



VIII CONGRESO INTERNACIONAL Y XVII CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS

OXIDACIÓN DE TRANS-2-HEXEN-1-OL EMPLEANDO ARCILLAS PILAREADAS TI-PILC y V/TI-PILC

Viola, Belén Melisa^{a,*}, Sabre, Ema Virginia^a, Cánepa, Analía Laura^a, Casuscelli, Sandra Graciela^a

^a Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ-CONICET-UTN)/Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, 5016, Córdoba, Argentina

*E-mail: bviola@frc.utn.edu.ar

Resumen

En este trabajo se exponen los resultados de la reacción de oxidación del alcohol trans-2-hexen-1-ol utilizando peróxido de hidrógeno como oxidante, acetonitrilo como solvente y arcillas pilareadas como catalizadores. Los materiales catalíticos se sintetizaron a partir de arcillas minerales naturales y fueron caracterizados mediante DRX, UV-Vis RD e isothermas de adsorción de N₂. Los análisis realizados mostraron evidencia de la formación de pilares de titanio en el soporte utilizado. Además, no hubo indicios de la presencia de óxidos de vanadio en el material V/Ti-PILC, por lo que el metal impregnado se encontró de manera dispersa en la estructura. La evaluación de los materiales se realizó a 70 °C, en fase líquida y en un período de 5 h, y los resultados demostraron que el V/Ti-PILC presentó la mejor performance catalítica alcanzando una conversión de alcohol de 28,73% aplicando una relación molar de sustrato/oxidante igual a 1/1.

Palabras clave: oxidación, trans-2-hexen-1-ol, arcillas pilareadas, titanio, vanadio.

Abstract

In this work, the results of the oxidation reaction of the alcohol trans-2-hexen-1-ol using hydrogen peroxide as oxidant, acetonitrile as solvent and pillared clays as catalysts are exposed. The catalytic materials were synthesized from natural mineral clays and were characterized by XRD, UV-Vis RD and N₂ adsorption isotherms. The analyzes carried out showed evidence of the formation of titanium pillars in the support used. Furthermore, there were no indications of the presence of vanadium oxides in the V/Ti-PILC material, so the impregnated metal was found dispersed in the structure. The evaluation of the materials was carried out at 70 °C, in liquid phase and in a period of 5 h, and the results showed that the V/Ti-PILC presented the best catalytic performance, reaching an alcohol conversion of 28.73% applying a substrate/oxidant molar ratio equal to 1/1.

Keywords: oxidation, trans-2-hexen-1-ol, pillared clays, titanium, vanadium.

Deseo someter mi trabajo al volumen especial dedicado al CMC-2021 en una revista de alto impacto en caso de que los revisores y el comité científico lo seleccionen.

1. Introducción

Los aceites esenciales son compuestos orgánicos volátiles que cumplen un rol importante en el ciclo de vida de las plantas. La emisión de estos compuestos a la atmósfera depende de factores como la luz, el agua, la humedad, así como también de la interacción de las plantas con otros vegetales, animales y microorganismos [1]. Una de las principales funciones de los compuestos volátiles en las plantas es el mecanismo de defensa generado en situaciones de daño o estrés [2]. Así, liberan volátiles de seis átomos de carbono que actúan como bactericidas, fungicidas e insecticidas [1, 3]. El trans-2-hexen-1-ol es uno de ellos y forma parte de los alcoholes responsables del aroma característico de las plantas. Esta molécula posee dos centros de reactividad a partir de los que pueden obtenerse intermediarios de interés. Mediante la oxidación del enlace doble C=C pueden obtenerse epóxidos y sus derivados; y por oxidación del grupo OH, aldehídos y ácidos [4]. La oxidación de alcoholes es reconocida como una de las transformaciones fundamentales dado que los compuestos carbonílicos obtenidos son utilizados como intermediarios en la síntesis de químicos finos [5]. Asimismo, los epóxidos se emplean en la producción de polímeros y en la industria de la química fina [6]. Particularmente, el trans-2-hexenal es utilizado como fumigante natural y controlador de plagas [7, 8].

