó por cromatografía en capa delgada (CCD) y tomando alícuotas, que se analizaron por cromatografía gaseosa (CG).



Esquema 1. Oxidación selectiva de difenilsulfuro en condiciones ecocompatibles.

Oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfóxido: el catalizador soportado (25 mg), difenilsulfuro (0,5 mmol, 93 mg), y etanol (2 ml) se mezclaron a 25 °C. Se agregó 35% (p/V) H₂O₂ (0,75 mmol, 0,075 ml). Una vez finalizada la reacción, el catalizador se separó por centrifugación. La mezcla de reacción se trató con CH₂Cl₂ y agua, la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ anhidrido, y se evaporó el solvente para obtener difenilsulfóxido. *Oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfona*: se procedió de manera análoga a la anterior, pero utilizando 0,375 ml de H₂O₂ 35% (p/V) a 50 °C. *Reciclado del catalizador*: luego de finalizada la reacción, el catalizador se separó por centrifugación, lavó con diclorometano, se secó en vacío y se reusó en un nuevo ciclo de reacción, siguiendo el mismo procedimiento anteriormente descrito.

Resultados y discusión

Oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfóxido: En primer lugar se evaluó la actividad catalítica de los materiales preparados en la oxidación selectiva a difenilsulfóxido, a 25 °C y empleando una cantidad casi

estequiométrica de peróxido de hidrógeno. Para analizar el desempeño, se tomaron en tiempos determinados, alícuotas que, luego de extraer con $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{H}_2\text{O}$, se analizaron mediante CG. Los resultados se muestran en las Figuras 1 y 2.

La Figura 1 muestra la conversión del sulfuro de partida en función del tiempo de reacción. En ella podemos ver que los catalizadores conteniendo Boro e Itrio son más activos que el de Bi, sin embargo, con ninguno de los catalizadores empleados la conversión supera el 60%.

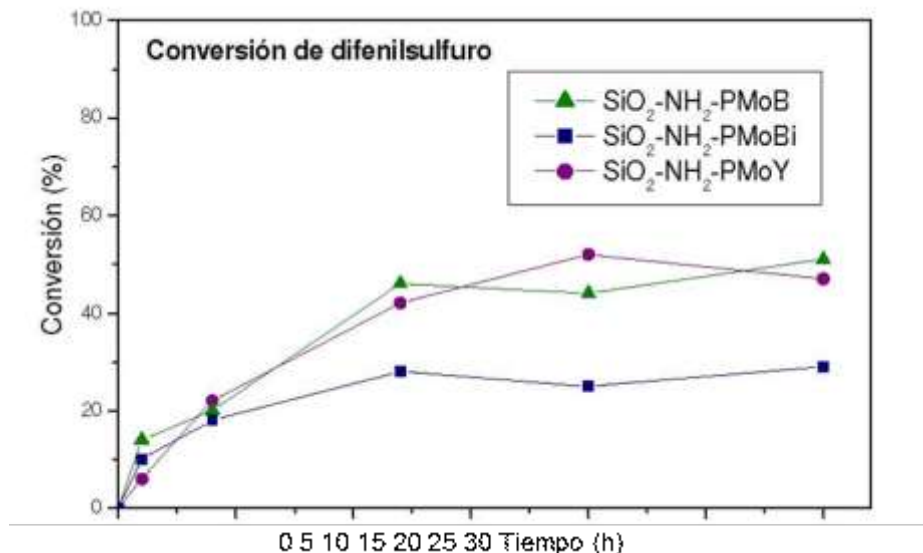


Figura 1.

Conversión de difenilsulfuro en la oxidación a 25 °C.

Respecto a la selectividad a difenilsulfóxido, al analizar la Figura 2, observamos que los tres catalizadores no presentan grandes diferencias, y es posible obtener de manera selectiva (con más de 80% de selectividad) luego de 12 horas de reacción.

