

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata

NUCLEO DISCIPLINARIO/COMITÉ ACADÉMICO/OTROS TEMAS: Ciencia e Ingeniería de los Materiales

TÍTULO DEL TRABAJO: **HETEROPOLICATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE SILICE: VARIABLES DE SÍNTESIS Y APLICACIÓN EN OXIDACIONES ECOCOMPATIBLES DE SULFUROS**

AUTORES: Valeria Palermo

DIRECTORES: Gustavo P. Romanelli, Patricia G. Vázquez

CORREOS ELECTRÓNICOS DE LOS AUTORES: vpalermo@quimica.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVES: Heteropolicatalizadores, sulfuros, oxidación - Heteropolicatalisadores, sulfetos, oxidação

INTRODUCCIÓN

Los heteropoliácidos (HPAs), con estructura tipo Keggin, presentan propiedades superácidas que permiten su uso como catalizadores ácidos y redox en diferentes reacciones [1-4]. A diferencia de los catalizadores convencionales, como los ácidos minerales, los HPAs no son corrosivos, cuando son usados como catalizadores tornan más simples los aislamientos de productos a partir de las mezclas de reacción, minimizando la presencia de reacciones secundarias, son re-utilizables y, de acuerdo a las condiciones de reacción, altamente selectivos. Sin embargo, para emplearlos como catalizadores másicos en condiciones heterogéneas, la baja área superficial les quita efectividad, cuando el solvente permite este tipo de condiciones. Si bien la catálisis en condiciones homogéneas es muy efectiva para reacciones de oxidación de compuestos orgánicos, la recuperación y reciclado del catalizador es muy dificultosa.

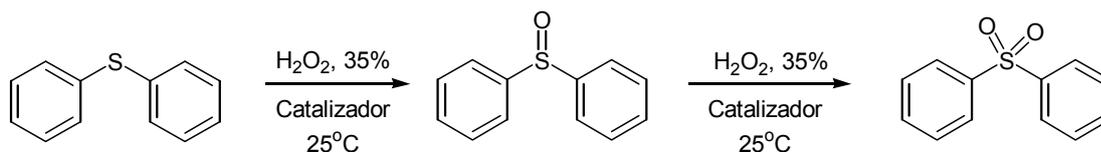
Para eliminar las dificultades expuestas en el párrafo anterior, los HPAs másicos son soportados sobre diferentes materiales. En este trabajo se utiliza sílice obtenida vía sol-gel, mediante impregnación en equilibrio, para ser empleados como catalizadores heterogéneos.

Por otra parte, en este caso en particular, los HPAs serán usados en reacciones de oxidación. Los heteropoliácidos con estructura Keggin permiten el uso de agentes oxidantes limpios, entre ellos, el peróxido de hidrógeno. Este es compatible con el medio ambiente, tiene bajo costo, es de fácil manipulación, posee un alto contenido de oxígeno efectivo y, controlando las condiciones de reacción, es posible minimizar la formación de productos secundarios.

En relación a las reacciones de oxidación, la oxidación selectiva de sulfuros orgánicos a sulfóxidos y sulfonas es de gran importancia en la industria farmacéutica, de alimentos y de fragancias. Además, son significativos como intermediarios en diferentes aplicaciones como la síntesis de compuestos utilizados para el control de plagas y en veterinaria. Asimismo, se los emplea en síntesis orgánica; en transformaciones asimétricas y para la síntesis de productos naturales con actividad biológica como agentes terapéuticos (fungicidas, bactericidas y vasodilatadores) [5-7].

OBJETIVOS

En este trabajo se estudia la preparación y caracterización de heteropoliácidos, con estructura tipo Keggin, soportados sobre sílice, obtenida vía sol-gel, mediante la técnica de impregnación en equilibrio. Los mismos son testeados en la reacción de oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfóxido y/o difenilsulfona. Se llevará a cabo a temperatura ambiente, utilizando H_2O_2 35% p/v como agente oxidante y etanol como solvente.



