

Isomerización de eugenol sobre hidróxidos dobles laminares

Mónica Crivello^{a*}, Silvia Mendieta^a, Nancy Bálsamo^a, Eliana Vaschetto^a, Eduardo Herrero^a, Ana I. Saugar^b, Enrique Sastre^b

^aCentro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ) UTN-CONICET, Córdoba, Argentina, CP 5016

^bInstituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Madrid, España, ES28049

Email: mcrivello@scdt.frc.utn.edu.ar, smendieta@scdt.frc.utn.edu.ar,
nbalsamo@quimica.frc.utn.edu.ar, elivaschetto@hotmail.com, eherrero@scdt.frc.utn.edu.ar, ana.saugar@icp.csic.es,
esastre@icp.csic.es

Resumen

La reacción de eugenol para obtener isoeugenol fue realizada sobre catalizadores tipo hidróxidos dobles laminares (HDL) de Mg-Al a los que se les incorporó La, Ba, Ce o Li. Dichos materiales tienen como fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH_2)]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/n} \cdot mH_2O$ con carbonato en el espacio interlaminar, los mismos fueron sintetizados por coprecipitación. La relación teórica de cationes $Mg^{2+}+M^{x+}/Al^{3+}+M^{3+}$ fue de 3/1. En las muestras con La y Ba, por difracción de rayos X, se detectó $M(OH)_x$ y en las mismas se determinó por termogravimetría, mayor estabilidad térmica. El material con Ba como tercer catión incorporado, presentó una conversión de 80,1 % y una relación cis:trans de 13:87.

Palabras clave: hidróxidos dobles laminares; isomerización; sitios básicos de Brønsted

1. Introducción

La reacción de eugenol a isoeugenol es una importante reacción de isomerización donde los productos encuentran aplicación en la industria farmacéutica y en el campo de las fragancias (1,2). Dicha reacción, generalmente se lleva a cabo en medio homogéneo utilizando KOH o NaOH en

solución alcohólica y a altas temperaturas. Entre los inconvenientes que se presentan al utilizar este método de síntesis se podrían mencionar la dificultosa separación del catalizador de los productos de reacción, el uso de disolvente, el tiempo de reacción más largo y baja conversión (3). Buscando desarrollar procesos catalíticos más amigables con el medio ambiente D. Kishore y col. (4) utilizaron catálisis heterogénea empleando compuestos ternarios tipo hidrotalcitas de Ni-Mg-Al logrando altas conversiones de eugenol; S. Sharma y col (2) informaron la isomerización del doble enlace de diferentes reactivos, sobre compuestos tipo hidrotalcitas de Mg-Al con Ru incorporado en su estructura o impregnado, con excelentes conversiones en el primer caso y menores en el segundo.

Los compuestos tipo hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares (HDL) pueden ser representados por la fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH_2)]^{x+}(CO_3^{2-})_{x/n} \cdot mH_2O$; donde M(II) es un catión divalente como Mg, Zn, Cu, Co, Ba, etc. y M(III) es el catión trivalente como Al, Fe, Cr, La, etc., también se pueden utilizar cationes monovalentes. Dichos compuestos presentan propiedades básicas, las mismas dependen del tipo de catión, como así también de la relación catiónica utilizada (5). Pueden sintetizarse compuestos binarios y ternarios combinando cationes mono-divalentes con los trivalentes. Dichos materiales por descomposición térmica forman óxidos mixtos que presentan características básicas apropiadas para diferentes reacciones orgánicas de interés.

En el presente trabajo se informa la incorporación de La, Ba, Ce o Li en HDL para ser utilizados en la reacción de isomerización de eugenol.

2. Sección experimental

2.1 Síntesis de los materiales

Los materiales fueron sintetizados por coprecipitación con una relación catiónica ($Mg^{2+} + M^{x+} / Al^{3+} + M^{3+}$) de 3:1 (6). En todos los casos se prepararon tres soluciones (A, B y C), la solución A es una disolución 0,7M de nitratos de los cationes utilizados ($M^{2+} = Mg$ y Ba ; $M^+ = Li$; $M^{3+} = Al, Ce$ y La), la solución B contiene 0,085M de Na_2CO_3 . Bajo vigorosa agitación ambas soluciones son adicionadas a velocidad constante de 60 mL/h sobre 50 mL de agua destilada, se utilizó una disolución 2M de NaOH (C) para mantener el pH constante en $10 \pm 0,2$. Una vez finalizado el goteo se dejó envejecer durante 12 h, para luego lavarla con agua destilada hasta pH 7 y secarla a 90 °C

durante 18 h. Los materiales fueron denominados HDL (M) donde M representa el tercer metal incorporado.