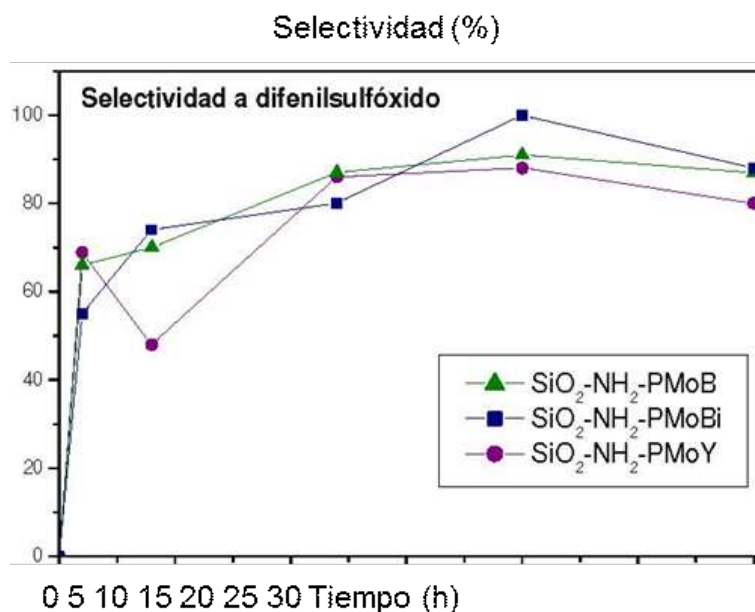


Figura 2.

Selectividad a difenilsulfóxido en la oxidación a 25 °C.

Oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfona: Por otro lado, cuando la reacción se realiza utilizando un exceso de peróxido de hidrógeno y a una temperatura mayor (50 °C), la conversión de difenilsulfuro es completa a las 4 horas de reacción para los tres catalizadores empleados (Figura 3).

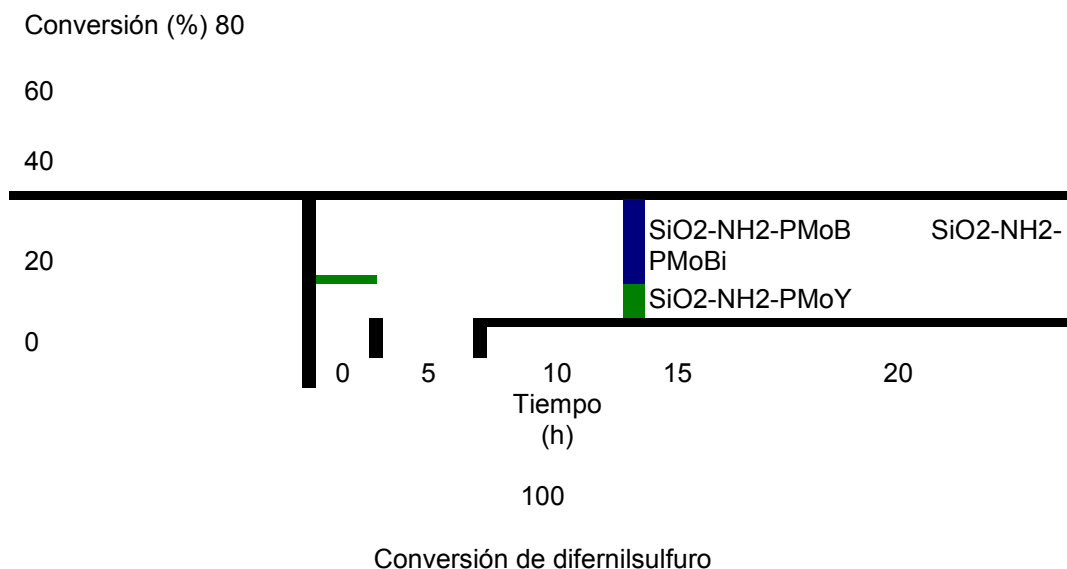


Figura 3. Conversión de difenilsulfuro en la oxidación a 50 °C.

La Figura 4 muestra la selectividad hacia difenilsulfona. En ella se observa que luego de 12 horas de reacción, cuando la conversión del sulfuro es completa, se alcanza el 100% de selectividad con los tres catalizadores.

