
Oxidación de trans-2-hexen-1-ol empleando arcillas pilareadas.

Viola, Belén M.^{*1}, Sabre, Ema V.¹, Cánepa, Analía L.¹, Casuscelli, Sandra G.¹

⁽¹⁾Centro de Investigación y Tecnología Química (CITeQ) UTN-CONICET, Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Argentina.

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

Palabras Claves: oxidación selectiva, arcillas pilareadas, trans-2-hexen-1-ol.

Resumen

Se modificaron químicamente arcillas naturales con el fin de evaluarlas en la reacción de oxidación del alcohol trans-2-hexen-1-ol con peróxido de hidrógeno en fase líquida. Por medio de un proceso de pilareado con titanio se obtuvo un sólido al cual se le agregó posteriormente vanadio mediante impregnación húmeda. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por DRX e isothermas de adsorción-desorción de N₂.

La reacción de oxidación fue llevada a cabo a 70 °C en un reactor batch. Los resultados mostraron que al modificar la arcilla con vanadio (V/Ti-PILC) la selectividad al 2,3-epoxihexanol se incrementó. Al variar la relación sustrato/oxidante empleando este material, se observó que con una relación molar alcohol/oxidante = 1:1 la selectividad al epóxido disminuyó favoreciéndose la formación del 2-hexenal.

Abstract

Natural clays were chemically modified in order to evaluate the oxidation reaction of alcohol trans-2-hexen-1-ol with hydrogen peroxide in liquid phase. By means of a pillared process with titanium a solid was obtained, which was then added with vanadium by wet impregnation. The materials were characterized by DRX and N₂ adsorption-desorption isotherms.

The oxidation reaction was carried out at 70 °C in a batch reactor. The results showed that when modifying the clay with vanadium (V/Ti-PILC) the selectivity to 2,3-epoxyhexanol was increased. When varying the substrate/oxidant ratio using this material, it was observed that with an alcohol/oxidant molar ratio = 1: 1, the selectivity to the epoxide decreased favoring the formation of 2-hexenal.



Experimental

Síntesis de catalizadores

Se utilizó una arcilla natural proveniente de la provincia de San Juan. La misma fue sometida a un proceso de intercambio iónico para intercambiar sus cationes por Na^+ , denominándose Na-mont. El pilareado se realizó adicionando gota a gota a 0,5 L de una suspensión de 8 g/L de Na-mont, la solución pilareante. Esta solución se preparó con $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (Fluka) y HCl 6 M en una relación molar $\text{H}^+/\text{Ti} = 2$. La cantidad de solución pilareante agregada fue la necesaria para alcanzar una concentración final de 10 mmol de Ti/g de arcilla. Luego del agregado de esta solución la suspensión se agitó por 12 h y la fracción sólida se separó por centrifugación, se secó y calcinó a 450 °C durante 2 h, denominándose Ti-PILC. Posteriormente, por impregnación húmeda se incorporó el V en la Ti-PILC. Para ello, se agregó por goteo una solución acuosa con la cantidad necesaria de sulfato de vanadilo hidratado como fuente de metal (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.

Caracterización fisicoquímica

Todos los materiales fueron caracterizados mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando un difractómetro D8 Advance BRUKER con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) 2θ entre 2° y 70°.

Para determinar el área específica y el volumen de poros y microporos, se efectuaron isotermas de absorción y desorción de N_2 a -196°C en un equipo Gemini V2.00 Micromeritis.

Evaluación catalítica

Las reacciones de oxidación se realizaron en un reactor batch de vidrio de 10 mL de capacidad bajo agitación magnética vigorosa. Se empleó trans-2-hexen-1-ol (Sigma Aldrich 98%) como sustrato, peróxido de hidrógeno (30% p/p, Cicarelli) como oxidante y acetonitrilo (Sintorgan 99,5%) como solvente. A su vez, se trabajó con una relación molar solvente/sustrato igual a 10 y la cantidad de catalizador empleada fue 0,063g. El reactor fue sumergido en un baño termostatzado a 70 °C y permaneció conectado a un condensador a reflujo. A su vez, se mantuvo completamente sellado mediante un septum, evitándose así, la evaporación de su contenido. Mediante una boca lateral, se extrajeron muestras sin apertura del reactor a distintos tiempos de reacción. Se consideró como tiempo cero a la muestra extraída previa a la adición del catalizador al medio de reacción. Cada muestra, previamente filtrada, fue analizada mediante cromatografía gaseosa empleando un cromatógrafo AGILENT 7820 A equipado con una columna HP-1 (30 m de longitud y 0,53 mm de diámetro) y un detector FID. El porcentaje de cada componente en las muestras de reacción fue calculado usando el método de normalización de área empleando factores de respuesta. Además las muestras fueron analizadas por CG-masa en un cromatógrafo gaseoso con doble detector de masas (TRIPLE CUADRUPOLO) GC-MS/MS Thermo Scientific modelo TSQ 8000 EVO, equipado con inyector automático.

