

Evaluación de la actividad catalítica de MCM-41-Zn en la reacción de oxidación de benzaldehído utilizando O_2 como agente oxidante

Pimentel Martínez Elisa, Pérez Martínez Diego, Lomas Romero Leticia*, Víctor H. Lara, Gutiérrez Carrillo Atilano

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco 186, Colonia Vicentina, Delegación Iztapalapa C.P. 09340 Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Recibido:

31/mayo/2018

Aceptado:

9/agosto/2018

Palabras clave

MCM-41-Zn,
benzaldehído,
Catálisis

Keywords

MCM-41-Zn,
benzaldehyde,
catalysis

RESUMEN

En el presente trabajo se describe el diseño y la síntesis del material mesoporoso MCM-41 dopado con Zn, obtenido mediante la técnica de co-precipitación, así como su aplicación como modulador de la reactividad en la reacción de oxidación de benzaldehído a ácido benzoico, empleando oxígeno molecular como agente oxidante. El catalizador mesoporoso MCM-41-Zn promueve la formación del producto de oxidación con una conversión del 90% y rendimientos del 100% en condiciones de reacción moderadas y tiempos de reacción cortos. Se presenta la comparación y optimización de las condiciones de reacción empleando diversas metodologías: síntesis con calentamiento convencional, síntesis asistida por microondas, así como mecano-síntesis.

ABSTRACT

The present work describes the design and synthesis of a Zn doped MCM-41 mesoporous material, obtained by co-precipitation technique, and its application as a reactivity modulator in the oxidation reaction of benzaldehyde to benzoic acid, by using molecular oxygen as oxidant reagent. Mesoporous catalyst MCM-41-Zn promotes the formation of the oxidation product with conversions of 90% and yields of 100% in moderated reaction conditions and short reaction times. A comparison and optimization of the reaction conditions of diverse synthetic methodologies is presented: Conventional heating, Microwave assisted and mechanosynthesis.

Introducción

La oxidación de aldehídos a ácidos carboxílicos representa una de las reacciones fundamentales en el mundo académico, laboratorios y producción industrial (Hunsen, 2005; Yang et al., 2017). Más aún, la oxidación de aldehídos a sus correspondientes ácidos carboxílicos es un proceso biológico de vital importancia (Owen et al., 2007; Tacconi et al., 2017).

Cabe resaltar que la mayoría de los compuestos aldehído son bastante estables, por lo que se requiere del uso de agentes oxidantes fuertes para llevar a cabo la formación del ácido carboxílico (Liu y Li, 2016). Adicionalmente, la mayoría de los procedimientos para llevar a cabo la oxidación de aldehídos utilizan cargas estequiométricas de oxidantes peligrosos, generando residuos que usualmente no son considerados benignos. Por ello, el desarrollo de procedimientos que utilicen oxígeno molecular es de vital importancia para llevar a cabo una disminución efectiva de la emisión de residuos dañinos para el medio ambiente (Stahl, 2005; Wang et al., 2015).

En el presente trabajo, se describe el uso del material mesoporoso MCM-41-Zn como catalizador en la oxidación de benzaldehído con oxígeno molecular, con la intención de demostrar que la reacción de oxidación puede ser catalizada por un material sólido, en donde el metal se encuentra soportado.

Metodología

General

Todos los disolventes y reactivos están comercialmente disponibles y fueron utilizados sin purificación adicional. El análisis SEM se llevó a cabo en un equipo Zeiss SUPRA 55VP. La determinación de las curvas de fisisorción se llevó a cabo en un equipo MICROMETRICS ASAP 2020. Los experimentos con radiación de microondas se llevaron a cabo en un microondas CEM Discover System single-mode con un vial de sellado estándar. Los productos fueron purificados mediante cromatografía en columna flash con sílica-gel Kiesegel 60 (malla 230-400). Los puntos de fusión fueron determinados en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos. Los espectros de IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro Bruker Alpha FT-IR/ATR (reflectancia total atenuada) en polvo. Los análisis por RMN se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Ascend-400 utilizando CDCl_3 como disolvente y TMS como estándar interno. La caracterización de las muestras de MCM-41 por difracción de rayos X (DRX) se realizó en un equipo Philips X'Pert Plus con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.15409 \text{ nm}$); con un paso de $0.01^\circ/\text{s}$ de $2\theta = 0-15^\circ$