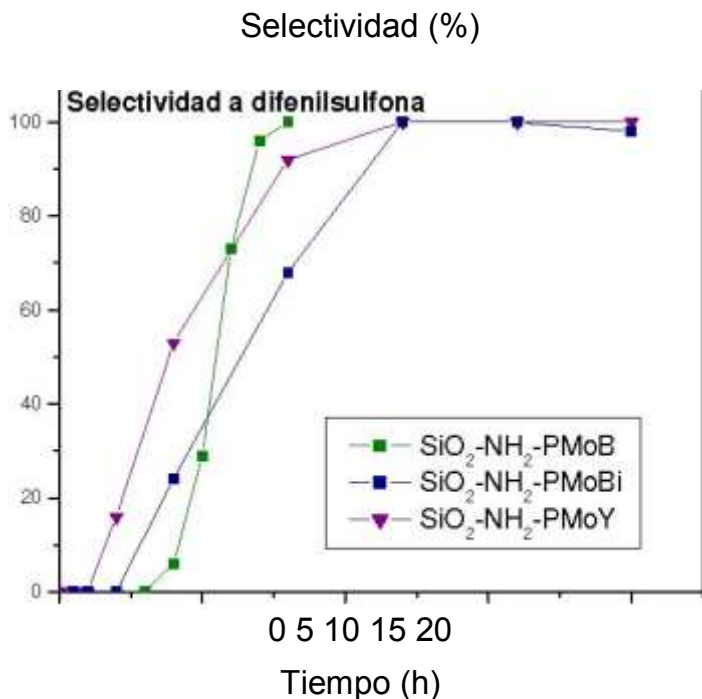


Figura 4.

Selectividad a difenilsulfona en la oxidación a 50 °C.

Reciclado del catalizador: Para evaluar el reuso de estos materiales se eligió la reacción de oxidación a difenilsulfona y el catalizador de Itrio debido a que mostró niveles más altos de selectividad hacia difenilsulfona a tiempos cortos de reacción (Figura 4). Una vez finalizada la reacción, el catalizador (insoluble) se separó mediante centrifugación, se lavó con CH₂Cl₂, y se secó en vacío. El sólido recuperado se utilizó en las mismas condiciones de reacción. La Figura 5 muestra la conversión de difenilsulfuro para los primeros tres ciclos catalíticos. Se observa que los valores se mantienen casi invariables en los reusos.

