

# **Preparación, caracterización y evaluación de la actividad catalítica en reacciones de oxidación de sulfuros, del ácido fosfomolibdico incluido en un soporte mixto de sílice y alúmina**

María B. Colombo Migliorero<sup>1\*</sup>, Valeria Palermo<sup>1</sup>, Gustavo P. Romanelli<sup>1</sup>, Patricia G. Vázquez<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA-CCT-CONICET), Universidad Nacional de La Plata, calle 47 N° 257, B1900AJK, La Plata, Argentina.

## **Resumen**

En este trabajo se reporta la preparación de materiales a base de sílice y alúmina en los cuales se realizó la inclusión del ácido fosfomolibdico, con estructura primaria tipo Keggin, como fase activa, para su aplicación como catalizadores heterogéneos en la oxidación selectiva de sulfuros. En nuestro grupo de trabajo se utilizan desde hace mucho tiempo compuestos de la familia de los heteropoliácidos (HPAs), como catalizadores en diversas reacciones de síntesis orgánica, debido a sus propiedades red-ox y su alta fuerza ácida. Estudios anteriores demuestran que al incluir el HPA en una matriz de alúmina se produce un aumento en su actividad catalítica (dependiendo de la reacción), debido a la interacción HPA-OH del soporte, existiendo simultáneamente la fase primaria con la fase lacunar del HPA utilizado, en este caso uno con estructura primaria tipo Keggin. En cambio, al utilizar sílice como soporte, la estructura primaria se mantiene estable posibilitando su reutilización posterior.

Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados mediante FT-IR y titulación potenciométrica y su capacidad catalítica fue evaluada en la reacción de oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido, obteniéndose excelentes resultados de conversión y selectividad hacia el producto buscado, en condiciones de reacción amigables con el medio ambiente.

## **Abstract**

In this work we report the preparation of materials based on silica and alumina in which the inclusion of phosphomolybdic acid, with Keggin type primary structure, as an active phase was performed for its application as heterogeneous catalysts in the selective oxidation of sulfides.

In our researcher group, heteropolyacids (HPAs) compounds have been used for a long time as catalysts for various organic synthesis reactions, because of they have a high acid strength and red-ox properties. Previous studies show that including the HPA in an alumina matrix an increase in its catalytic activity occurs (depending on the reaction) due to the interaction HPA-OH of the support, with the primary phase existing in parallel to the lacunar phase of the used HPA, in this case with Keggin type primary structure. On the other hand, by using silica as support, primary structure remains stable, allowing its subsequent reuse.

All synthesized materials were characterized by FT-IR and potentiometric titration, and their catalytic capacity was evaluated in the selective oxidation of diphenyl sulfide to diphenyl sulfoxide. Excellent conversion and selectivity results were achieved in ecofriendly reactions conditions.

\*mbmigliorero@quimica.unlp.edu.ar

*Palabras Claves:* Catálisis heterogénea, heteropoliácido Keggin, sílice, alúmina, oxidación selectiva

*Keywords:* Heterogeneous catalysis, Keggin heteropolyacid, silica, alumina, selective oxidation

## 1. Introducción

Los heteropoliácidos con estructura Keggin (HPAs) son ácidos fuertes y poseen propiedades red-ox, no son corrosivos, son amigables con el medio ambiente y tienen un bajo costo. Debido a esto los HPAs son utilizados en muchas reacciones de síntesis orgánica, principalmente en fase líquida [1], como reemplazo de los ácidos inorgánicos y orgánicos convencionales [2]. Por otro lado, dado que estos compuestos son muy solubles en solventes polares y poseen baja área específica, se los suele soportar en distintas matrices tales como sílice, alúmina y óxido de titanio, con el fin de aumentar su actividad como catalizadores heterogéneos y poder luego aislarlos del medio de reacción y reutilizarlos [2-4]. Recientemente, se han comenzado a utilizar HPAs encapsulados en diferentes soportes, pues de este modo se aumenta la estabilidad de los catalizadores en el medio de reacción, lo cual facilita su aislamiento y conduce a que puedan reutilizarse durante más ciclos antes de que pierdan su capacidad catalítica [5].

Los sulfóxidos y las sulfonas son compuestos de gran interés dado que muchos de ellos son biológicamente activos, por lo cual es de suma importancia desarrollar nuevos sistemas catalíticos que permitan obtener de manera sencilla y selectiva estos productos a partir de los sulfuros correspondientes [6,7].