Síntesis de MCM-41-Zn

La síntesis del material se adaptó de la literatura (Udayakumar, et al, 2005): Con la ayuda de un embudo de adición, se agregan 7.289 g de Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr) a un matraz Erlenmeyer que contiene 200 ml de agua desionizada con agitación a 30°C , hasta formar una disolución transparente e incolora. Posteriormente y conservando la agitación a temperatura ambiente, se adicionan 3.34 ml de etilamina, 18 ml de hidróxido de tetrametilamonio y 22.35 ml de tetraetilortosilano.

Al término de la adición se observa la formación de un gel blanco, el cual se deja agitando durante 50 minutos más. Pasado este tiempo, se agregan 5.94 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y se deja agitando por 1 hora más, para después ser sometido a tratamiento de ultrasonido en un matraz Erlenmeyer con tapón a temperatura ambiente por un periodo de 4 horas.

Al terminar el tratamiento de ultrasonido, se obtiene un precipitado blanco que se recupera por filtración y se lava con aproximadamente 2 L de agua desionizada. El material es secado en una estufa a 60°C y es calcinado con flujo de aire con una rampa de calentamiento de 2°C por minuto a 540°C por 6 horas. El material fue caracterizado por difracción de rayos X, e infrarrojo.

Procedimiento general para la reacción de oxidación de benzaldehído a ácido benzoico

Microondas: A una mezcla de benzaldehído (1 mmol) y catalizador (5-20 mg), en un tubo de reacción provisto de una barra magnética se le agregaron 2 mL de disolvente. La mezcla de reacción se calentó por microondas a 100°C durante 15 minutos. Posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener el producto deseado.

Calentamiento convencional: A una mezcla de benzaldehído (1 mmol) y catalizador (5-20 mg), en matraz bola provisto de una barra magnética se le agregaron 10 mL de disolvente. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 45 minutos. Posteriormente se eliminó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener el producto deseado.

Mecanosíntesis: La mezcla de benzaldehído (1 mmol) y catalizador (5-20 mg), se coloca en un mortero de ágata y es molida con la ayuda de un pistilo, realizando un movimiento continuo durante 30 minutos. Pasado

este tiempo, la mezcla de reacción se retira del mortero agregando 2 mL de diclorometano en tres ocasiones. Posteriormente se colectaron las fases y se eliminó el disolvente bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna para obtener el producto deseado.

Resultados y discusión

Los materiales preparados se caracterizaron por difracción de rayos X, e infrarrojo. Los parámetros obtenidos por rayos X se muestran en la figura 2. La MCM-41-Zn muestra el comportamiento esperado para un material mesoporoso que presenta cierto grado de ordenamiento (Figura 2, a). La estabilidad del material se ve comprometida en las condiciones de reacción utilizadas, modificando su estructura (Figura 2, b).

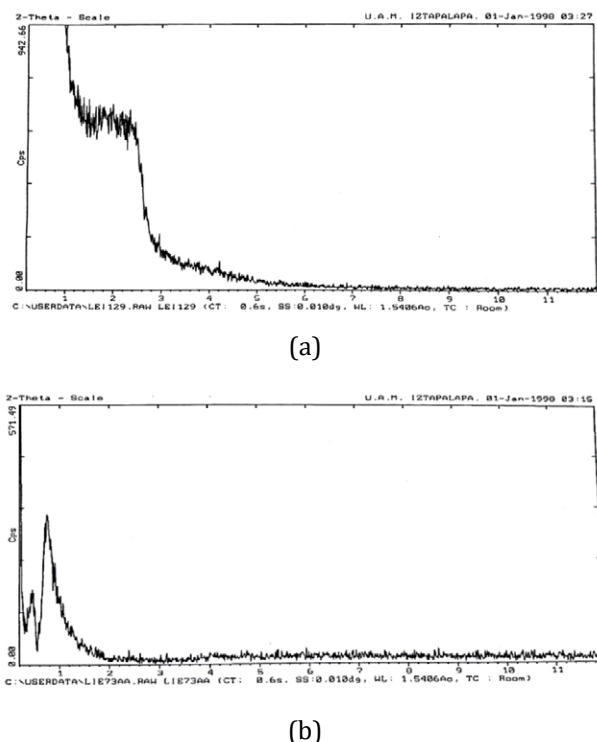


Figura 1. Difracción de rayos X para MCM-41-Zn (a) antes y (b) después de llevar a cabo la reacción.