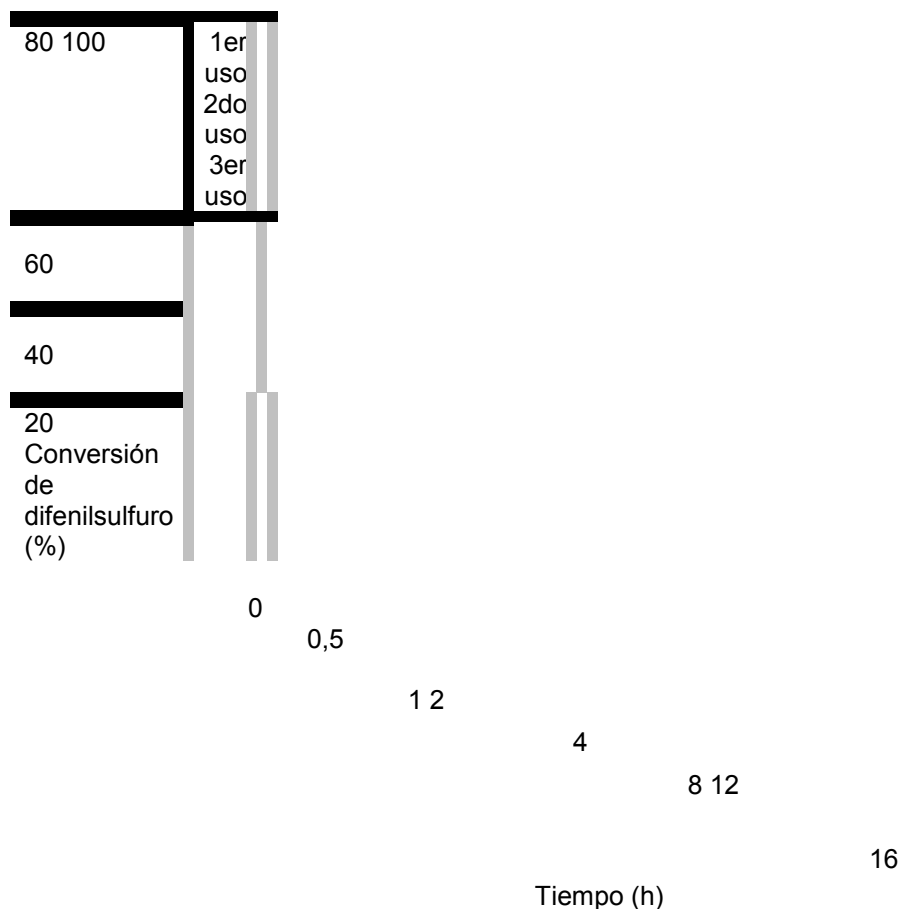
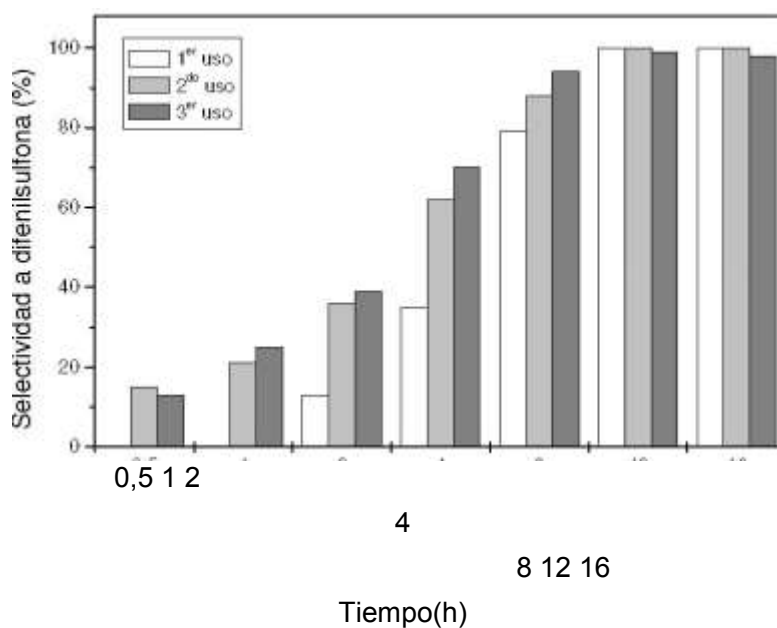


Figura 5. Conversión de difenilsulfuro en el reuso de SiO₂-NH₂-PMoY, a 50 °C. Del mismo modo, la selectividad hacia difenilsulfona se mantiene casi constante en los tres ciclos catalíticos (Figura 6).

Figura 6.

Selectividad a difenilsulfona en el reuso de SiO₂-NH₂-PMoY, a 50 °C.



Conclusiones

Se prepararon tres catalizadores formados por diferentes HPAs anclados sobre sílice. Estos materiales resultaron efectivos para la oxidación selectiva de difenilsulfuro, en condiciones ecocompatibles: utilizando un solvente y un agente oxidante benignos con el medio ambiente. Otra ventaja de estos nuevos catalizadores es el hecho de permitir condiciones heterogéneas de reacción, que facilitan su aislamiento y de este modo reutilizarlo en nuevos ciclos catalíticos. En los ensayos de reuso de SiO₂-NH₂-PMoY, se observa que la actividad catalítica se mantiene luego de tres usos. De este modo podemos concluir que los materiales sintetizados reportados en este trabajo, son catalizadores reciclables y efectivos para la oxidación de sulfuros.

La reacción reportada puede extenderse a otros sulfuros, para obtener sulfóxidos y sulfonas que presenten bioactividad.

