

Oxidación Selectiva de Sulfuros mediante Niobatos Alcalinos

Candelaria Leal Marchena^{a,c,*}, Eliana Digulio^{a,c}, Soledad Renzini^{a,c}, Gina Pecchi^b, Liliana Pierella^{a,c}

^a CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), CONICET-UTN-FRC, Córdoba, Argentina.

^b Departamento de Físico-Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

^c CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Argentina.

*cleal@frc.utn.edu.ar

RESUMEN

Se sintetizaron niobatos alcalinos ANbO_3 (A= Li, Na, K) mediante el método del citrato. Dichos materiales fueron caracterizados para conocer sus características fisicoquímicas por las técnicas de BET y DRX, y posteriormente se evaluaron como catalizadores para la oxidación de dipropilsulfuro a sus correspondientes sulfóxido y sulfona.

De acuerdo a los resultados de caracterización, se confirmó que se obtuvieron las estructuras cristalinas características para los tres niobatos con los metales alcalinos (Li, Na, K) utilizados, con áreas superficiales acordes a las reportadas en literatura para este tipo de materiales.

Para la oxidación de dipropilsulfuro se evaluó el efecto del catión alcalino en los niobatos y los reusos del material que presenta mejores resultados de actividad. Se obtuvieron valores de conversión total del sulfuro de 77 % mol, con selectividad al sulfóxido mayor al 95 % mol para el caso del niobato con potasio. Este catalizador pudo reusarse al menos cuatro ciclos de reacción sin pérdida significativa de la actividad.

Palabras clave: química fina, catálisis heterogénea, sulfuros, niobatos.

ABSTRACT

Alkali niobates ANbO_3 (A = Li, Na, K) were synthesized by the method of citrate. These materials were characterized to determinate their physicochemical characteristics by BET and DRX techniques, and were evaluated as catalysts for the dipropylsulfide oxidation to their corresponding sulfoxide and sulfone.

According to the obtained results by the employed characterization techniques, it was confirmed the characteristic crystalline structures for the three alkali metals with surface areas similar to those reported in literature for this type of materials.

For the oxidation of dipropylsulfide the effect of the alkaline cation in the niobates and the reuses were evaluated for the material that present better activity. Total conversion values of 77% mole of sulfide with selectivity to sulfoxide of 95% mole were obtained when potassium niobate was employed. This catalyst could be reused at least during four reaction cycles without significant loss of activity.

Keywords: fine chemistry, heterogeneous catalysis, sulfides, niobates.

1. Introducción

La Química de los compuestos orgánicos, que contienen en su estructura átomos de azufre es ampliamente investigada debido a la gran aplicabilidad que presentan estos compuestos.

Dentro de la amplia gama de compuestos, los sulfóxidos y las sulfonas constituyen familias de gran relevancia en síntesis orgánica, muchas veces como intermediarios, otras como productos finales.

Los sulfóxidos son compuestos químicos utilizados principalmente como intermediarios en síntesis orgánica de moléculas de gran importancia y de mayor complejidad estructural. Se utilizan como auxiliares quirales para síntesis orgánica, como precursores en la síntesis de compuestos con actividad biológica y en la industria farmacéutica, principalmente como intermediarios en la producción de fármacos, como agentes para el tratamiento de desórdenes gastrointestinales [1], antihipertensivos [2], y para la preparación de medicamentos cardiovasculares [3].

Por su parte, las sulfonas, sustancias inodoras e incoloras en su estado puro muy estables térmica y químicamente son ampliamente utilizadas como intermediarios en síntesis de moléculas orgánicas de mayor complejidad estructural. Por ejemplo, las sulfonas insaturadas son empleadas como intermediarias en la síntesis de productos farmacéuticos, pesticidas y para la modificación de polímeros [4]. También se utilizan en la producción de sustancias destinadas a la protección de cultivos, como fungicidas [5], herbicidas, insecticidas y acaricidas. Entre sus usos farmacéuticos puede destacarse la producción de antibióticos, de agentes antitumorales, y como agentes antialérgicos y antiinflamatorios [6].

El método más extendido para la obtención de sulfóxidos es la reacción de oxidación selectiva de sulfuros, y para las sulfonas la síntesis es generalmente por oxidación de sulfuros vía sulfóxidos como intermediarios.