MATERIALES Y MÉTODOS

1) Obtención de sílice vía sol-gel: bajo atmósfera de N₂ se mezclaron: 34 ml de tetraetilortosilicato (TEOS), 14 ml de etanol absoluto y 30 ml de ácido acético. Posteriormente, la mezcla se retiró del sistema con atmósfera controlada y se adicionaron 30 ml de etanol al sol obtenido y se secó a 40 °C. El sólido sintetizado se denominó S.

2) Preparación de los heteropoliácidos: se prepararon cuatro heteropoliácidos que corresponden a las siguientes estructuras: H₆PMo₁₁YO₄₀ (PMo₁₁Y), H₆PMo₁₁BO₄₀ (PMo₁₁B), H₆PMo₁₁BiO₄₀ (PMo₁₁Bi) y H₅PMo₁₁Bi_{0.5}V_{0.5}O₄₀ (PMo₁₁BiV). A modo de ejemplo se indica la preparación de uno de ellos. *Preparación del ácido H₆PMo₁₁BiO₄₀:* una mezcla estequiométrica de MoO₃ y Bi₂(CO₃)₃ se suspendió en 120 ml de H₂O y se calentó a 75-80 °C, durante 5 min. Posteriormente, se agregaron 3 x 250 ml de una cantidad estequiométrica de H₃PO₄ (85% p/v), durante 15 min. La mezcla de reacción se mantuvo a esa temperatura por espacio de 3 h, posteriormente se enfrió a 20 °C y filtrándose las sales insolubles. El solvente se evaporó a 40 °C. Se obtuvieron cristales verdes pertenecientes al H₆PMo₁₁BiO₄₀. La coloración amarilla del ácido 12-molibdofosfórico se torna verde por la presencia del Bi que ayuda a la reacción redox simultánea y continua del Mo(V) (azul) a Mo(VI) (amarillo).

3) Preparación de los catalizadores soportados sobre sílice: se utilizó el método de impregnación en equilibrio para soportar los HPA sobre la sílice (S). Se usaron dos medios diferentes para llevar a cabo la impregnación: a) agua y b) peróxido de hidrógeno (35% p/v). La solución impregnante se preparó disolviendo 150 mg del HPA correspondiente en 3.5 ml de etanol absoluto. Los moles correspondientes a PMo₁₁Y, PMo₁₁B, PMo₁₁Bi y PMo₁₁BiV son 0.906, 0.947, 0.850 y 0.886, respectivamente. Cada solución impregnante se contactó con 500 mg de sílice (S), adicionando gota a gota, 0.5 ml de H₂O o H₂O₂ (35% p/v). Los sólidos impregnados se dejaron sin agitación 24 h, posteriormente se agitaron durante 7 h y, finalmente, se dejaron reposar durante 48 h. La solución impregnante se separó del sólido y éste se secó a temperatura ambiente. Se obtuvieron 8 catalizadores, identificados por SA cuando se usó agua (SAPMoY, SAPMoB, SAPMoBi y SAPMoBiV) y SP cuando se empleó peróxido de hidrógeno (SPPMoY, SPPMoB, SPPMoBi y SPPMoBiV).

4) Caracterización de los catalizadores soportados: Propiedades texturales: el área superficial específica (S_{BET}) se determinó con un equipo Micromeritics 2100E. Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR): los espectros se obtuvieron con un equipo Thermo Nicolet

IR 200, pastillas en BrK y un rango de medida entre 4000-400 cm^{-1} . Difracción de rayos X (DRX): los difractogramas se efectuaron con un equipo Phillips PW-1714 con registrador gráfico incorporado. Se empleó radiación de Cu K(α) ($\alpha=1,5417 \text{ \AA}$), filtro de Ni, 30 mA y 40 kV en la fuente de alta tensión, ángulo de barrido (2θ) entre 5° y 60° , velocidad de barrido de $1^\circ/\text{min}$, amplitud de la escala horizontal de 1 cm/grado y de la escala vertical en 1000 cuentas/seg. Determinación de acidez mediante titulación potenciométrica: para las titulaciones potenciométricas se emplearon soluciones en acetonitrilo de los catalizadores y una solución 0.05 N de n-butilamina, en acetonitrilo, como base titulante, utilizando un pHmetro Hanna pH 211. Espectroscopía Ultra-violeta (UV): los espectros, de las soluciones impregnantes posteriores al contacto con el soporte, se obtuvieron en un equipo Perkin Elmer Lambda 3S.