La oxidación catalítica con peróxido de hidrógeno es un método mucho más deseable que las metodologías tradicionales que utilizan oxidantes estequiométricos, ya que este reactivo es económico y ecológico pues el único subproducto es agua [8].

En nuestro grupo de trabajo se han utilizado diversos materiales como soporte de los HPAs. Al soportar o encapsular el HPA en sílice [3,5] se observó que el mismo es estable y mantiene la estructura primaria tipo Keggin. Al estudiar el uso de alúmina como soporte [9], se obtuvieron resultados muy satisfactorios pues la alta acidez de este soporte mejora el rendimiento de los catalizadores, aunque la estructura Keggin se ve

desestabilizada. Desde hace algunos años en nuestro grupo se estudia el uso de mezclas sílice-alúmina como soporte para los catalizadores [2].

El objetivo de este trabajo es sintetizar un material conteniendo sílice y alúmina y realizar la encapsulación del ácido fosfomolibdico (PMo) en el mismo. Se busca mantener la estructura primaria tipo Keggin mediante la estabilidad proporcionada por la sílice, pero generando con la alúmina una interacción HPA-OH del soporte (existiendo simultáneamente la fase primaria con la fase lacunar del HPA) produciendo así un aumento en la reactividad del catalizador para utilizarlo en reacciones de oxidación y de catálisis ácida [3,4,10].

Se reporta la evaluación de la actividad del PMo incluido en los materiales sintetizados, en la oxidación selectiva de difenil sulfuro a difenil sulfóxido. Cabe destacar que las reacciones se realizaron en condiciones amigables con el medioambiente: temperatura ambiente, peróxido de hidrógeno como agente oxidante y etanol como solvente.

## **2. Materiales y Métodos**

### *Síntesis de sílice*

En una cámara bajo atmósfera de N<sub>2</sub> y a temperatura ambiente se disolvió tetraetil ortosilicato (TEOS, 16 mmol), en etanol absoluto (80 mmol). Luego, con agitación constante se agregó ácido acético (0,059 mmol) y, por último, se adicionó agua (59 mmol). La mezcla se agitó magnéticamente durante 2 h y, finalmente, el gel formado se dejó a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco. Este material se denominó sílice (SiO<sub>2</sub>).

### *Síntesis de alúmina*

En una cámara bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se colocaron tri-(secbutóxido) de aluminio (TSBAI, 16 mmol) y etanol absoluto (174 mmol), y se mantuvo con agitación magnética a temperatura ambiente hasta homogeneidad del gel. Luego se agregó

lentamente agua destilada, previamente calentada a 98 °C (1624 mmol), y se mantuvo a 80 °C durante 30 min. Finalmente, se adicionó HCl(c) (1,6 mmol), y se mantuvo con agitación a 80 °C durante 3 h. Posteriormente, se dejó gelificar a 110 °C durante 12 h [11]. Este material se denominó alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

#### *Síntesis de la matriz mixta sílice-alúmina*

Para realizar estas síntesis se combinaron las técnicas utilizadas anteriormente considerando la cantidad de solvente necesaria para realizar una mezcla homogénea de cada precursor. Además, la cantidad de agua y ácido clorhídrico adecuados para hidrolizarlos.

Método 1. Se utilizó una proporción de TEOS:TSBAI 1:1. En una cámara bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  se colocaron TEOS (8 mmol), TSBAI (8 mmol) y etanol absoluto (127 mmol). Fuera de la cámara, se agitó magnéticamente a temperatura ambiente hasta homogeneidad de la mezcla. Luego se agregó lentamente agua destilada previamente calentada a 98 °C (842 mmol) y se mantuvo a 80 °C durante 30 min. Finalmente, se agregó HCl(c) (0,83 mmol), y se mantuvo con agitación a 80 °C durante 3 h. Posteriormente, se dejó gelificar a 110 °C durante 12 h. Este material se denominó Si-Al 1:1.

Método 2. Se utilizó una proporción de TEOS:TSBAI 4:1. Se procedió como el Método 1, pero variando las cantidades de los reactivos: 13 mmol de TEOS, 3,25 mmol de TSBAI, 99 mmol de etanol absoluto, 372 mmol de agua destilada y 0,37 mmol de HCl(c). Este material se denominó Si-Al 4:1.