Referencias

- 1 Sheldon, R.A., I. Arends y U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*. 2007, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.
- 2 Anastas, P.T. y J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, ed. S. Publications. 1998, New York: Oxford University Press.
- 2 Anastas, P.T., L.B. Bartlett, M.M. Kirchoff y T.C. Williamson, *The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry*. *Catalysis Today*, 2000. 55(1-2): p. 11-22.
- 4 Török, B., Á. Molnár, N. Balogh, I. Kiricsi, I. Pálkó y L. Horváth, *Homogeneous catalysis by heteropoly acids: A redox transformation of H₄[SiMo₁₂O₄₀] in electrophilic reactions*. *Applied Catalysis A: General*, 1997. 158(1-2): p. L17-L25.
- 1 Kozhevnikov, I.V., *Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions*. *Chemical Reviews*, 1998. 98(1): p. 171-198.
- 2 Misono, M. y N. Nojiri, *Recent progress in catalytic technology in japan*. *Applied Catalysis*, 1990. 64: p. 1-30.
- 3 Misono, M., *Heterogeneous Catalysis by Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten*. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 1987. 29(2): p. 269 -321.
- 4 Duncan, D.C., R.C. Chambers, E. Hecht y C.L. Hill, *Mechanism and Dynamics in the H₃[PW₁₂O₄₀]-Catalyzed Selective Epoxidation of Terminal Olefins by H₂O₂. Formation, Reactivity, and Stability of {PO₄[WO(O₂)₂]₄}³⁻*. *Journal of the American Chemical Society*, 1995. 117(2): p. 681-691.
- 5 Okuhara, T., N. Mizuno y M. Misono, *Catalysis by heteropoly compounds--recent developments*. *Applied Catalysis A: General*, 2001. 222(1-2): p. 63-77.
- 6 Misono, M., *Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state*. *Chemical Communications*, 2001(13): p. 1141-1152.
11. Maksimov, G.M., *Advances in the synthesis of polyoxometalates and in the study of heteropolyacids*. *Russian Chemical Reviews*, 1995. 64(5): p. 445.
- 7 Kozhevnikov, I.V., *Friedel-Crafts acylation and related reactions catalysed by heteropoly acids*. *Applied Catalysis A: General*, 2003. 256(1-2): p. 3-18.
- 8 Davis, M.E., C.J. Dillon, J.H. Holles y J. Labinger, *A New Catalyst for the Selective Oxidation of Butane and Propane*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002. 41(5): p. 858-860.
- 9 Izumi, Y., K. Urabe y M. Onaka, *Development of catalyst materials for acid-catalyzed reactions in the liquid phase*. *Catalysis Today*, 1997. 35(12): p. 183-188.
- 10 Wu, Y., X. Ye, X. Yang, X. Wang, W. Chu y Y. Hu, *Heterogenization of Heteropolyacids: A General Discussion on the Preparation of Supported Acid Catalysts*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1996. 35(8): p. 2546-2560.
16. Romanelli, G.P., J.C. Autino, M.N. Blanco y L.R. Pizzio, *Tungstosilicate salts as catalysts in phenol tetrahydropyranylation and depyranylation*. *Appl. Catal., A*, 2005. 295(2): p. 209-215.
17. Romanelli, G.P., P.G. Vázquez, L.R. Pizzio, C.V. Cáceres, M.N. Blanco y J.C. Autino, *Efficient Tetrahydropyranylation of Phenols and Alcohols Catalyzed by Supported Mo and W Keggin Heteropolyacids*. *Synthetic Communications: An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, 2003. 33(8): p. 1359-1365.