5) Test catalítico de oxidación selectiva de sulfuros: los catalizadores soportados fueron ensayados en la reacción de oxidación de difenilsulfuro. La reacción se llevó a cabo a 25°C y con agitación magnética. Se incorporaron: 25 mg del catalizador correspondiente, 93 mg de difenilsulfuro, 2 ml de etanol y 0.075 (ó 0.375) ml de H_2O_2 (35% p/v) para la obtención de sulfóxido o sulfona, respectivamente. El avance de reacción se controló mediante CCD. El criterio para dar por finalizada la reacción fue la aparición de sulfona para la obtención de sulfóxido, y desaparición de sulfóxido para la oxidación a sulfona. La mezcla de reacción fue separada del catalizador por centrifugación y luego se extrajo con una mezcla 1:1 de $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro y luego se evaporó el solvente, obteniéndose el producto crudo. La conversión y la selectividad de los productos obtenidos se analizaron por cromatografía gaseosa en un equipo Varian Star 3400 CX. Se empleó una columna capilar Chromapack CP Sil 5 CB (30 m x 0.53 mm), y un integrador Shimadzu C-R3A. La determinación de la concentración de cada componente de la reacción fue realizada por medio de las áreas obtenidas por CG.

RESULTADOS Y DISCUSION

La estructura básica tipo Keggin tiene fórmula general $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{(8-n)}$, donde X es el heteroátomo, M los átomos periféricos y n la valencia de X. Dicha estructura primaria consiste en un tetraedro XO_4 rodeado por cuatro grupos M_3O_{13} formados por tres octaedros MO_6 que comparten aristas. Los grupos de tríadas M_3O_{13} están unidos a los vértices del tetraedro a través de átomos de oxígeno, los que están clasificados en cuatro clases, con simetría equivalente: O_a internos que se unen al tetraedro central con las cuatro tríadas de octaedros de MO_6 , O_c que unen dichos octaedros a través de las aristas para formar las tríadas, O_b que unen los grupos M_3O_{13} a través de los vértices y O_d terminales. El isómero α de la estructura Keggin es el que posee la geometría más favorable para minimizar la repulsión coulombiana entre las tríadas de M_3O_{13} que forman cada grupo. El espectro FT-IR

del ácido 12-molibdofosfórico (MPA) ha sido estudiado previamente [1], las principales señales que caracterizan al ácido fueron observadas a 1064 cm^{-1} (P-O_a); 964 cm^{-1} (Mo=O_d); 871 cm^{-1} ($\text{Mo-O}_b\text{-Mo}$); 784 cm^{-1} ($\text{Mo-O}_c\text{-Mo}$). Los FT-IR (no presentados en este trabajo) de los PMo_{11}Y , PMo_{11}B , PMo_{11}Bi y $\text{PMo}_{11}\text{BiV}$ másicos, con estructura Keggin, se ve modificado de acuerdo a la naturaleza de los elementos que se introducen en su estructura primaria. Las modificaciones más significativas cuando un metal es introducido en la estructura compuesta por Mo son una disminución en la frecuencia del modo M-O_d y un posible desdoblamiento para la banda del P-O_a [1].

En la Figura 1 se presentan los espectros FT-IR de los HPA soportados sobre sílice, usando agua y peróxido de hidrógeno. La sílice exhibe tres bandas principales a 1100 , 800 y

