

HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE CETONAS AROMÁTICAS UTILIZANDO CATALIZADORES NANOESTRUCTURADOS DE NIQUEL

Dolly Carolina Costa, Virginia Vetere

¹Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco", CINDECA (UNLP, CCT-La Plata), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, 47 n° 257, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

costadolly@quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN: En el presente trabajo se ha sintetizado y caracterizado un catalizador a base de Ni para ser usado en la hidrogenación selectiva de acetofenona, 4-metoxiacetofenona y 4-clacetofenona. El sistema catalítico fue altamente selectivo al producto deseado, 1-feniletanol y sus derivados, sin la necesidad del agregado de un segundo metal. La presencia de sustituyentes en el anillo provoca pequeñas diferencias en la distribución de los productos obtenidos pero una gran disparidad en la velocidad de reacción, probablemente por modificación electrónica sobre el anillo con respecto a la molécula de acetofenona.

PALABRAS CLAVE: Hidrogenación, cetonas aromáticas, Ni/SiO₂.

La hidrogenación de cetonas aromáticas para producir los correspondientes alcoholes es una reacción de interés ya que estos productos tienen una amplia aplicación en la industria química y farmacéutica [1]. Debido a que pueden obtenerse productos de reducción del C=O y/o del anillo aromático, es importante diseñar catalizadores que sean selectivos al producto buscado, 1-feniletanol (FE) y sus derivados. La mayoría de los trabajos reportados emplean catalizadores bimetalicos para este tipo de reacciones, siendo el Pt uno de los metales más utilizados. En un trabajo previo hemos demostrado que es necesario el agregado de un segundo metal (PtSn) para aumentar la selectividad a alcoholes aromáticos [2]. El objetivo del presente trabajo es la utilización de un metal con menor poder hidrogenante con el fin de mejorar la selectividad a FE sin el agregado de un segundo metal. El Ni, además de cumplir con este requerimiento, posee la ventaja de ser un metal económico.

Por otro lado, hemos demostrado que la presencia de sustituyentes en el anillo aromático de la acetofenona conduce a cambios en la actividad y selectividad en catalizadores a base de Pt [2,3]. En el presente trabajo hemos seleccionado como sustratos acetofenona (AF), 4-metoxiacetofenona (4MeOAF) y 4-cloroacetofenona (4ClAF). Estas últimas dos cetonas poseen grupos en posición *para* respecto al C=O, uno de ellos dador de electrones (MeO-) y el otro atractor de electrones (Cl-). Como objetivo adicional se plantea evaluar el efecto de los sustituyentes en los modos de adsorción de las cetonas sobre la superficie de Ni.

El catalizador a base de Ni fue preparado por impregnación a humedad incipiente, empleando SiO₂ como soporte (180 m²/g) y Ni(NO₃)₂·6H₂O como precursor de modo de obtener un contenido metálico de 5%. El sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 24 h y posteriormente se redujo en flujo de H₂ a 500°C durante 2 h. La temperatura de reducción fue seleccionada en base a los resultados obtenidos por TPR. El catalizador fue caracterizado por TEM, observándose un tamaño medio de partícula de 6 nm.

La hidrogenación de las cetonas aromáticas se realizó en un reactor batch, a 80°C y 10 atm. En cada ensayo se usó 0,25 g de catalizador y 60 mL de solución de cetona 0,07 M, empleando n-heptano como solvente. El

avance de la reacción fue seguido por GC a través del análisis de micromuestras tomadas en el tiempo. Los productos fueron identificados por espectrometría de masa.

En la figura 1 se esquematiza los posibles productos de reacción proveniente de la hidrogenación de las cetonas aromáticas.