#### *Inclusión del heteropoliácido en los diferentes soportes*

Estas síntesis se realizaron de la misma manera que para los soportes, reemplazando el agregado del ácido clorhídrico o acético por 0,078 mmol del ácido fosfomolibdico

disuelto en una porción del solvente (etanol). Los sólidos obtenidos se denominaron: PMo-Si, PMo-Al, PMo-Si-Al 1:1 y PMo-Si-Al 4:1.

#### *Caracterización de los catalizadores*

Los catalizadores fueron caracterizados mediante espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) por transmisión, con un equipo Bruker IFS 66, utilizando para las medidas pastillas de aproximadamente 1% p/p de la muestra en KBr, y midiendo en el rango entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  siendo la resolución 2  $\text{cm}^{-1}$ ; y titulación potenciométrica de una suspensión del sólido en acetonitrilo, usando una solución de *n*-butilamina. [5,12,13]

#### *Test de actividad catalítica*

En un tubo de reacción se colocaron difenil sulfuro (DFS) (0,25 mmol), etanol 96% (2 ml) y el catalizador (0,0665 g). Se agregó solución de peróxido de hidrógeno 32% (p/V) (0,38 mmol), y se agitó magnéticamente a 25 °C. Cada 1 h se tomó una muestra (0,1 ml) de la mezcla de reacción, la cual se disolvió en 0,5 ml de diclorometano y se lavó con 0,5 ml de agua; luego se extrajo la fase orgánica, se secó con sulfato de sodio anhidro y se filtró el desecante. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Shimadzu 2014, con una columna capilar Supelco de 0,32 mm de diámetro, una longitud de 30 m, 1,0 micrómetros de espesor de película y relleno de SPB-1; el detector es de tipo FID.

Al finalizar la reacción, el catalizador utilizado se separó por filtración, se lavó 3 veces con 0,5 ml de etanol y se secó a temperatura ambiente y presión atmosférica hasta peso constante del sólido seco.

### **3. Resultados y Discusión**

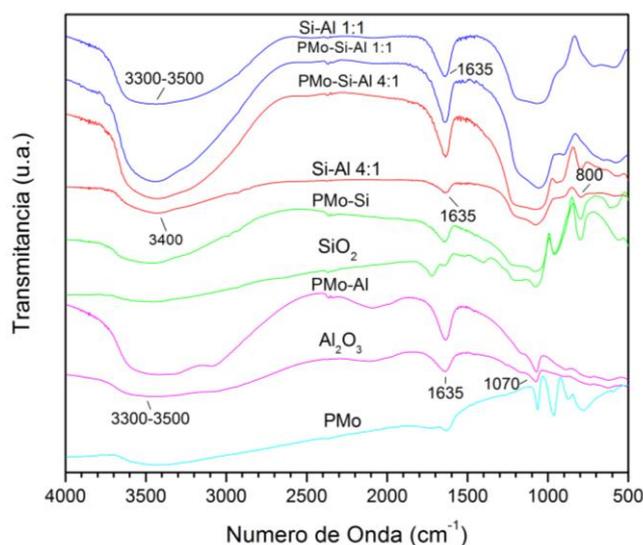
#### *Caracterización del catalizador*

##### *Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier*

En la Figura 1 se muestran los espectros FT-IR de los diferentes soportes: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si-Al 1:1 y Si-Al 4:1; y del PMo másico e incluido en los soportes.

La Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta las bandas características de la estructura de bohemita:  $\nu$ O-H 3300-3500 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ H<sub>2</sub>O 1635 cm<sup>-1</sup> y  $\delta$ O-H 1070 cm<sup>-1</sup>. No se observa la banda a 620 cm<sup>-1</sup> propia de la  $\gamma$ -alúmina [12,13].

La SiO<sub>2</sub> presenta las bandas características de la estructura de la sílice amorfa:  $\nu$ O-Si-O 1100 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ O-Si-O 800 y 1196 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ Si-OH 950 cm<sup>-1</sup>,  $\delta$ Si-OH 1640 cm<sup>-1</sup> y  $\delta$ O-H 3500 cm<sup>-1</sup>[5].