Las arcillas pilareadas ofrecen un amplio campo de aplicación para procesos catalíticos debido a su elevada área específica, porosidad, propiedades ácidas y estabilidad térmica, además de obtenerse a partir de arcillas minerales naturales lo que se traduce en un bajo costo y elevada disponibilidad. El tratamiento de pilareado consiste en dos etapas: un proceso de intercambio iónico donde se intercambian los cationes de compensación por policationes provenientes de una solución externa [9]; y una segunda etapa de tratamiento térmico donde las especies policationicas se transforman en óxidos metálicos que forman pilares rígidos e incrementan la distancia entre las capas de la arcilla [10]. La incorporación de un segundo metal post-síntesis, como el vanadio, demostró mejoras en la actividad catalítica del material en reacciones de oxidación de alcoholes alílicos [11], en oxidaciones selectivas de H₂S [12], en reacciones de reducción de NO_x con NH₃ [13] y en oxidaciones selectivas de compuestos carbonílicos [14], entre otras. Arfaoui et al. estudió la reacción de oxidación del trans-2-hexen-1-ol empleando TBHP como oxidante de reacción [11]. El uso de

oxidantes orgánicos genera subproductos poco amigables con el medioambiente. Es por ello que el objetivo de este trabajo fue el estudio de la oxidación del trans-2-hexen-1-ol empleando peróxido de hidrógeno como oxidante ya que sólo genera agua y oxígeno como subproductos de reacción. Además de tratarse de un oxidante económico, presenta un porcentaje de oxígeno activo del 47% mientras que el TBHP presenta sólo un 17.8% [15]. Como catalizador de la reacción de oxidación se utilizaron arcillas naturales pilareadas con titanio e impregnadas con vanadio.

2. Experimental

2.1. Síntesis de catalizadores

La síntesis de arcillas se inició con la obtención de la denominada Na-mont, a través de un proceso de intercambio iónico donde se intercambiaron los cationes de compensación de una arcilla montmorillonita por Na⁺. Posteriormente, el proceso de pilareado se realizó adicionando gota a gota la solución pilareante a 0,5 L de una suspensión de 8 g/L de Na-mont. La solución empleada para pilarear se preparó utilizando Ti(OC₄H₉)₄ (Fluka) y HCl 6 M en una relación molar H⁺/Ti=2. La cantidad de solución pilareante añadida fue la necesaria para alcanzar una concentración final de 10 mmol de Ti/g de arcilla. Luego, la solución se agitó por 12 h y la fracción sólida se separó por centrifugación, se secó y calcinó a 450 °C durante 2 h, obteniéndose la Ti-PILC. Por último, se incorporó el V por impregnación húmeda utilizando una solución acuosa de sulfato de vanadilo hidratado (Sigma Aldrich 99%). El solvente se eliminó en un evaporador rotatorio y el sólido seco se calcinó a 450 °C durante 3 h bajo flujo de aire, denominándose V/Ti-PILC (0,5%), siendo 0,5% la fracción P/P de V en el soporte.

2.2. Caracterización fisicoquímica

Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados mediante DRX utilizando un difractómetro D8 Advance BRUKER con radiación CuK α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) 2θ entre 2° y 70°. Para determinar el área específica y el volumen de poros y microporos, se efectuaron isoterms de absorción y desorción de N₂ a -196°C en un equipo Gemini V2.00 Micromeritis. Los UV-Vis se obtuvieron empleando un equipo Jasco V650 con esfera integradora tipo RSA-PE-20, en el rango de 200–900 nm.