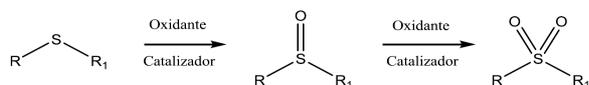


Figura 1. Oxidación de sulfuros a sulfóxidos y/o sulfonas.

La mayoría de estos procedimientos son costosos, requieren condiciones drásticas de

reacción, tiempos de reacción prolongados y se obtienen bajos rendimientos. En busca de un proceso eficiente y que las condiciones de reacción de oxidación de sulfuros sean más amigables con el medioambiente, el peróxido de hidrógeno ha emergido como un oxidante apropiado [7]. El peróxido de hidrógeno tiene numerosas ventajas, bajo costo, compatible con el medioambiente, alto contenido de oxígeno efectivo y un almacenamiento seguro. Además, controlando las condiciones de reacción, es posible minimizar la formación de productos secundarios [8].

La Catálisis Heterogénea para la oxidación selectiva de moléculas orgánicas presenta buenos resultados y ha sido objeto de numerosos estudios debido a que la eficiencia, en iguales condiciones de reacción es relativamente mayor comparada con la Catálisis Homogénea [9]. Además, permite recuperar y reutilizar el catalizador. Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskitas poseen gran estabilidad térmica en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno y poseen resistencia al envenenamiento catalítico, lo que ha centrado la atención en su uso como catalizadores para la oxidación catalítica de diversos materiales. En particular, se ha reportado en uso de niobatos alcalinos en procesos fotocatalíticos [10] y oxidaciones de hollín [11].

En el presente trabajo se presentan los resultados de oxidación de dipropilsulfuro mediante el empleo de niobatos alcalinos ANbO_3 (A= Li, Na, K).

2. Experimental

2.1. Preparación de catalizadores

Los niobatos ANbO_3 (A= Li, Na, K) fueron preparados mediante el método del citrato utilizando NbCl_5 y el correspondiente acetato alcalino, de acuerdo al procedimiento descrito por Wang et al. [12]. La disolución resultante se calentó a 80°C hasta la formación del gel, luego se secó a 60°C por 15h y posteriormente, en mufla a 600°C por 10h.

2.2. Caracterización

El área superficial de los materiales resultante se calculó utilizando el método BET a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a -196°C empleando un equipo Micromeritics ASAP 2010.

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) fueron obtenidos a temperatura ambiente en un difractómetro Rigaku empleando radiación $\text{CuK}\alpha_1$ de longitud de onda 1,5418Å.

2.3. Actividad Catalítica

La oxidación selectiva de dipropilsulfuro (DPS; 97%, Sigma-Aldrich) se llevó a cabo en un microreactor de vidrio pyrex (capacidad 25 cm^3), sumergido en un baño termostatzado, equipado con un condensador a reflujo y con agitación magnética vigorosa. Se empleó H_2O_2 (30% p/v) como agente oxidante, y se evaluó el efecto del catión alcalino y la posibilidad de reuso del material.

Los productos fueron extraídos del reactor a diferentes tiempos de reacción con una jeringa a través de un septum y antes de ser analizados fueron filtrados para separar el catalizador.

Los productos orgánicos se analizaron y cuantificaron por cromatografía en fase gaseosa empleando un cromatógrafo Hewlett Packard HP-5890, equipado con una columna capilar de metil silicona (30 m x 0.5 mm di) y un detector FID y por espectrometría de masas empleando un equipo GC-Masas (Shimadzu QP 5050 GC-17 A), con una columna capilar HP-5 (25 m x 0.2 mm di).

3. Resultados y discusión

Los resultados de área superficial BET de los materiales se presentan en la Tabla 1. Los valores obtenidos de acuerdo al siguiente orden: $\text{NaNbO}_3 > \text{LiNbO}_3 > \text{KNbO}_3$, estos coinciden con los reportados en bibliografía [13].

Tabla 1. Tamaño de cristal y área superficial de los niobatos alcalinos.

Catalizador	d_{hkl} (nm)	Área superficial (m^2g^{-1})
NaNbO_3	18	17
LiNbO_3	40	13
KNbO_3	17	10

En la Figura 1 se presentan los patrones de difracción de DRX de los niobatos alcalinos. Para LiNbO_3 la intensidad y posición del patrón es consistente con la estructura romboédrica con ejes hexagonales (JCPDS 20-631) [14]. Para NaNbO_3 , el patrón de DRX es coincidente con la estructura ortorrómbica de las perovskitas (JCPDS 82-606) [15] y para KNbO_3 se encontró la mayor cristalinidad alcanzando la estructura

ortorrómbica estequiométrica KNbO_3 (JCPDS 32-822) [16].