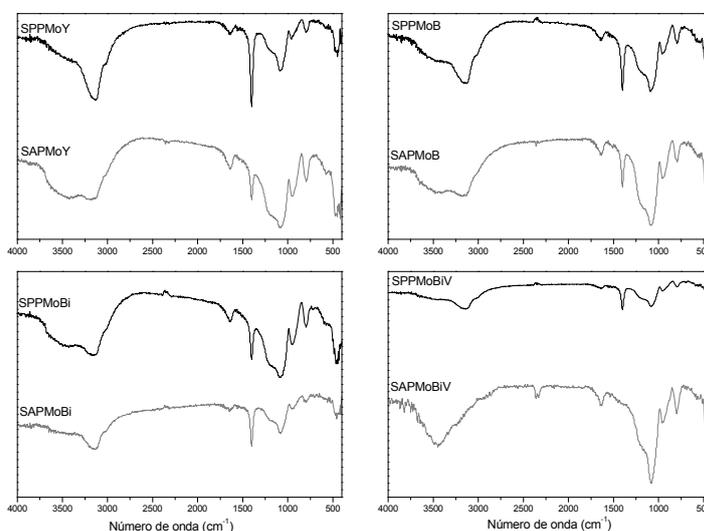


Figura 1.- FT-IR de los HPA soportados sobre sílice

470 cm^{-1} (espectro no mostrado). Debe destacarse que la banda de los HPA cercana a 1100 cm^{-1} , cuando son soportados, se enmascara por la gran banda de sílice a ese número de onda. Entonces, se evaluará la estructura con las otras bandas del HPA, las cuales varían de acuerdo al uso de agua o de peróxido de hidrógeno. Por una parte, existe una gran banda a 3400 cm^{-1} que se asigna a un estiramiento del grupo OH y otra a 1620 cm^{-1} que se corresponde a la flexión de esos OH, perteneciendo ambas bandas al agua de hidratación y protonada, respectivamente, que está presente en la estructura de la sílice. La presencia de una banda cercana a 900 cm^{-1} , asignada a los silanoles superficiales de la sílice, es indicativa de una buena interacción entre éstos y los protones de los HPA. Pero debe acentuarse, que al impregnar primero el HPA disuelto en etanol sobre la sílice, la adsorción es principalmente electrostática y los HPA mantienen sus estructuras primarias intactas. Sin embargo cuando se incorpora agua la estructura Keggin puede sufrir transformaciones

parciales que sobretodo se evidencian en el desdoblamiento del enlace P-O. Por otro lado, en el caso del uso del peróxido de hidrógeno, éste interactúa fuertemente con el HPA provocando variaciones en el estado de oxidación del Mo. Estos efectos todavía no son estudiados en profundidad ya que se necesitan impregnaciones a diferentes concentraciones de solución impregnante para arribar a la estructura que funciona como fase activa.

Continuando con la caracterización de los catalizadores sintetizados, mediante el método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso. Este es utilizado para una determinación rápida y comparativa de acidez de catalizadores, especialmente catalizadores coloreados que no pueden evaluarse usando indicadores de Hammet. El sistema físico consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, que es titulado con una solución de una amina en el mismo solvente no acuoso. El potencial de electrodo varía como una función del entorno en el cual está inmerso el electrodo. La *n*-butilamina, usada en la titulación potenciométrica, es considerada una base fuerte, posee una constante básica de disociación de aproximadamente 10^{-6} , por lo que podría esperarse su adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, titulando la acidez total del sólido sin distinguir tipo de acidez [1]. Por lo tanto, como criterio para interpretar los resultados obtenidos mediante esta técnica se sugiere que el potencial inicial del electrodo (mV) indica el máximo de fuerza de los sitios ácidos y el valor a partir del cual se obtiene el plateau (meq/g sólido) indica el número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado. La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse según la siguiente escala: $E > 100$ mV (sitios muy fuertes); $0 < E < 100$ mV (sitios fuertes); $-100 < E < 0$ mV (sitios débiles) y $E < -100$ mV (sitios muy débiles).

En la Figura 2 se presentan las curvas de titulación potenciométrica de los catalizadores soportados, usando agua y peróxido de hidrógeno, a temperatura ambiente. Los PMo_{11}Y , PMo_{11}B , PMo_{11}Bi y $\text{PMo}_{11}\text{BiV}$ másicos, con estructura Keggin, presentan una fuerza ácida de 1000, 960, 950 y 1050 mV, respectivamente. El HPA que contiene Y posee menos sitios ácidos que los otros tres, aunque aquellos con B y Bi tienen respectivamente un plateau extendido, ambas curvas finalizan por debajo de los 400 mV (valor de la curva de Y). El HPA que tiene Bi y V en su estructura posee la fuerza ácida más alta y los sitios ácidos son mayores que en el HPA que contiene solo Bi.