En el espectro de infrarrojo (Figura 3) se observan bandas entre 400-800 cm^{-1} que corresponden a la vibración de enlaces Si-O. Las bandas débiles en 3000 y 2000 cm^{-1} (vibración N-H) en el espectro de la MCM-41-Zn, que corresponde a las vibraciones del agente estabilizante de la estructura del MCM-41 (tabla 1).

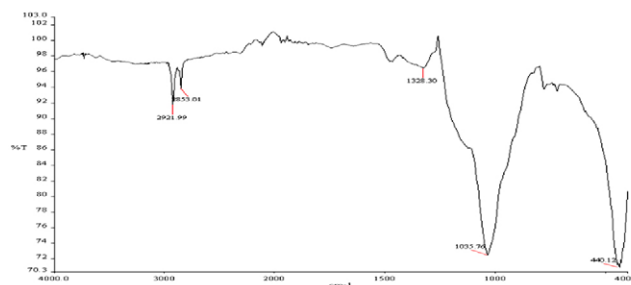


Figura 2. Espectro de IR para MCM-41-Zn.

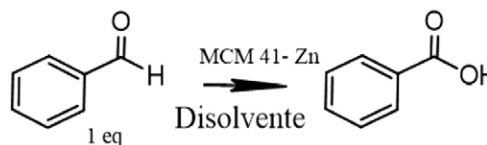
Tabla 1. Asignación de señales en IR para MCM-41-Zn.

Enlace	n.º de onda (cm^{-1})
Si-O	774.79-437.26
Si-O-Si	1100.72-930.5
Si-O estiramiento	1337.58-1060.52
N-H	3000-2000

Una vez sintetizado y caracterizado el catalizador, el trabajo se centró en la evaluación catalítica del material en la reacción de oxidación de benzaldehído para obtener ácido benzoico (Tabla 2).

Como se observa en la tabla 2, el uso del material mesoporoso dopado con Zn fue determinante para que los rendimientos de las reacciones incrementaran notablemente. Cabe destacar que al llevar a cabo la reacción en ausencia de oxígeno (ensayo 13) en las condiciones óptimas de reacción, la conversión de la reacción se abate drásticamente, confirmando que este es el agente oxidante.

Tabla 2. Reacción de oxidación.



Ensayo	Catalizador	Disolvente	Conversión ^a	
1	5 mg	Tolueno	Nd ^b	Nd ^c
2	10 mg	Tolueno	40 ^b	38 ^c
3	15 mg	Tolueno	68 ^b	58 ^c
4	20 mg	Tolueno	90 ^b	79 ^c
5	5 mg	Hexano	Nd ^b	Nd ^c
6	10 mg	Hexano	75 ^b	69 ^c
7	15 mg	Hexano	44 ^b	40 ^c

Tabla 2. Reacción de oxidación. (continuación)

8	20 mg	Hexano	80 ^b	69 ^c
9	20 mg	- ^d	-	30 ^d
10	- ^e	Tolueno	5 ^b	Nd ^b
11	20 mg ^f	Tolueno	Nd ^b	Nd ^c
12	20 mg ^g	Tolueno	25 ^b	Nd ^c
13	20 mg	Tolueno	-	15 ^h

^aConversión obtenida después de purificar en columna cromatográfica. En todos los casos, el rendimiento es del 100%.

^bReacción realizada con calentamiento por MW a 100 °C, 15 minutos.

^cReacción realizada en calentamiento convencional a reflujo.