2.1. Evaluación catalítica

Para evaluar la performance de los materiales

sintetizados se empleó trans-2-hexen-1-ol como sustrato (Sigma Aldrich 96%), peróxido de hidrógeno como oxidante (30% P/P, Cicarelli) y acetonitrilo como solvente (Sintorgan 99,5%). La reacción se llevó a cabo a 70 °C bajo agitación magnética vigorosa y se utilizó un condensador de reflujo unido a la boca superior del reactor para evitar pérdidas por evaporación. Se trabajó con una relación molar solvente/sustrato igual a 10 y la cantidad de catalizador empleado fue de 9 g/L. Las muestras de reacción tomadas a distintos tiempos se analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un equipo AGILENT 7820 A (columna HP-1, 30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro) provisto de un detector FID. El porcentaje de cada componente en las muestras de reacción se calculó aplicando el método de normalización de área empleando factores de respuesta. Para la determinación de los productos de reacción se utilizó un cromatógrafo gaseoso con doble detector de masas Thermo Scientific TSQ 8000 EVO. El consumo de oxidante en el medio de reacción se determinó mediante titulación yodométrica.

3. Resultados y discusión

3.1. Caracterización fisicoquímica

En la Figura 1 se presentan los DRX obtenidos a bajo ángulo de los materiales sintetizados. El Na-mont muestra un pico ubicado a $2\theta=7.2^\circ$ correspondiente a un espaciamiento basal de 12.27 Å. Luego del proceso de pilareado el pico se desplazó a $2\theta=5.2^\circ$ dando cuenta de una distancia entre las capas de la arcilla de 17 Å. La incorporación del titanio en la matriz arcillosa produjo un incremento del espaciamiento entre las capas de silicatos de la arcilla debido a la incorporación de las especies policationicas en la estructura. Con la incorporación del vanadio la distancia disminuye hasta 16 Å probablemente debido a un desorden en la estructura durante la impregnación del segundo metal [16]. A alto ángulo (Figura 2), los DRX evidencian un pico ubicado en $2\theta=22.7^\circ$ presente en los tres materiales y corresponde al SiO₂ cuarzo. Para los materiales pilareados, se observa un pico a $2\theta=22.5^\circ$ correspondiente a la fase anatasa del TiO₂. En el material con vanadio no se observan especies de óxido, lo que sugiere que el V se encuentra de manera amorfa o muy dispersa en el material. Mediante el análisis BET, se determinó el área específica y el volumen de poros de los tres materiales catalíticos sintetizados. El Na-mont presentó un área de 31 m²/g mientras que el Ti-PILC exhibió un área de 105 m²/g, superior al material sódico de partida. Esto refleja la

formación de los pilares de Ti que expanden las capas de la arcilla. Luego de la impregnación del segundo metal, el material obtenido V/Ti-PILC presentó un área de 78 m²/g, inferior al Ti-PILC. La reducción en el área puede deberse al bloqueo de poros pequeños en el material [10], observado en el volumen de microporos medido que desciende de 0.004 cm³/g para el Na-mont a 0.003 cm³/g para el Ti-PILC y 0.001 cm³/g para el V/Ti-PILC.

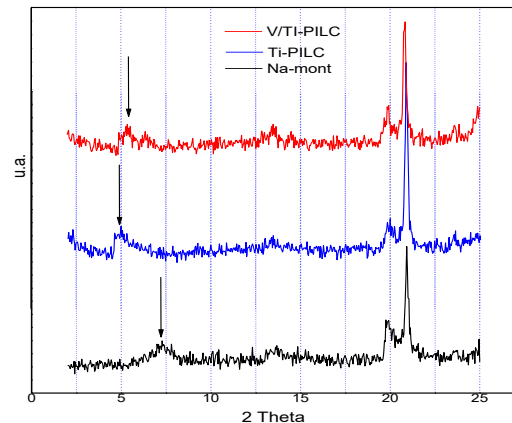


Figura 1. Patrones de DRX a bajo ángulo.

