

## POLIOXOTUNGSTOVANADATOS INMOVILIZADOS EN POLÍMEROS PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE SULFUROS

María Dolores Morales, Romina Frenzel, Gustavo Romanelli, Luis Pizzio

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, CP(1900), La Plata, BsAs, Argentina.

[mdolo.morales@gmail.com](mailto:mdolo.morales@gmail.com), [rominafrenzel@hotmail.com](mailto:rominafrenzel@hotmail.com), [gpr@quimica.unlp.edu.ar](mailto:gpr@quimica.unlp.edu.ar), [lrpizzio@gmail.com](mailto:lrpizzio@gmail.com)

**RESUMEN:** Se sintetizó y caracterizó el heteropolioxotungstovanadato  $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$  (PVN) el cual fue inmovilizado en un polímero superabsorbente (POL) modificado utilizando una plantilla esférica de sílice como formadora de poros. El catalizador preparado presentó estructura tipo Keggin, gran área superficial y estabilidad térmica alta. El mismo fue empleado en la oxidación selectiva de difenil sulfuro, una reacción de interés tanto a nivel industrial como en investigación básica debido al amplio campo de aplicación de este tipo de compuestos. Pudo obtenerse de manera selectiva el sulfóxido y la sulfona correspondiente bajo ciertas condiciones de reacción y mediante un proceso eco-compatible.

**PALABRAS CLAVE:** Heteropolioxotungstovanadato, polímero superabsorbente modificado, oxidación selectiva.

El reemplazo de los clásicos catalizadores líquidos por sólidos ácidos, y su posterior aplicación en reacciones de Síntesis Orgánica, es un tema de interés ya hace varios años. Un grupo importante de catalizadores sólidos son los heteropolícompuestos (POM): compuestos inorgánicos con versatilidad estructural tanto desde el punto de vista molecular como respecto a su reactividad. En catálisis se aprovecha su naturaleza ácida, su poder oxidante y su amplio rango de condiciones de reacción; dependiendo de la reacción en la que se los utilice, pueden resultar altamente selectivos [1]. Existen diversos materiales en los cuales pueden soportarse, hoy en día los materiales poliméricos son un nuevo tipo de soportes interesantes a pesar de la estabilidad térmica relativamente baja de algunos de ellos [2], algunas de sus ventajas son su fácil recuperación del medio de reacción y posibilidad de reuso. Los polímeros superabsorbentes se tratan de geles hidrofílicos y presentan una alta capacidad de absorción y retención de agua. Su preparación consiste en la polimerización reticulada de monómeros en presencia de burbujas de gas. La capacidad de absorción está relacionada con la flexibilidad de la red, la presencia de grupos hidrofílicos (-COOH, -CONH<sub>2</sub>, -OH, -SO<sub>3</sub>H), el grado de entrecruzamiento y la porosidad del polímero [2].

Por otro lado sulfóxidos y sulfonas son compuestos relevantes en la Química Orgánica debido a su bioactividad [3] y aplicaciones diversas como insecticidas, herbicidas y fungicidas para el caso de las sulfonas.

El método más utilizado para la preparación de sulfóxidos y sulfonas es la oxidación selectiva del sulfuro correspondiente. A lo largo de los años se han sintetizado catalizadores específicos que permiten la utilización de peróxido de *t*-butilo (TBHP), un agente oxidante benigno para el medio ambiente, ya que el único subproducto de reacción obtenido luego de su uso es *t*-butanol. Los POM son un buen ejemplo de catalizadores que posibilitan la activación de este tipo de compuestos.

El objetivo de este trabajo es evaluar la actividad catalítica de  $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$  (PVN) inmovilizado en un polímero superabsorbente (POL) previamente sintetizado empleando acrilamida y ácido acrílico como monómeros y una plantilla esférica de sílice como formadora de poros, en la oxidación selectiva de difenil sulfuro,

utilizando TBHP como agente oxidante y tolueno como solvente, obteniendo el sulfóxido y la sulfona correspondiente con alta selectividad (Figura 1).

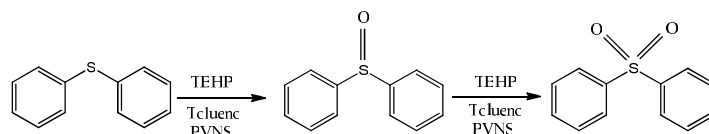


Figura 1. Reacción de oxidación selectiva de difenil sulfuro

**Síntesis de los materiales:** La síntesis de PVN, esferas de sílice y POL se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [4], [5] y [2] respectivamente.