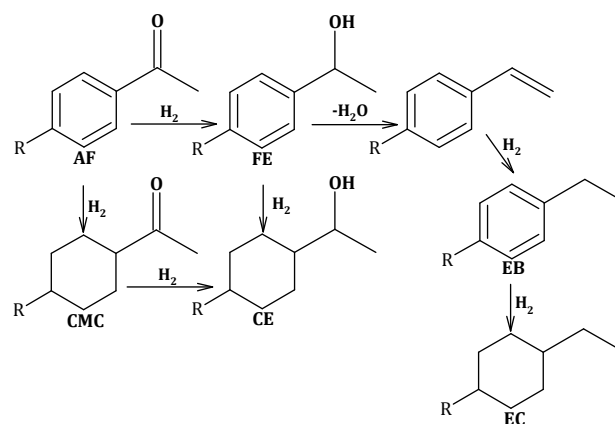


Figura 1. Posibles productos de hidrogenación de cetonas aromáticas. EB = etil benceno; EC = etil ciclohexano; ciclohexil metil cetona; ciclohexil etanol; feniletanol y sus derivados sustituidos.

Los resultados de conversión en función del tiempo para las 3 cetonas

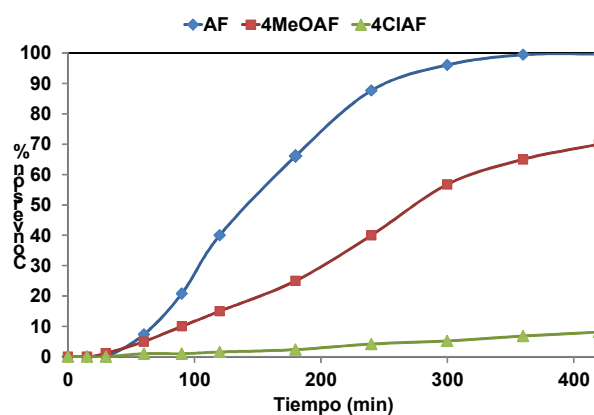


Figura 2. Conversión en función del tiempo de reacción.

seleccionadas se muestran en la figura 2. En todos los casos el primer producto formado es el 1-feniletanol (FE) y sus derivados. Así, la reacción se inicia con la reducción del grupo C=O y por lo tanto cualquier efecto geométrico y/o electrónico que contribuya a hacer que este grupo sea menos susceptible al ataque del hidrógeno provocará una disminución en la actividad. Como puede observarse la velocidad de hidrogenación de AF es mayor que la de las cetonas sustituidas en el anillo. Por otro lado, en la tabla se reportan la selectividad obtenida a dos conversiones, observando algunas pequeñas diferencias en la distribución de productos. Para entender estos resultados debemos tener en cuenta los modos de adsorción reportados para AF sobre superficies metálicas [4] (figura 3). En uno de ellos, del tipo $\eta^1(\text{O})$, la molécula de AF se coordina a la superficie a través del oxígeno del grupo C=O, quedando el anillo aromático paralelo a la superficie y, por tanto, susceptible a ser hidrogenado. El otro modo de adsorción es del tipo $\eta^2(\text{C},\text{O})$, en éste caso el grupo carbonilo interacciona con la superficie a través de los electrones π , quedando el anillo aromático inclinado respecto a la superficie. Estos modos de adsorción también tendrán influencia en la selectividad alcanzada para los distintos productos de reacción.

Del análisis de la tabla 1 y la figura 2 puede verse que el catalizador a base de Ni es altamente selectivo al producto buscado 1-feniletanol, sin embargo la conversión alcanzada luego de 7 horas de reacción es muy distinta para las tres cetonas (100%, 70% y 10% para AF, 4MeOAF y 4ClAF, respectivamente).

En el caso de la 4ClAF, el sustituyente Cl, atractor de electrones, favorece los modos de adsorción a través del anillo aromático, disminuyendo la

Tabla 1. Selectividad a productos a 10 y 70 % de conversión.