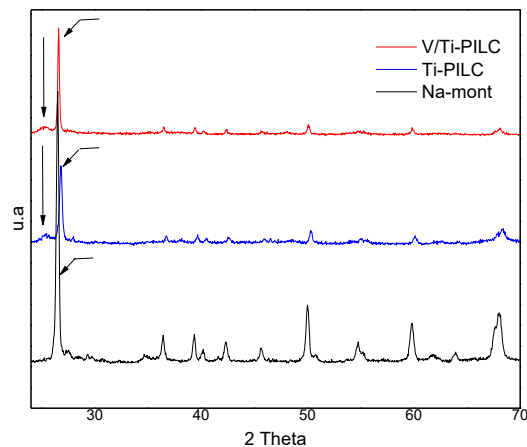


Figura 2. Patrones de DRX a alto ángulo.

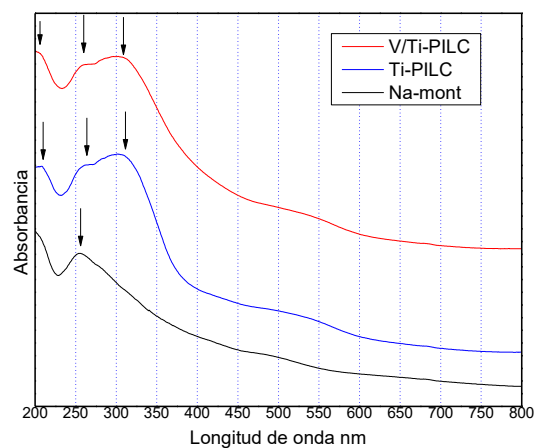


Figura 3. Espectro de UV-Vis RD.

El análisis por UV-Vis (Figura 3) se realizó para evaluar el entorno de coordinación de las especies metálicas. El material Na-mont presenta una banda a 250 nm asignada a la transferencia de carga de los iones Fe^{3+} a oxígenos presentes en la estructura de la arcilla natural [10, 17]. El material Ti-PILC presentó bandas de absorción a 210 nm, 260 nm y 300 nm que corresponden a Ti aislado en coordinación tetraédrica, octaédrica y la fase anatasa, respectivamente [10]. El espectro del V/Ti-PILC presentó una disminución en la intensidad de las bandas principales debida probablemente a una interrupción de las cadenas Ti-O-Ti como consecuencia de la presencia de vanadio [10]. A 260 nm también absorben los iones de vanadio aislados en coordinación tetraédrica, por lo que la banda presente es una superposición de especies de vanadio y titanio. Una leve absorción se observa entre 350 nm y 450 nm asignada a iones de vanadio con coordinaciones superiores a la tetraédrica. Esto se debe a la presencia de nanoclusters V-O-V formados por oligomerización incipiente [18]. A su vez, no se observaron bandas de absorción correspondientes a óxidos de vanadio, lo que concuerda con el patrón de DRX observado.

3.2. Evaluación catalítica

El estudio catalítico de los materiales Ti-PILC y V/Ti-PILC se evaluó en la oxidación de trans-2-hexen-1-ol empleando H_2O_2 . Se analizaron las conversiones y selectividades obtenidas para cada material, así como también el efecto producido al variar la relación molar sustrato/oxidante.

Tabla 1. Conversión de alcohol obtenida a 5 h.

Catalizador	Relación molar ^a	Conversión de alcohol (%)
Ti-PILC	4/1	6,32
	2/1	17,70
	1/1	27,30
V/Ti-PILC	4/1	13,18
	2/1	19,48
	1/1	28,73

^aRelación molar sustrato/oxidante.

Como puede observarse en la Tabla 1, con el material Ti-PILC se obtuvo la mayor conversión de sustrato aplicando una relación molar alcohol/oxidante igual a 1. Cuando se aplicaron relaciones molares 2/1 y 4/1, las conversiones alcanzadas fueron significativamente inferiores. Las mismas experiencias se realizaron con el material V/Ti-PILC (Tabla 1) y se observó que la

relación molar 1/1 también permitió alcanzar la mayor conversión de alcohol. Estos resultados demuestran que mayores conversiones de alcohol trans-2-hexen-1-ol se lograron incrementando la concentración de oxidante en el medio reacción, para los dos materiales estudiados.