III CONGRESO INTERNACIONAL SOBRE CAMBIO CLIMATICO Y DESARROLLO SUSTENTABLE

18. Romanelli, G., P. Vázquez, L. Pizzio, N. Quaranta, J. Autino, M. Blanco y C. Cáceres, *Phenol tetrahydroxylation catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids with Keggin structure*. Applied Catalysis A: General, 2004. 261(2): p. 163-170.
19. Bennardi, D., G. Romanelli, J. Autino, L. Pizzio, P. Vázquez, C. Cáceres y M. Blanco, *Comparative study of the catalytic preparation of flavones using Keggin heteropolyacids under homogeneous, heterogeneous and solvent free conditions*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2010. 100(1): p. 165-174.
20. Vázquez, P., L. Pizzio, G. Romanelli, J. Autino, C. Cáceres y M. Blanco, *Mo and W heteropolyacid based catalysts applied to the preparation of flavones and substituted chromones by cyclocondensation of o-hydroxyphenyl aryl 1,3-propanediones*. Applied Catalysis A: General, 2002. 235(1-2): p. 233-240.
21. Pizzio, L., G. Romanelli, P. Vázquez, J. Autino, M. Blanco y C. Cáceres, *Keggin heteropolyacid-based catalysts for the preparation of substituted ethyl [beta]-arylaminoacronates, intermediates in the synthesis of 4 quinolones*. Applied Catalysis A: General, 2006. 308: p. 153-160.
22. Romanelli, G., J.C. Autino, P. Vázquez, L. Pizzio, M. Blanco y C. Cáceres, *A suitable synthesis of azlactones (4-benzylidene-2 phenyloxazolin-5-ones and 4-alkylidene-2-phenyloxazolin-5-ones) catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids*. Applied Catalysis A: General, 2009. 352(1-2): p. 208-213.
- 1 Villabrille, P., G. Romanelli, N. Quaranta y P. Vázquez, *An efficient catalytic route for the preparation of silyl ethers using alumina-supported heteropolyoxometalates*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 96(34): p. 379-386.
- 2 Villabrille, P., G. Romanelli, P. Vázquez y C. Cáceres, *Vanadiumsubstituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone*. Applied Catalysis A: General, 2004. 270(1-2): p. 101-111.
- 3 Villabrille, P., G. Romanelli, P. Vázquez y C. Cáceres, *Supported heteropolycompounds as ecofriendly catalysts for 2,6-dimethylphenol oxidation to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone*. Applied Catalysis A: General, 2008. 334(1-2): p. 374-380.
- 4 Tundo, P., G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, A. Loris y F. Aricò, *Multiphase Oxidation of Aniline to Nitrosobenzene with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Heteropolyacids*. Synlett, 2008. 2008(07): p. 967-970.
- 5 Collins, F.M., A.R. Lucy y C. Sharp, *Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1997. 117(1-3): p. 397-403.
- 6 Tundo, P., G.P. Romanelli, P.G. Vázquez y F. Aricò, *Multiphase oxidation of alcohols and sulfides with hydrogen peroxide catalyzed by heteropolyacids*. Catalysis Communications, 2010. 11(15): p. 1181-1184.
29. Romanelli, G.P., D.O. Bennardi, V. Palermo, P.G. Vazquez y P. Tundo, *Vanadium-Substituted Keggin Type Heteropolyacid are Used for the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides and Sulfones Using Hydrogen Peroxide* Letters in Organic Chemistry, 2007. 4(8): p. 544-549
- 1 Romanelli, G.P., P.G. Vázquez y P. Tundo, *New Heteropolyacids as Catalysts for the Selective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides with Hydrogen Peroxide*. Synlett, 2005. 2005: p. 75-78.
- 2 Mizuno, N. y M. Misono, *Heterogeneous Catalysis*. Chemical Reviews, 1998. 98(1): p. 199-218.
- 3 Xu, W.L., Y.Z. Li, Q.S. Zhang y H.S. Zhu, *A Selective, Convenient, and Efficient Conversion of Sulfides to Sulfoxides*. Synthesis, 2004. 2004(EFirst): p. 227-232.
- 4 Lang, H.J., K. Weidmann y A.W.H. Hoechst, *Substituted benzimidazoles, process for their preparation, pharmaceutical compositions containing them and their use*. 1989.
- 5 Palermo, V., G.P. Romanelli y P.G. Vazquez, *Simple and Friendly Sulfones Synthesis Using Aqueous Hydrogen Peroxide with a Reusable Keggin Molybdenum Heteropolyacid, Immobilized on Aminopropyl-Functionalized Silica*. Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, 2009. 184 (12): p. 3258-3268.