**Impregnación de  $[N(prop)_4]_4[PVW_{11}O_{40}]$  el Polímero superabsorbente modificado:** La impregnación de PVN en la matriz polimérica se llevó a cabo poniendo en contacto 1 g de POL con una solución preparada a partir de 0,43 g de PVN en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta total absorción, obteniendo así una concentración de 30 % p/p en el material final. El catalizador preparado (PVNS) fue filtrado, lavado con acetonitrilo y secado hasta peso constante.

**Caracterización de los materiales:** Los materiales fueron caracterizados textural, térmica y fisicoquímicamente mediante FT-IR, TGA y DTA y BET.

**Ensayos catalíticos:** Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo disolviendo en un tubo de reacción 1 mmol de difenil sulfuro en 4 ml de tolueno. Se utilizó el catalizador preparado y TBHP como agente oxidante. Se evaluó el efecto de la temperatura (realizando ensayos a 20; 40 y 70 °C), el efecto de la relación sustrato/agente oxidante (realizando ensayos con 0,2; 0,5 y 0,8 ml de TBHP) y el efecto de la relación sustrato/ fase activa del catalizador (realizando ensayos con 0,5%; 1% y 1,5% mmol de PVN). La conversión de difenil sulfuro y la selectividad hacia difenil sulfóxido y difenil sulfona, se evaluaron mediante cromatografía gaseosa. El espectro FT-IR del PVN (Figura 2) muestra las bandas características del polioxovanadato a 810, 889, 963, 1076 y 1096 cm<sup>-1</sup>, lo cual coincide

con literatura [5]. Además se pueden observar las bandas características del catión orgánico a 1468, 1385, 1321  $\text{cm}^{-1}$ , y la correspondiente al agua a 1637  $\text{cm}^{-1}$ . El espectro de PVNS muestra las bandas características observadas para la sal másica  $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$  superpuestas con las del polímero superabsorbente, lo cual indica que la estructura Keggin no se pierde durante la etapa de impregnación y el posterior secado.

La pérdida de masa se produce en dos rangos de temperatura: uno de ellos de 200 a 350  $^{\circ}\text{C}$  y el otro entre los 350 y los 500  $^{\circ}\text{C}$  (Figura 3). El diagrama de DTA de PVN presenta cuatro picos endotérmicos a 226, 303, 325 y 408  $^{\circ}\text{C}$ , los primeros tres correspondientes a la pérdida de una molécula de propeno por cada  $[(\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2)_4\text{N}]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$  como resultado de la descomposición del catión orgánico mediante una eliminación de Hoffman [6]. El último puede atribuirse a la eliminación de una molécula de  $\text{NH}_3$  para dar  $(\text{NH}_4)_3\text{HPW}_{11}\text{VO}_{40}$  [6]. Los estudios mediante TGA y DTA nos permitió inferir que el PVN presenta una estabilidad térmica relativamente alta, pudiendo ser utilizado a temperaturas mayores que las ensayadas en este trabajo.

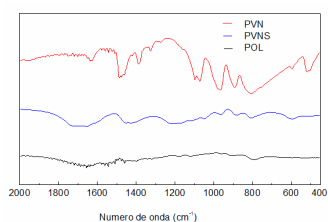


Figura 2. Espectro FT-IR de PVN, PVNS y POL

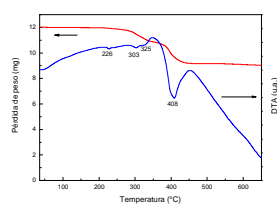


Figura 3. Diagrama TGA y DTA de PVN

El precursor PVN presentó un área superficial específica de sólo 2  $\text{m}^2/\text{g}$ , con lo cual debió ser soportado en un material con una alta superficie para ser utilizado como catalizador heterogéneo. En nuestro caso, POL presentó un área superficial específica alta (341  $\text{m}^2/\text{g}$ ). De esta manera, luego de la incorporación del PVN en el POL, PVNS presentó un área específica significativamente mayor (332  $\text{m}^2/\text{g}$ ) respecto del PVN y similar a la del soporte, representando a priori una gran ventaja del mismo en su uso como catalizador heterogéneo.