2.2 Caracterización de las muestras

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro XD-D1 Shimadzu, provisto de un contador de centelleo con radiación Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La asignación de los picos se llevó a cabo utilizando la base de datos PCPDFWIN-98. El análisis termogravimétrico (TG-DTG) se realizó en una termobalanza Perkin Elmer TA7, en flujo de aire, desde 30 hasta 800 °C y a una velocidad de calentamiento de 20°/min. Para analizar la incorporación del tercer metal se realizaron análisis de ICP, en un equipo Perkin Elmer Optima 3300 DV.

2.3 Reacción de isomerización y análisis de productos

La reacción se realizó en un reactor batch (50 mL) sumergido en un baño termostatizado a 160 °C. Se utilizó como disolvente N,N-dimetilformamida (DMF) y una relación en peso sustrato/catalizador de 2 (1). Se tomaron muestras cada hora durante 6 horas y se analizaron en un cromatógrafo Varian 430GC equipado con un detector FID y una columna capilar Teknokroma SupraWax-280 de 60 m de longitud, 0,32 mm de diámetro externo y 0,5 μm de espesor de fase.

3. Resultados y discusión

Por DRX en todos los casos se observó buena cristalinidad, detectándose las reflexiones características de la fase hidrotalcita (Figura 1), conjuntamente con la co-cristalización de otras fases en las muestras que contienen La, Ba y Ce, posiblemente debido a la diferencia de los radios iónicos. Particularmente en las muestras con La y Ba se detectó la presencia de M(OH) $_x$. El parámetro de red "a", calculado desde la reflexión del plano (110), varía de acuerdo al radio iónico de los iones metálicos incorporados (Tabla 1).

En la Figura 2 se muestran los TG-DTG de las muestras sintetizadas, este tipo de compuestos presentan pérdidas de peso, fundamentalmente, en dos zonas entre 100-230 °C y entre 200-450°C, dependiendo del ión metálico incorporado. Se observa una tercera pérdida, a temperaturas superiores a los 450°C que se debe a la formación de óxidos más estables.

La primera transformación corresponde a la remoción de agua, mientras que la segunda es debido a la deshidroxilación y la pérdida de carbonatos desde el espacio interlaminar, lo que indica la ruptura de la estructura laminar (7).

Todas las muestras presentaron alta estabilidad térmica, lo que indica el mantenimiento de la estructura de hidróxido laminar y por ende los sitios básicos de Brönsted necesarios para esta reacción; presentándose en los HDL con Ba y La las mayores temperaturas de deshidroxilación, 392 y 367°C respectivamente.