Con el fin de verificar si la presencia de vanadio contribuye positivamente en la reacción, se evaluaron las conversiones obtenidas en función del tiempo para ambos materiales y las distintas relaciones molares estudiadas. Los datos se presentan en la Figura 4. Como puede observarse, las velocidades iniciales de reacción son mayores cuando se emplea V/Ti-PILC, esto implica que la presencia de vanadio permite acelerar la reacción, alcanzando mayores conversiones en un menor tiempo. Así, para la relación molar 1/1, a la hora de reacción se alcanza un 15% de conversión de alcohol, mientras que se requieren 2.5 horas cuando se emplea el material Ti-PILC.

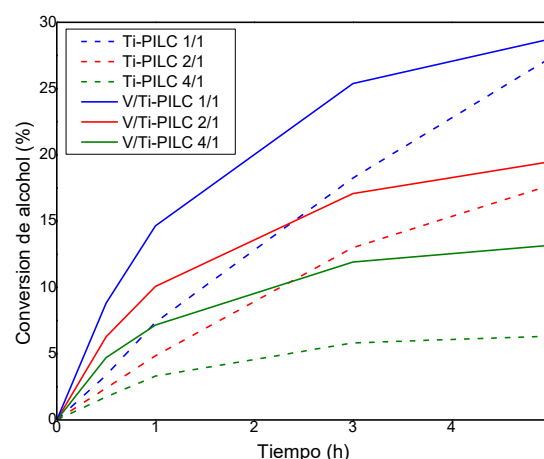


Figura 4. Conversiones de alcohol en función del tiempo obtenidas con Ti-PILC y V/Ti-PILC.

Un análisis del consumo de oxidante en la reacción para los materiales estudiados resulta también interesante. Como puede observarse en la Tabla 2, para todas las relaciones molares estudiadas, el consumo de oxidante es mayor en el material V/Ti-PILC. Esto podría deberse a la mayor conversión del alcohol observada con este material, así como también a la descomposición ineficiente de una fracción del H_2O_2 originada por la presencia de nanoclusters de vanadio en el material observados por UV-Vis RD.

En cuanto a los productos de reacción, por CG-Masa pudieron identificarse el 2-hexenal, 2,3-epoxihexanol y ácido trans-2-hexenoico. El producto principal obtenido fue el aldehído, seguido del epóxido y en menor proporción se obtuvo el ácido, como consecuencia de la

oxidación del aldehído. En la Figura 5 se presentan las selectividades a los productos obtenidas con Ti-PILC y V/Ti-PILC para cada relación molar sustrato/oxidante evaluada a) 1/1, b) 2/1, c) 4/1.

Tabla 2. Consumo de H₂O₂ obtenido a las 5 h.

Catalizador	Relación molar ^a	Conversión de H ₂ O ₂ (%)
Ti-PILC	4/1	84.34
V/Ti-PILC		94.45
Ti-PILC	2/1	73.82
V/Ti-PILC		94.68
Ti-PILC	1/1	63.57
V/Ti-PILC		92.08

^a Relación molar sustrato/oxidante

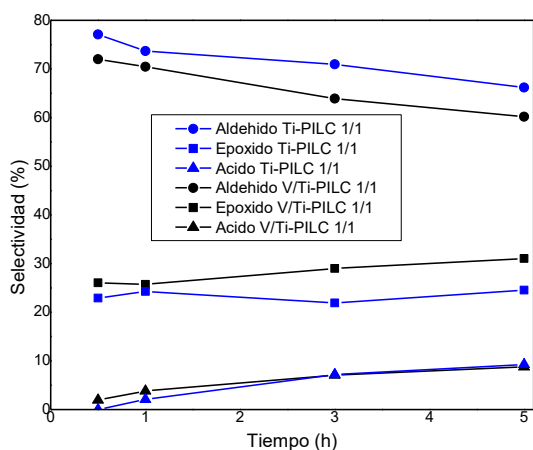


Figura 5a. Selectividades alcanzadas con una relación molar 1/1. Ti-PILC vs V/Ti-PILC.