En la Tabla 1 se exhiben los resultados obtenidos para los ensayos catalíticos empleando 1 mmol de sustrato, 4 ml de tolueno, temperatura, volumen de agente oxidante y cantidad de fase activa variable. El sustrato no fue oxidado en ausencia de catalizador y tampoco sufrió solubilización por efecto del solvente. De acuerdo con los resultados obtenidos (Tabla 1, Entrada 1, 2 y 3) se observa que al aumentar la temperatura, disminuye la selectividad hacia el sulfóxido y aumenta hacia la sulfona pudiendo obtenerse difenil sulfona con 100% de selectividad siendo la conversión de difenil sulfuro del 100%, a 70  $^{\circ}\text{C}$  luego de 6 h de reacción. Además se observó que al aumentar la cantidad de agente oxidante empleado, aumenta la conversión de difenil sulfuro, para un determinado tiempo de reacción (Tabla 1, entrada 1, 4 y 6). Se obtiene una buena selectividad hacia el sulfóxido (72%) utilizando 0,8 ml de TBHP luego de 12 h de reacción, siendo la conversión del sulfuro del 100%. Por último se vio que al utilizar una cantidad entre 1 y 2 %, esta es suficiente para que la reacción ocurra con muy buena conversión luego de 24 h de reacción. El empleo de una cantidad inferior al 1 %, se traduce en un descenso de la conversión para tiempos de reacción comparables (Tabla 1, entrada 1, 5 y 7).

Tabla 1. Valores de conversión de difenil sulfuro (%S) y selectividades hacia difenil sulfóxido (%SO) y difenil sulfona (%SO<sub>2</sub>) luego de 6 horas de reacción

Entrada	T (°C)	TBHP (ml)	% Fase activa	% S	% SO	% SO <sub>2</sub>
1	20	0,5	1	42	83	17
2	40	0,5	1	86	77	23
3	70	0,5	1	100	0	100
4	20	0,2	1	16	80	20
5	20	0,5	0,5	10	76	24
6	20	0,8	1	57	78	22
7	20	0,5	1,5	52	77	23

## CONCLUSIONES

Se logró sintetizar y caracterizar el polioxotungstovanadato  $[\text{N}(\text{prop})_4]_4[\text{PVW}_{11}\text{O}_{40}]$  el cual fue utilizado como precursor del catalizador empleado en la reacción de oxidación de difenil sulfuro. El soporte sintetizado se trató de un polímero superabsorbente modificado con una gran superficie específica. El catalizador presentó estructura tipo Keggin y la misma no se perdió luego de la impregnación. El precursor presentó una estabilidad térmica alta, pudiendo ser utilizado sin inconvenientes en rangos de temperatura superiores a los de las reacciones estudiadas. El sistema sintetizado permitió obtener de manera selectiva difenil sulfóxido y difenil sulfona. El catalizador pudo ser reutilizado 3 veces sin pérdida apreciable de la actividad catalítica, tendiendo a un proceso eco-compatibile.

## REFERENCIAS

- [1] M. Misono, "Recent progress in the practical applications of heteropolyacid and perovskite catalysts: Catalytic technology for the sustainable society", *Catal. Tod.*, 144, **2009**, 285-291
- [2] F.A. Dorkoosh, J. Brussee, J.C. Verhoef, G. Borchard, M.M. Rafiee-Tehrani, H.E. Junginger, "Preparation and NMR characterization of superporous hydrogels (SPH) and SPH composites", *Polymer* 41, **2000**, 8213-8220
- [3] M. Rahimizadeh, G. Rajabzadeh, S. Khatami, H. Eshghi, "TiO<sub>2</sub> nanoparticles and Preyssler-type heteropoly acid modified nano-sized TiO<sub>2</sub>: A facile and efficient for the selective oxidation of sulfides to sulfones and sulfoxides", *Shiri A., J. Mol. Catal. A: Chem.*, 323, 2010, 59-64
- [4] T. Ueda, M. Komatsu, M. Hojo, "Spectroscopic and voltammetric studies on the formation of Keggin type V(V)-substituted tungstoarsenate(V) and -phosphate(V) complexes in aqueous and aqueous-organic solutions", *Inorg. Chim. Acta* 344, **2003**, 77-84
- [5] P. Arnal, C. Weidenthaler, F. Schuth, "Highly Monodisperse Zirconia-Coated Silica Spheres and Zirconia/Silica Hollow Spheres with Remarkable Textural Properties" *Chem. Mater.* 18, **2006**, 2733-2739
- [6] C. Dossi, A. Fusi, R. Psaro, "High Yield Synthesis of mixed-metal Keggin polyoxoanions in non-aqueous solvents: preparation of  $(\text{n-Bu}_4\text{N})_4[\text{PMW}_{11}\text{O}_{40}][\text{M}=\text{V},\text{Ta}]$ ", *Termochimica Acta*, 306, **1999**, 165-173