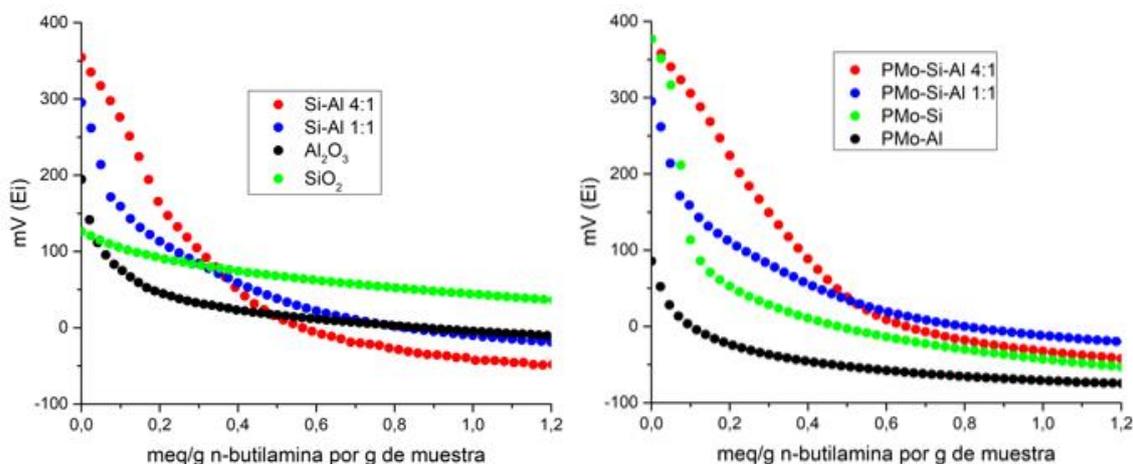


**Figura 1** Espectros FT-IR de los soportes y catalizadores

En los espectros de las mezclas Si-Al pueden observarse las bandas correspondientes a ambos materiales: 3400, 1635, 1100 y 800 cm<sup>-1</sup>.

Los espectros correspondientes al PMo incluido en los distintos materiales, no presentan diferencias significativas a los de los materiales puros, pues las bandas típicas de la estructura Keggin están enmascaradas por las bandas de los respectivos soportes.

## Titulación potenciométrica



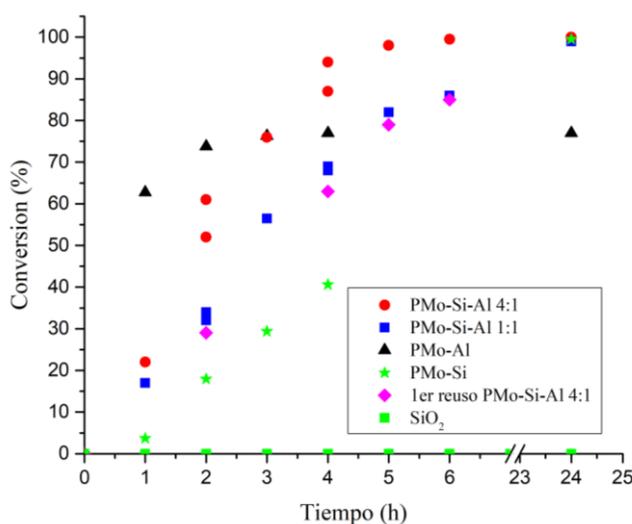
**Figura 2** Titulación potenciométrica de los materiales sintetizados

En la Figura 2 se muestran las curvas de titulación potenciométrica obtenidas para los materiales sintetizados. Puede observarse en el esquema izquierdo las diferencias en la fuerza ácida de los sitios ácidos de ambos soportes: la alúmina másica presenta una fuerza ácida mayor que la sílice. En los materiales constituidos por mezclas sílice-alúmina, el soporte Si-Al 4:1 presenta la fuerza ácida mayor, pero si se observan los sitios ácidos (área bajo la curva de titulación), con relación a Si-Al 1:1, las curvas se cruzan por debajo de 0,4 meq/g *n*-butilamina por g de muestra mostrando una diferencia que puede deberse a la interacción de los OH de los diferentes geles formados. Sin embargo, cuando se compara el Si-Al 4:1 con la sílice pura, la diferencia de fuerza ácida es 2,5 veces mayor.

En el esquema del lado derecho se observan las curvas de titulación obtenidas en los materiales con PMo incluido. Se observa que PMo-Al tiene una fuerza ácida menor que PMo-Si, lo cual se debe a la baja estabilidad del PMo en la alúmina [9]. Al utilizar mezclas de sílice y alúmina como soporte del PMo, la estabilidad del mismo aumenta con la proporción de sílice en el material y esto se refleja en la fuerza ácida de PMo-Si-Al 4:1 (377 mV).