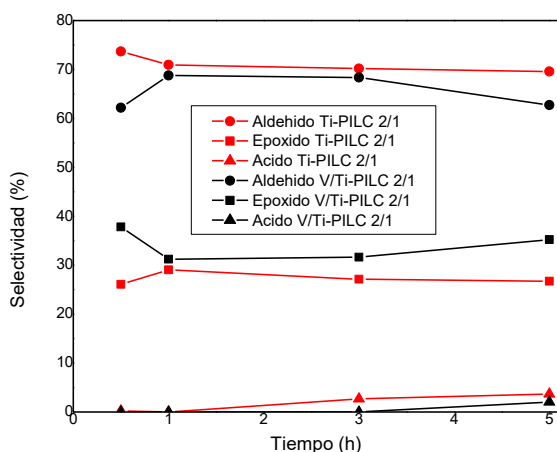


Figura 5b. Selectividades alcanzadas con una relación molar 2/1. Ti-PILC vs V/Ti-PILC.

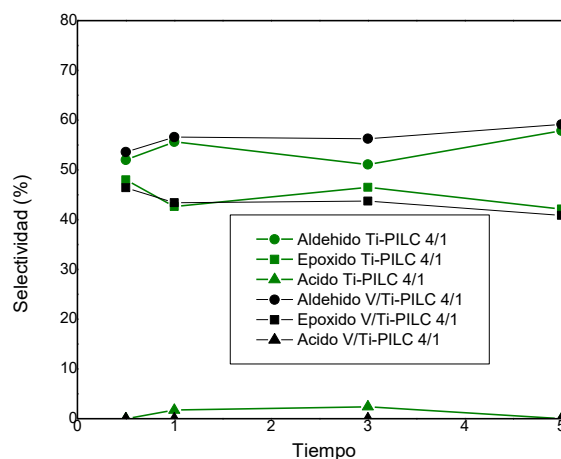


Figura 5c. Selectividades alcanzadas con una relación molar 4/1. Ti-PILC vs V/Ti-PILC.

Como puede observarse, para todos los casos se obtuvo el aldehído como producto principal, siendo más preponderante cuando se empleó la relación molar 1/1 y 2/1. Para estas relaciones, la leve disminución de la selectividad a aldehído en función del tiempo podría explicarse considerando la reacción de oxidación del aldehído al ácido correspondiente.

Por otro lado, la menor selectividad a epóxido obtenida podría explicarse mediante el estudio de los centros de reactividad del alcohol utilizado. Cuando la molécula posee el doble enlace situado en una posición terminal, la oxidación de éste se ve favorecida y se inhibe o retarda fuertemente la oxidación del OH. Sin embargo, cuando el doble enlace es interno, como en el caso del tran-2-hexen-1-ol, la reacción de oxidación del alcohol y del epóxido compiten entre sí [19]. La mayor selectividad obtenida al aldehído podría justificarse por una interacción del doble enlace con el catalizador debilitada por restricciones estéricas, favoreciéndose así, la oxidación del grupo OH [20].

Por último, en la Tabla 3 se presentan los rendimientos de reacción a las 3 h empleando Ti-PILC y V/Ti-PILC y una relación molar 1/1.

Tabla 3. Rendimiento obtenido a las 3 h, con una relación molar 1/1.