El tamaño de cristal se calculó mediante la fórmula de Scherrer ($d = K\lambda / B\text{sen}\theta$), donde d es el diámetro de los cristales, λ es la longitud de onda de la radiación X, θ es el ángulo de difracción, k es la constante de Scherrer, que toma un valor medio de 0,9 y B es el ancho del pico a altura media expresada en radianes. Se seleccionaron los valores de 2θ de $42,5^\circ$ para Li y de 58° para Na y K. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Se obtuvieron tamaños de cristales pequeños y similares para Na y K. El mayor valor corresponde para Li.

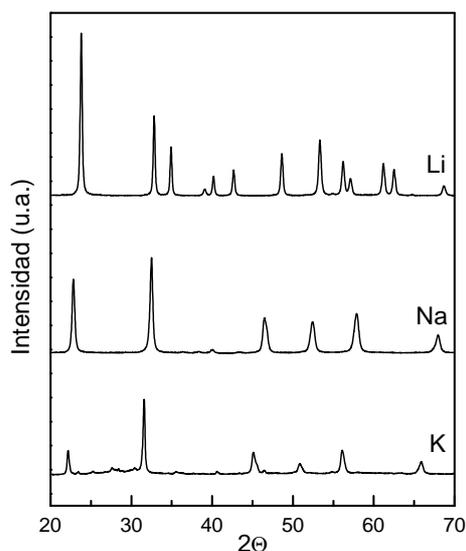


Figura 1. Patrones de difracción de DRX de los niobatos alcalinos ANbO_3 (A= Li, Na, K)

La Tabla 2 presenta los resultados de conversión (% mol) obtenidos en la oxidación selectiva de DPS con niobatos de Li, Na y K. Puede observarse que KNbO_3 presenta la mayor conversión (% mol). La actividad catalítica sigue el siguiente orden decreciente: $\text{KNbO}_3 > \text{NaNbO}_3 > \text{LiNbO}_3$, es decir que la actividad en la oxidación de DPS aumenta con el número atómico del catión alcalino.

Los niobatos alcalinos resultaron activos obteniéndose como producto principal el correspondiente sulfóxido y sulfona, como subproducto. La selectividad al sulfóxido fue similar en todos los casos, y la conversión final resultó superior para el caso del KNbO_3 (Tabla 2). Los resultados están en concordancia con los obtenidos en la caracterización, debido a que KNbO_3 presentó la mayor cristalinidad de la

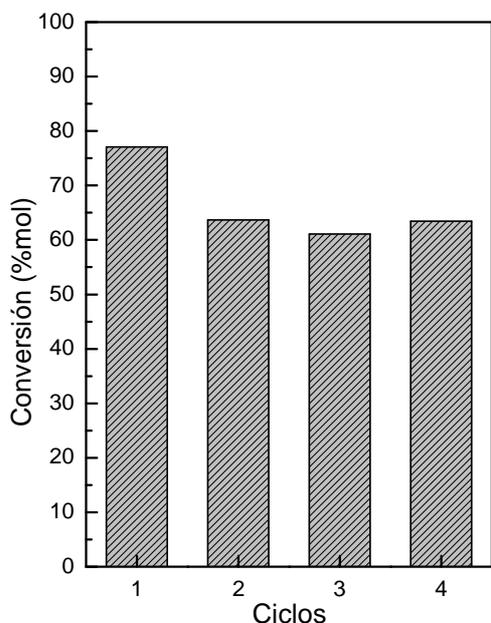
estructura tipo perovskita, a diferencia de los otros materiales, tal como se verificó mediante DRX.

Tabla 2. Resultado de actividad catalítica en la oxidación selectiva de DPS utilizando niobatos alcalinos ANbO_3 (A= Li, Na, K).

Catalizador	Conversión *	Selectividad *	
		Sulfóxido	Sulfona
KNbO_3	77	95	5
LiNbO_3	55	96	4
NaNbO_3	56	96	4

Condiciones: DPS (4,2mmol), 35% (p/v) H_2O_2 (3,9mmol) en acetonitrilo (4ml) durante 1h. Catalizador: 20mg. Temperatura: 60°C *% mol.