### Test de actividad catalítica

Se utilizó como reacción test la oxidación de DFS, evaluando inicialmente la actividad catalítica de los soportes. A las 24 h de reacción se obtuvo una conversión de 0% del reactivo utilizando sílice como catalizador, 82% usando alúmina, 15% con Si-Al 1:1 y 34% con Si-Al 4:1, respectivamente. Se observa que la alúmina cataliza levemente la reacción, pero no así la sílice.



**Figura 3** Conversión de DFS en función del tiempo

En la Figura 3 se muestra el porcentaje de conversión de DFS en función del tiempo de reacción, utilizando como catalizador PMo incluido en los distintos materiales. Se observa una conversión lenta y constante usando PMo-Si (para 24 h; 100% conversión), y con PMo-Al la conversión inicialmente es rápida, pero se detiene a las 2 h de reacción. Con PMo incluido en los soportes mixtos, a menor tiempo de reacción hay un aumento en la conversión con respecto a PMo-Si, y se mantiene hasta la conversión total del reactivo.

Utilizando como catalizador PMo-Si-Al 4:1 se observó el mejor resultado: 100% de conversión, 92,5% de selectividad hacia el sulfóxido en 6 h de reacción. Este catalizador

fue recuperado del medio de reacción y reutilizado, obteniéndose valores de conversión y selectividad de 85% y 96%, respectivamente, en 6 h de reacción.

#### **4. Conclusiones**

Los resultados obtenidos mediante FT-IR y titulación potenciométrica muestran que la síntesis de los catalizadores compuestos por ácido fosfomolibdico incluido en una matriz de sílice y alúmina fue satisfactoria. Asimismo, éstos se emplearon exitosamente en la obtención selectiva de difenil sulfóxido.

El catalizador PMo-Si-Al 4:1 mostró el mejor resultado con un incremento en su capacidad catalítica respecto a PMo-Si y PMo-Al, pudiendo ser reutilizado sin pérdida considerable de su actividad.

Cabe destacar que la reacción de oxidación se realiza en condiciones eco-amigables, utilizando un solvente y agente oxidante no contaminantes. Actualmente se estudia el uso de este catalizador en la oxidación de sulfuros de mayor complejidad.

#### **Agradecimientos**

Los autores agradecen a ANPCyT, UNLP y CONICET por el apoyo financiero. A G. Valle y L. Osiglio por las caracterizaciones realizadas.

#### **Referencias**

- [1] V. Palermo, A. G. Sathicq, P. G. Vázquez, H. J. Thomas, G. P. Romanelli, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 104 (2011) 181–195.
- [2] G. Romanelli, P. Vázquez, L. Pizzio, N. Quaranta, J. Autino, M. Blanco, C. Cáceres, *Applied Catalysis A: General* 261 (2004) 163–170.
- [3] V. Palermo, G. P. Romanelli, P. G. Vázquez, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 373 (2013) 142–150.
- [4] A. M. Escobar Caicedo, J. A. Rengifo-Herrera, P. Florian, M. N. Blanco, G. P. Romanelli, L. R. Pizzio, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 425 (2016) 266–274.
- [5] V. Palermo, A. Sathicq, T. Constantieux, J. Rodríguez, P. Vázquez, G. Romanelli, *Catalysis Letters* 145 (2015) 1022-1032.

- [6] H. Golchoubian, F. Hosseinpoor, *Molecules* 12 (2007) 304-311.
- [7] K. C. Lai, S. K. Lam, K. M. Chu, B. C. Y. Wong, W. M. Hui, W. H. C. Hu, G. K. K. Lau, W. M. Wong, M. F. Yuen, A. O. O. Chan, C. L. Lai, J. Wong, *The New England Journal of Medicine* 346 (2002) 2033-2038.
- [8] K. Bahrami, *Tetrahedron Letters* 47 (2006) 2009–2012.
- [9] P. Villabrille, G. Romanelli, N. Quaranta, P. Vázquez, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 379–386.
- [10] M. M. Heravi, Z. Faghihi, *Journal of the Iranian Chemical Society* 11 (2014) 209-224.
- [11] M. Gosatti, D. N. Zambrano, M. M. Guraya, S. Perez Catán en *Anales del 4<sup>th</sup> Workshop Applications of Advanced Sol-Gel and Hybrids Materials*. Buenos Aires (2015).
- [12] M. Jafar Tafreshi, Z. Masoomi Khanghah, *Materials Science* 21 (2015) 28-31.
- [13] S. Music, D. Dragcevic, S. Popovic, *Materials Letters* 40 (1999) 269–274.