Cuando se analizan los HPA soportados sobre sílice (cuya curva de titulación se muestra en la figura), usando agua, puede observarse que PMo_{11}Y , PMo_{11}B , PMo_{11}Bi y

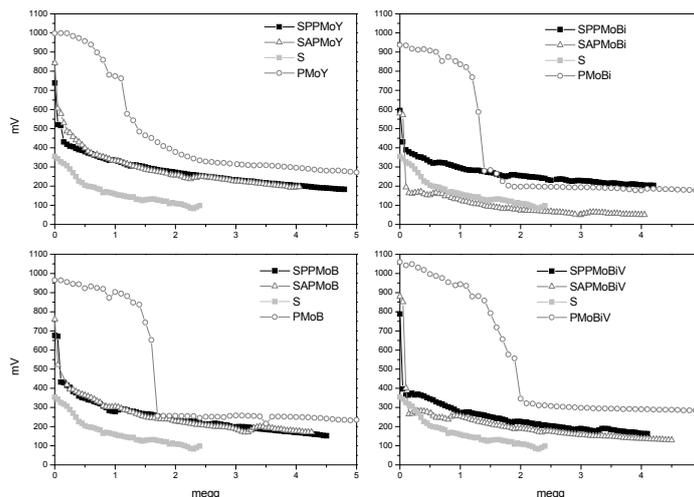


Figura 2.- Curvas de titulación de los catalizadores soportados, másicos y del soporte usado

PMo₁₁BiV presentan una disminución de su fuerza ácida al interactuar con el soporte, siendo los valores 850, 750, 570 y 890 mV, respectivamente. Se podría decir que el descenso es proporcional al valor que presentan en su forma másica, aunque todos pierden la amplitud de la curva presentando muy pocos sitios ácidos. Algo semejante ocurre en el comportamiento ácido de los catalizadores cuando se usa peróxido de hidrógeno, disminuyen su fuerza ácida y éstas son menores aún que cuando se usa agua.

Continuando con la caracterización de los catalizadores se determinó el área superficial de los mismos mediante el Método BET (Tabla 1). En la misma se encuentran los

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Area Superficial BET (m ² /g)	Volumen Poral (cm ³ /g)	Tamaño de Poro (Å)
SPPMoY	355.63	0.166	18.713
SPPMoB	65.48	0.027	16.635
SPPMoBi	97.18	0.047	19.571
SPPMoBiV	358.64	0.167	18.680
SAPMoY	287.32	0.134	18.672
SAPMoB	20.76	0.011	22.163
SAPMoBi	318.24	0.148	18.710
SAPMoBiV	148.13	0.069	18.660
Sílice pura	292.09	0.133	18.343

valores correspondientes al diámetro de poros y al volumen de los mismos. Los valores de S_{BET} obtenidos son muy dispares y si se busca la referencia de la sílice como soporte respecto de los catalizadores que contienen un HPA, los valores deberán analizarse del punto de vista de la interacción de los HPA, con sí mismos, y con la superficie de la sílice. Para el caso del PMo₁₁Y el valor de S_{BET} para H₂O₂ es de 355.63 y para agua de 287.09 m²/g. El primero es notablemente superior al segundo pero ambos tienen un comportamiento distinto respecto a la sílice pura. En impregnaciones tipo, las áreas de los catalizadores impregnados es sustancialmente menor que la del soporte. Este es el caso del

PMo₁₁B, en ambos casos (Tabla 1), da áreas menores ya que existe una fuerte difusión del HPA durante el proceso de impregnación y una baja interacción con la superficie del soporte. Si continuamos el análisis para el PMo₁₁Bi, los valores aquí son 97.18 y 318.24 m²/g, para peróxido de hidrógeno y agua, respectivamente. Aquí al igual que para el Y hay un comportamiento disímil. Cuando se impregna con peróxido de hidrógeno existe una difusión poral mayor y el HPA logra adsorberse en la superficie de la sílice, pero cuando se usa agua, se obtiene un valor superior al del soporte usado. Al igual que con Y esto podría estar haciendo referencia a una formación de clusters del HPA sobre la superficie de la sílice sin difundir en la misma. Por último, cuando se usa el PMo₁₁BiV los valores de S_{BET} son 358.64 y 148.13 m²/g, se repite el comportamiento del PMo₁₁Bi, pero en forma contraria respecto del solvente usado. Cabe destacar que este comportamiento anómalo deberá continuar bajo estudio porque pueden existir diferentes razones para ello, por ejemplo, la formación de una nueva fase que no ha podido observarse por FT-IR como se dijo previamente.