Debido a que una de las características más atractiva de la Catálisis Heterogénea es la posibilidad de recuperar y reutilizar el catalizador, se realizaron ensayos de reusos con el material que mejor actividad presentó, que corresponde la material KNbO_3 . Para llevar a cabo este procedimiento, luego de finalizada la reacción de oxidación, el catalizador se separó del medio mediante filtración, se secó 24 h a 60°C y se llevó a una mufla por 8h a 600°C para posteriormente ser utilizado en las mismas condiciones de reacción descritas previamente. Este procedimiento se realizó durante cuatro ciclos de reacción. Los resultados de conversión



(% mol) se presentan en la Figura 2.

Figura 2. Reusos de KNbO_3 .

En la Figura 2 se observa que posterior a la primera medida de actividad catalítica la conversión decrece ligeramente, sin embargo, luego del segundo ciclo de reuso, la actividad permanece prácticamente constante. Esto nos permite evidenciar la posibilidad de una pérdida de las especies potasio posterior a la primera evaluación catalítica. Este comportamiento es similar a lo reportado para otros catalizadores con especies activas de potasio [17].

4. Conclusiones

Se sintetizaron niobatos alcalinos obteniéndose las estructuras características de acuerdo al catión alcalino del material determinado mediante DRX y con áreas superficiales acordes a las reportadas en literatura para este tipo de materiales.

Los materiales preparados y caracterizados fueron evaluados como catalizadores en un sistema batch de oxidación de dipropilsulfuro empleando peróxido de hidrógeno acuoso como agente oxidante. De la evaluación del efecto del metal alcalino, se encontró que el potasio fue el que mejores resultados presentó para la reacción bajo estudio. También se evaluó el reuso de este material, encontrándose que puede ser utilizado en al menos cuatro ciclos de reacción sin que haya pérdida significativa de la actividad.

5. Referencias

1. K. Lai, S. Lam, K. Chu, B. Wong, W. Hui, W. Hu, G. Lau, W. Wong, M. Yuen, A. Chan, C. Lai, J. Wong, *The New England Journal of Medicine* 346 (2002) 2033-2038.
2. B. Kotelanski, R. Grozmann, J. Cohn, *Journal of Clinical Pharmacology and Therapeutics* 14 (1973) 427-433.
3. W. Parsons, V. Ramkumar, G. Stiles, *American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics* (1988) 761-768.
4. V. Palermo, *Tesis doctoral*, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 2012.
5. C. Pérez-Giraldo, G. Cruz-Villalón, R. Sánchez-Silos, R. Martínez-Rubio, M. Blanco, A. Gómez-García, *Journal of Applied Microbiology* 95 (2003) 709-711.
6. V. Palermo, G.P. Romanelli, P.G. Vázquez, *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements* 184 (2009) 3258-3268.

7. O. Taran, S. Yashnik, A. Ayusheev, A. Piskun, R. Prihod'ko, Z. Ismagilov, V. Goncharuk, V. Parmon, *Applied Catalysis B* 140–141 (2013) 506–515.
8. S.M. Islam, A. Roy, P. Mondal, K. Tuhina, M. Mobarak, J. Mondal, *Tetrahedron Letters* 53 (2012) 127–131.
9. N. Inchaurreondo, J. Cechini, J. Font, P. Haure, *Applied Catalysis B* 111–112 (2012) 641–648.
10. Q. Ding, Y. Yuan, X. Xiong, R. Li, H. Huang, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, S. Yang, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 18846–18848.
11. G. Pecchi, B. Cabrera, E. Delgado, A. Gordon, R. Jimenez, *Journal of Alloys and Compounds* 551 (2013) 255–261.
12. L.H. Wang, D.R. Yuan, X.L. Duan, X.Q. Wang, F.P. Yu, *Crystal Research And Technology* 42 (2007) 321–324.
13. Y. Wang, J. Zhu, L. Zhang, X. Yang, L. Lu, X. Wang, *Materials Letters* 60 (2006) 1767–1770.
14. S. Yao, F. Zheng, H. Liu, J. Wang, H. Zhang, T. Yan, J. Wu, Z. Xia, X. Qin, *Crystal Research And Technology* 44 (2009) 1235–1240.
15. N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Journal of Catalysis* 229 (2005) 459–469.
16. N. Russo, S. Furfori, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, *Applied Catalysis B* 83 (2008) 85–95.
17. Vishal Mutreja, Satnam Singh, Amjad Ali, *Renewable Energy* 62 (2014) 226–233