Conversión	Cetona	S _{EB} %	S _{EC} %	S _{CMC} %	S _{CE} %	S _{FE} %
10%	AF	-	-	3	-	97
	4MeOAF	3	2	1	-	94
	4ClAF	-	-	8	2	90
70%	AF	1	-	2	1	96
	4MeOAF	8	1	2	1	87
	4ClAF	nd	nd	nd	nd	nd

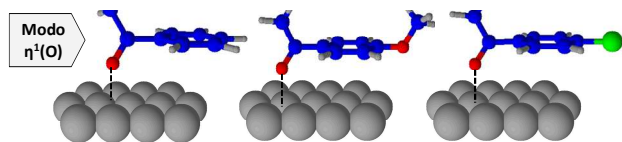


Figura 3. Modos de adsorción de las moléculas de cetonas.

velocidad inicial de reacción (reducción del C=O) respecto a AF. Por otro lado, tal como se informa en la tabla 1, luego de 7 horas de reacción la selectividad a 4-clorofeniletanol es 90%, pero también se obtiene una cantidad importante del producto de hidrogenación del anillo aromático, 4-clorociclohexil metil cetona (aproximadamente 10% de selectividad). Estos resultados ya han sido observados por nuestro grupo de investigación para catalizadores a base de Pt [2].

Para la hidrogenación de 4MeOAF se esperaría el efecto contrario al mencionado en el párrafo anterior ya que el grupo $-\text{OCH}_3$ es dador de electrones y debiera favorecer el modo de adsorción a través del C=O, con el anillo inclinado respecto a la superficie y por lo tanto protegido del ataque del hidrógeno. Sin embargo, tal como se observa en la figura 1, la velocidad de hidrogenación de esta cetona es menor que la de AF. Este hecho puede ser explicado en términos de un efecto mesomérico debido a la presencia del grupo metoxi en posición *para* que aumenta

notablemente la densidad electrónica del C *ipso*, incrementando la repulsión entre el C=O y la superficie de Ni (figura 4). Resultados similares fueron encontrados para la hidrogenación de 3,4-dimetoxiacetofenona sobre catalizadores de Pt [3]. Además, tal como se observa en la tabla 1, luego de 7 horas de reacción la selectividad obtenida al alcohol aromático es 87%, formándose una cantidad significativa de etil metoxibenceno. La formación de este producto de deshidratación está probablemente favorecida por la estabilidad del bencil-carbocatión debido a la presencia de $-\text{OCH}_3$.

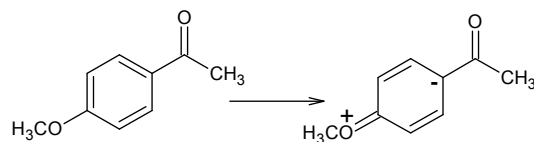


Figura 4. Efecto mesomérico debido a $-\text{OCH}_3$ en posición *para*.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo nos permiten concluir que ha sido posible obtener un catalizador a base de Ni activo y altamente selectivo al producto buscado 1-feniletanol y sus derivados. Este sistema, además de ser económico, posee la ventaja de no necesitar del agregado de un segundo metal para mejorar la selectividad. Por otro lado, se pudo observar que los sustituyentes en el anillo conducen a diferencias menores en la selectividad pero muy significativas en la actividad, probablemente por modificaciones electrónicas respecto a la molécula de AF que conducirían a diferentes modos de adsorción de las moléculas sobre la superficie metálica.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado con el proyecto X633 otorgado por la UNLP.

REFERENCIAS

- [1] R.V. Malyala, C.V. Rode, M. Arai, S.G. Hegde, R.V. Chaudhari, "Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni-Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives", *Appl. Catal. A* 193, **2000**, 71-86.
- [2] V. Vetere, A. Merlo, M.L. Casella, "Chemoselective hydrogenation of aromatic ketones with Pt-based heterogeneous catalysts. Substituent effects", *Appl. Catal. A* 491, **2015**, 70-77.
- [3] V. Vetere, M.B. Faraoni, G.F. Santori, J.C. Podesta, M.L. Casella, O.A. Ferretti, "Study of the racemic and enantioselective hydrogenation of acetophenone and 3,4-dimethoxyacetophenone using platinum-based organotin catalysts", *Catal. Today* 107-108, **2005**, 266-272.
- [4] C-S Chen, H-W Chen, W-H Cheng, "Study of selective hydrogenation of acetophenone on Pt/SiO₂", *Appl. Catal. A* 248, **2003**, 117-128.