^dReacción realizada sin calentamiento en mortero de ágata (mecanosíntesis)

^eReacción en ausencia de catalizador

^fReacción con Nitrato de Zinc como catalizador

^gReacción con MCM-41 como catalizador

^hReacción con MCM-41-Zn en atmósfera de N₂

Nd= no detectado

De igual manera es importante hacer notar que la reacción no se lleva a cabo en presencia de Nitrato de Zinc ni de MCM-41. Sólo fue posible observar el producto de oxidación al utilizar el material mesoporoso dopado con Zn. Este hecho sugiere que la reacción de oxidación es facilitada por los átomos de zinc en un espacio confinado, como los poros del material MCM-41.

La actividad catalítica del material se ve disminuida después de llevar a cabo un ciclo de reacción en las condiciones empleadas. Al reusar el material en las mejores condiciones (Tolueno, 100°C, 15 minutos, MW) no es posible alcanzar los valores de conversión iniciales, obteniéndose tan sólo un 40 % del producto de oxidación.

El producto de reacción fue caracterizado por RMN-¹H, ¹³C, IR (figuras 4, 5 y 6, respectivamente) y también se le determinó su punto de fusión. En todos los ensayos previamente mencionados en la Tabla 2, se obtuvo un sólido blanco cristalino, p.f. 121-123 °C. ¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃): δ (ppm)= 12.82 (s, 1H), 8.16 – 8.09 (m, 2H), 7.63 – 7.55 (m, 1H), 7.49 – 7.39 (m, 2H). ¹³C RMN (125.77 MHz, CDCl₃): δ= 172.64, 133.78, 130.20, 129.34, 128.44. FT-IR/ATR ν_{max}/cm⁻¹: 2921.86, 1679.49, 1582.55, 1452.76, 1417.43, 1322.70, 1288.12, 1179.61, 1126.94, 1072.61, 1026.49, 930.68, 803.53, 705.23, 683.38, 665.88, 541.40. Los valores coinciden con los reportados en la literatura (Owen, et al, 2007).

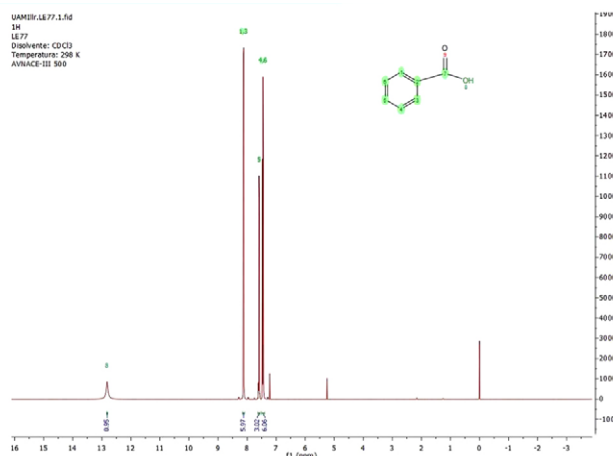


Figura 3. Espectro de ¹H RMN (500.13 MHz, CDCl₃) del producto de reacción.

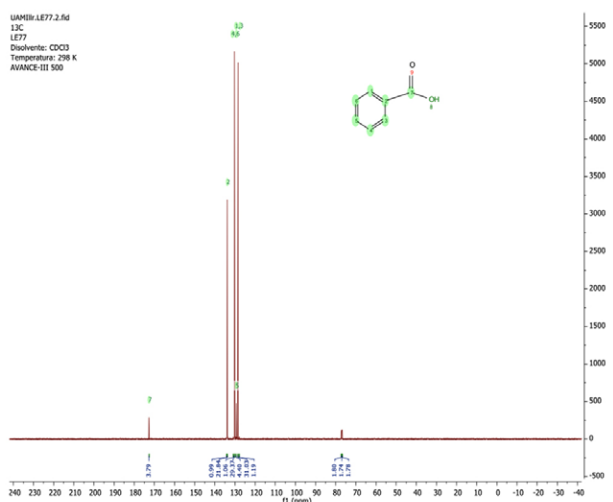


Figura 4. Espectro de ¹³C RMN (125.77 MHz, CDCl₃) del producto de reacción.