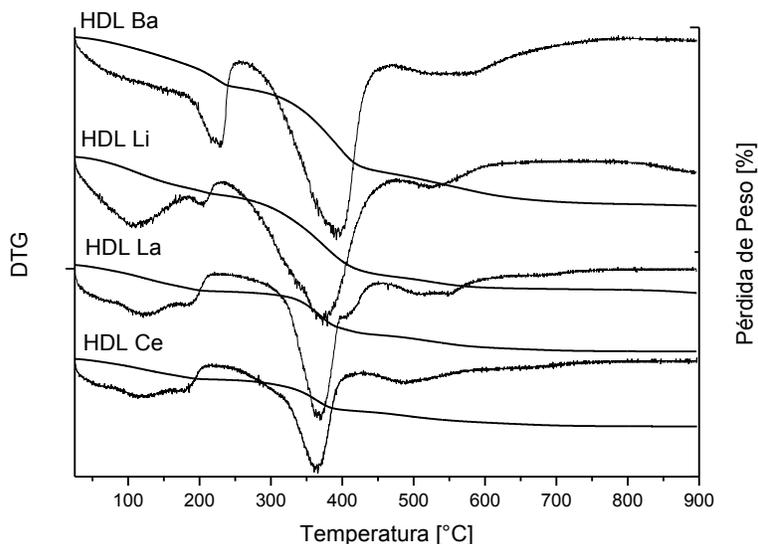


Figura 2. TG-DTG de los materiales sintetizados

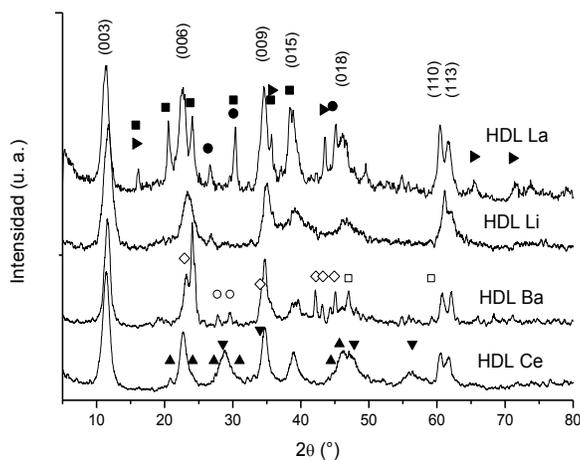


Figura 1. DRX de los HDL ternarios. (▶) $\text{La}(\text{OH})_3$, (■) $\text{La}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, (●) La_2CO_5 , (○) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, (◊) $\text{Ba}(\text{CO}_3)_2$, (□) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, (▼) CeO_2 , (▲) CeCO_3OH .

Tabla 1. Parámetros de celda y actividad catalítica.

Muestra	$Mg^{2+}+M^{x+}/Al^{3+}+M^{3+}$ síntesis	$Mg^{2+}+M^{x+}/Al^{3+}+M^{3+}$ síntesis	Parámetro de celda “a” (Å)	Conv. (6h)	% distribución de productos	
					Cis	Trans
HDL Li	3	2,64	1,51	19,2	18,6	81,4
HDL Ba	3	3,80	1,52	80,1	12,6	87,4
HDL Ce	3	3,18	1,53	66,1	18,7	81,3
HDL La	3	4,46	1,53	73,7	17,2	82,8

Por ICP se determinaron las relaciones catiónicas (Tabla 1) como se puede apreciar en todos los casos la relación prácticamente se mantiene, siendo el lantano el que se incorporó en menor cantidad y el bario en mayor proporción. Cabe aclarar que dicho análisis no determina si el tercer catión se encuentra formando parte de la estructura laminar.

Los resultados obtenidos en la reacción de isomerización de eugenol sobre HDL son mostrados en la Tabla 1. En la reacción que se utilizó el HDL con Ba, se observó la mayor conversión (80,1%), con una relación cis:trans de 13:87. El material, sin el tercer metal incorporado, presentó una conversión del 10,0 % con una relación cis:trans de 25:75. Los materiales calcinados a 450°C, se mostraron inactivos en las mismas condiciones de reacción (datos no mostrados), indicando que la fase activa son los sitios de Brønsted que presentan los HDL, tal cual se presenta en bibliografía, (8) la reacción se inicia con la adsorción de la molécula de eugenol, a través del anillo bencénico sobre dichos sitios básicos.

4. Conclusiones

Fue posible incorporar diferentes cationes metálicos en hidróxidos dobles laminares de Mg-Al. Por DRX, en todos los casos, se detectaron las reflexiones típicas de estructuras laminares, conjuntamente con hidróxidos, en las muestras que contenían Ba y La incorporado. Dichos hidróxidos extra red, conjuntamente con la distorsión de la capa de hidróxido de los HDL,

producido por el tamaño del catión incorporado en la estructura, hace que los sitios básicos de Brönsted queden más expuestos y accesibles a la molécula de eugenol. Debido a esto las muestras conteniendo La y Ba incorporado, fueron las que mostraron mayores conversiones y selectividades.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen al Programa de Movilidad Docente del Ministerio de Educación de la República Argentina y al MINECO de España (Proyecto MAT2012-31127)

6. Referencias

1. C.M. Jinesh, Churchil A. Antonyraj, S. Kannan, *Catalysis Today* **141**, 176 (2009)
2. S. K. Sharma, P. A. Parikh, R. V. Jasra, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **317**, 27 (2010)
3. L. N. Thach, C.R. Strauss, *Journal of Chemistry* **38**, 76 (2000)
4. D. Kishore, S. Kannan, *Applied Catalysis A: General* **270**, 227 (2004)
5. F. Cavani, F Trifiro, A. Vaccari, *Catalysis Today* **11**, 173 (1991)
6. A. Heredia, M. Oliva, U. Agú, C. Zandalazini, S. Marchetti, E. Herrero, M. Crivello, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **342**, 38 (2013)
7. M. Crivello, C. Pérez, E. Herrero, G. Ghione, S. Casuscelli, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysis Today* **107–108**, 215 (2005)
8. C.M. Jinesh, C.A. Badari, F. Lóny, S. Kannan, *Catalysis Communications* **28**, 100 (2012)