En la Figura 3 se presentan los diagramas de rayos X pertenecientes a los catalizadores soportados. En todos los casos puede observarse una alta dispersión del HPA en el soporte, aunque en algunos diagramas pueden notarse algunos picos que coincidirían

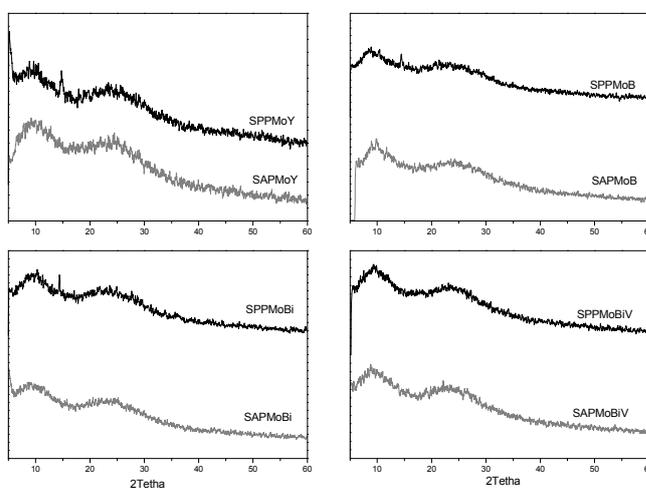


Figura 3.- Diagramas de difracción de los catalizadores soportados con la conclusión parcial previa, realizada a través de S_{BET}, que en la superficie podrían formarse clusters del HPA durante la impregnación.

En lo relacionado con los espectros de las soluciones sobrenadantes posteriores a la separación de la impregnación, obtenidos con UV-Visible, puede decirse que las mismas conservan las bandas principales del MPA.

Reacciones de oxidación de difenilsulfuro.

Se realizaron los ensayos de los diferentes catalizadores en la oxidación selectiva de difenilsulfuro al correspondiente sulfóxido. Los resultados se presentan en la Tabla 2. Los controles de reacción se llevaron a cabo en CCD, dando por finalizada la reacción al visualizar la formación de sulfona.

Tabla 2: Oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfóxido catalizada por HPA

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)	Rendimiento Sulfóxido (%)
1	SPPMoY	9	100	88	12	85
2	SPPMoB	13	83	94	6	70
3	SPPMoBi	6	69	86	14	49
4	SPPMoBiV	19	77	95	5	64
5	SAPMoY	10	79	95	5	67
6	SAPMoB	13	69	94	6	37
7	SAPMoBi	20	57	84	16	34
8	SAPMoBiV	12	74	97	3	61

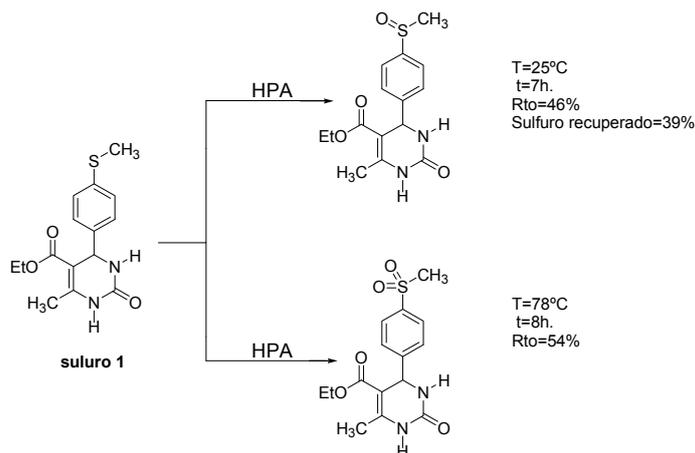
Por otra parte, empleando exceso de peróxido de hidrógeno (0.375 ml) a la misma temperatura y en tiempos de reacción más largos, es posible obtener muy buenos rendimientos en la correspondiente sulfona por directa oxidación del difenilsulfuro (Tabla 3).