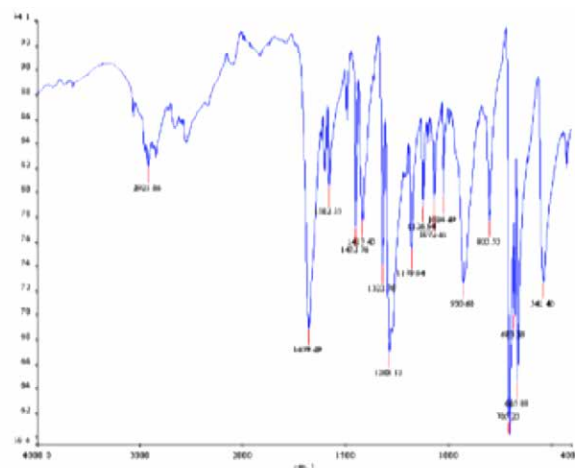


Figura 5. Espectro de IR del producto de reacción

Tabla 3. Asignación de señales en IR para el producto de reacción.

Enlace	No. de onda (cm ⁻¹)
C-H	1460-1380
C-C	760-540
C=O	1778.97-1338.50
O-H	3650-3200
C=C	3200-2900

Conclusiones

En el presente estudio se demostró la capacidad del catalizador MCM-41_Zn para mediar la transformación de benzaldehído a ácido benzoico empleando como agente oxidante al oxígeno disponible en la atmósfera. El uso de microondas influye en el rendimiento del producto de oxidación. Fue posible obtener el producto de la oxidación del aldehído con buenos rendimientos en tiempos muy cortos. Será importante evaluar la actividad catalítica de la MCM-41-Zn en presencia de otros sustratos que contengan grupos aldehído.

Agradecimientos

Al proyecto No. 116061 de Ciencia Básica-2016 del CONACyT. EPM agradece al CONACyT por la beca otorgada.

Referencias

Hunsen M., (2005). Carboxylic Acids from Primary Alcohols and Aldehydes by a Pyridinium Chlorochromate Catalyzed Oxidation. *Synthesis*, 2487–2490.

Liu M. y Li C.-J., (2016). Catalytic Fehling's Reaction: An Efficient Aerobic Oxidation of Aldehyde Catalyzed by Copper in Water. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 128: 10964–10968.

Owen C. P., Patel M., Patel, C. K., Cartledge, T., Ahmed, S., (2007). Synthesis and in vitro biochemical evaluation of a series of compounds as potential inhibitors of estrone sulfatase (ES) and the role of pka in both the synthesis and the inhibitory activity of the potential inhibitors. *Lett. Drug. Des. Discov.* 4 (6):394–398.

Stahl S. S., (2005). Palladium-catalyzed oxidation of organic chemicals with O₂. *Science*, 309:1824–1826.

Tacconi E. M., Lai X. N., Folio C., Porru M., Zonderland G., Badie S., Michl J., Sechi I., Rogier M., García V. M., Batra A. S., Rueda O. M., Bouwman P., Jonkers J., Ryan A., Reina San-Martin B., Hui J., Tang N., Bruna A., Biroccio A., Tarsounas M., (2017). Catalyst-free aerobic oxidation of aldehydes into acids in water under mild conditions. *EMBO Mol. Med.* 1–17.

Udayakumar S., Pandurangan A., Sinha P. K., (2005). Mesoporous material as catalyst for the production of fine chemical: Synthesis of dimethyl phthalate assisted by hydrophobic nature MCM-41. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 240(1-2): 139-154.

Wang Y., Zhang X., Wang L., Chen Y., (2015). Photocatalytic oxidation of benzyl alcohols by three-dimensional reduced graphene oxide/nano zinc oxide catalyst under visible light. *J. Chem. Res.*, 39: 727–730.

Yang Z., Luo R., Zhu Z., Yang X., Tang W., (2017). Harnessing the Reactivity of Iridium Hydrides by Air: Iridium-Catalyzed Oxidation of Aldehydes to Acids in Water. *Organometallics*, 36 (21): 4095–409.