Catalizador	Rendimiento (%)		
	Aldehído	Epóxido	Ácido
Ti-PILC	13,14	4,06	1,33
V/Ti-PILC	16,90	7,67	1,87

Los rendimientos observados para todos los productos son superiores con V/Ti-PILC debido a que la incorporación de vanadio en el material



VIII CONGRESO INTERNACIONAL Y XVII CONGRESO MEXICANO DE CATÁLISIS

pilareado produce mayores conversiones, y por ende rendimientos, en menores tiempos reacción.

4. Conclusiones

Se lograron sintetizar arcillas pilareadas con Ti e impregnadas con V a partir de una montmorillonita natural. La actividad catalítica de las arcillas se evaluó en la oxidación de trans-2-hexen-1-ol con H_2O_2 . Los experimentos demuestran que la presencia de vanadio en el material permitió alcanzar las conversiones en un menor tiempo sin alterar la distribución de productos generados. Los mayores rendimientos de reacción se lograron empleando una relación molar 1/1.

5. Referencias

- [1] J. Camilo Marín-Loaiza and C. L. Céspedes, *Rev. Fitotec. Mex.* 30 (2007) 327.
- [2] X. Pang, *Journal of Environmental Sciences*, 32 (2015) 196–206.
- [3] M. A. Farag and P. W. Pare', *Phytochemistry*, 61 (2002) 545–554.
- [4] *Química Orgánica*. P. Yurkanis Bruice, Pearson Education, 2008.
- [5] *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis Design, Reactions and Characterization*. N. Mizuno, Wiley, 2009.
- [6] E. Geravand, F. Farzaneh, and M. Ghiasi, *Journal of Molecular Structure*, 1198 (2019) 126940
- [7] W. Ma, L. Zhao, and Y. Xie, *Industrial Crops and Products*, 107 (2017) 206–210.
- [8] F. Neri, M. Mari, A. M. Menniti, S. Brigati, and P. Bertolini, *Postharvest Biology and Technology*, 41 (2006) 101–108.
- [9] R. S. Varma, *Tetrahedron*, 58 (2002) 1235-1255.
- [10] J. Arfaoui, L. K. Boudali, A. Ghorbel, and G. Delahay, *Catalysis Today*, 142 (2009) 234–238.
- [11] J. Arfaoui, L. K. Boudali, and A. Ghorbel, *Catalysis Communications* 7, (2006) 86–90.
- [12] K. V. Bineesh, D. K. Kim, M. I. L. Kim, and D. W. Park, *Applied Clay Science*, 53 (2011) 204–211.
- [13] H. J. Chae, I. S. Nam, S. W. Ham, and S. B. Hong, *Applied Catalysis B: Environmental*, 53 (2004) 117–126.
- [14] S. Balci and A. Tecimer, *Applied Surface Science*, 330 (2015) 455–464.
- [15] *Modern oxidation methods*. Jan-Erling. Bäckvall, Wiley, 2010.
- [16] J. Arfaoui, L. K. Boudali, and A. Ghorbel, *Applied Clay Science* 48 (2010) 171–178.
- [17] W. Bahranowski, W. Włodarczyk, E. Wiśła-Walsh, A. Gawęł, J. Matusik, A. Klimek, B. Gil, A. Michalik-Zym, R. Dula, R.P. Socha, E.M. Serwicka, *Microporous and Mesoporous Materials*, 202 (2015) 155–164.
- [18] K. V. Bineesh, D. K. Kim, M. I. L. Kim, and D. W. Park, *Applied Clay Science* 53 (2011) 204–211.
- [19] T. Tatsumi, K. Yanagisawa, K. Asano, M. Nakamura, H. Tominaga, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 83 (1994) 417-424.
- [20] M. Dusi, T. Mallat, and A. Baiker, *Science and Engineering*, 42 (2000) 213–278.
- [21] S. Hu, D. Liu, C. Wang, Y. Chen, Z. Guo, A. Borgn, Y. Yang, *Applied Catalysis A: General*, 386 (2010) 74–82.