Tabla 3: Oxidación selectiva de difenilsulfuro a difenilsulfona catalizada por HPA^a

Entrada	Catalizador	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad Sulfóxido (%)	Selectividad Sulfona (%)	Rendimiento Sulfona (%)
1	SPPMoY	56	100	2	98	83
2	SPPMoB	85	100	1	99	74
3	SPPMoBi	78	100	-	100	83
4	SPPMoBiV	90	100	-	100	73
5	SPPMoY	9	100	2	98	68

^aentradas 1-4 a 25°C, entrada 5 a 78°C.

Las condiciones óptimas de reacción fueron empleadas en la oxidación selectiva de moléculas más sofisticadas, como por ejemplo dihidropirimidinonas. Dichas moléculas presentan potencialidad como productos para aplicaciones en el campo de la industria agroquímica. Para dichas reacciones se utilizaron 25 mg del catalizador SPPMoBi, 0.5 milimoles de sulfuro 1 (Esquema 1), 2 ml de etanol y 0.075 ml ó 0.375 ml de H₂O₂ 35% p/v para la obtención de sulfóxido o sulfona, respectivamente.



Esquema 1: Reacción de oxidación de una dihidropirimidona.

CONCLUSIONES

Los procedimientos descritos proveen una poderosa alternativa para la síntesis selectiva de sulfuros a sulfóxidos y sulfonas. Las ventajas de la metodología son: la simplicidad operativa, el uso de catalizadores no corrosivos, condiciones de reacción suaves, en períodos de tiempo razonables, a temperatura ambiente y con excelentes rendimientos. El uso de catalizadores heterogéneos como sustituto de los ácidos minerales en fase líquida contribuye a la reducción de la contaminación.

Los estudios continúan hacia el empleo de dichos catalizadores anclados, sobre materiales de diferente naturaleza. Con el objeto de generar este tipo de catalizadores, una de las formas más habituales consiste en la preparación de un material híbrido, por ejemplo una sílice a la cual se modifica empleando silanos orgánicos como es el caso del 3-aminopropil-trietoxisilano (APTES). El mismo posee un grupo amino terminal, que podrá interactuar con un HPA.

REFERENCIAS

- [1] Romanelli, G.; Vázquez, P.; Quaranta, N.; Pizzio, L.; Autino, J.C.; Cáceres, C.; Blanco, M. Phenol tetrahydropyranylation catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids with Keggin structure. *Applied Catalyst A*, Vol 261 (2), **2004**, 163-170.
- [2] Romanelli, G.; Autino J.C.; Blanco M.; Pizzio, L. Tungstosilicate salts as catalysts in phenol tetrahydropyranylation and depyranylation. *Applied Catalyst A*, Vol 295 (2), **2005**, 209-215.
- [3] Vázquez, P.; Pizzio, L.; Romanelli, G.; Autino J.C. Cáceres C.; Blanco M. Mo and W heteropolyacid based catalysts applied to the preparation of flavones and substituted chromones by cyclocondensation of o-hydroxyphenyl aryl 1,3-propanodiones. *Applied Catalyst A: Vol 235 (1-2)*, **2002**, 233-240.
- [4] Romanelli, G.; Vázquez, P.; Tundo P. New heteropolyacids as catalysts for the selective oxidation of sulfides to sulfoxides with hydrogen peroxide. *Synlett* **2005**, 75-78
- [5] Xu, W.; Li, Y.; Zhang, Q.; Zhu, H. A selective, convenient and efficient conversion of sulfides to sulfoxides, *Synthesis* **2**, **2004**, 227-232.
- [6] Trost, B. M. alpha.-Sulfonylated carbonyl compounds in organic synthesis. *Chem. Rev.* **78** (4), **1978**, 363-382.
- [7] Carreno, M. C. Applications of Sulfoxides to Asymmetric Synthesis of Biologically Active Compounds. *Chem Rev* **95** (6), **1995**, 1717-1760.