La conversión del alcohol, las selectividades y rendimientos para cada producto obtenido, fueron calculados mediante las ecuaciones 1, 2 y 3 respectivamente:

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{mmoles de productos oxidados}}{\text{mmoles iniciales de reactivo}} * 100 \quad (1)$$

$$\text{Selectividad (\%)} = \frac{\text{mmol de producto deseado}}{\text{mmol de productos totales}} * 100 \quad (2)$$



$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{mmoles de producto}}{\text{mmoles de reactivos iniciales}} * 100 \quad (3)$$

Resultados

Caracterización fisicoquímica

En la Figura 1 se observa para los tres materiales preparados, el patrón de DRX a bajo ángulo, comprendido entre 0° y 25° . De acuerdo a los resultados obtenidos y el valor del ángulo θ donde se observan los picos característicos, pueden calcularse los espaciamientos basales de cada estructura analizada aplicando la Ley de Bragg (Ecuación 4):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4)$$

Donde n , es un número entero que indica el orden de reflexión, λ es la longitud de onda incidente $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418\text{\AA}$), θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra y d_{hkl} el espaciamiento entre dos capas próximas de la arcilla.

Como se puede visualizar en la Tabla 1, al incorporarse el titanio en la matriz arcillosa, se produce un incremento en el espaciamiento basal. Esto se debe a que las especies policatiónicas incorporadas en la estructura expanden las capas de las arcillas. Sin embargo, al añadir el vanadio se observa una leve disminución de dicho espaciamiento, debido posiblemente al desorden en la estructura de la arcilla generado al momento de la incorporación de dicho metal en el soporte pilareado (Ti-PILC) [7, 9].

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción para alto ángulo (entre 24° y 70°) donde puede apreciarse que todas las arcillas estudiadas presentan un pico en $26,7^\circ$ que se atribuye al SiO_2 (cuarzo). La intensidad de este pico disminuye notablemente cuando nuevos metales se añaden a la estructura de Na-mont [10]. Sin embargo, un nuevo pico aparece en las arcillas que fueron pilareadas ($2\theta \approx 25^\circ, 2$) el cual puede atribuirse al TiO_2 formado en su fase anatasa. Para el material que contiene vanadio, no se observan picos característicos a los óxidos de este metal, dando cuenta que éste se encuentra muy disperso en el material o de manera amorfa [11].

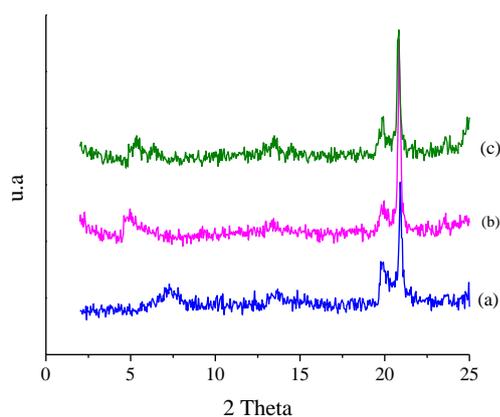


Figura 1. Espectros de DRX a bajo ángulo: (a) Na-mont, (b) Ti-PILC, (c) V/Ti-PILC (0,5%).

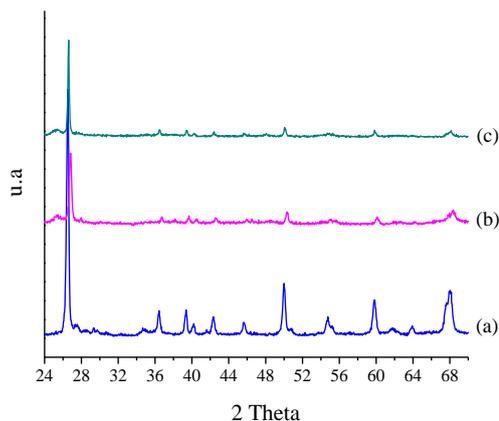


Figura 2. Espectros de DRX a alto ángulo: (a) Na-mont., (b) Ti-PILC, (c) V/Ti-PILC (0,5%).



Tabla 1: Propiedades texturales de los catalizadores preparados.

Catalizador	d_{001} (Å)	A_{BET}^a (m ² /g)	V_{tp}^b (cm ³ /g)	V_{mp}^c (cm ³ /g)
Na-mont	12,27	31	0,055	0,004
Ti-PILC	17,00	105	0,131	0,003
V/Ti-PILC(0,5%)	16,00	78	0,137	0,001

^aÁrea específica calculada por las isotermas de adsorción de nitrógeno utilizando la ecuación de BET.

^bVolumen total de poros calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

^cVolumen de microporos calculado a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

En la Tabla 1, junto a los espaciamentos basales calculados, se presentan los resultados obtenidos a partir de las isotermas de absorción-desorción de N₂. Tanto la superficie específica como la porosidad de Ti-PILC son superiores a las del material de partida (Na-mont). Este hecho refleja la formación de los pilares que expanden las capas de las arcillas. Luego, para V/Ti-PILC (0,5%) se observa que tanto el área específica como el volumen de microporos disminuyen respecto a Ti-PILC, lo que podría relacionarse con el bloqueo de los poros pequeños por las especies de V depositadas.

Evaluación catalítica

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la actividad catalítica obtenidos a las 5 horas de reacción, utilizando una relación molar de sustrato/oxidante igual a 2.

Tabla 2: Oxidación catalítica de trans-2-hexen-1-ol a 5h de reacción.

Catalizador	Conversión de trans-2-hexen-1-ol (%)	Selectividad (%)		Rendimiento (%)	
		Epóxido	Aldehído	Epóxido	Aldehído
Na-mont	4,22	9,33	90,67	0,39	3,83
Ti-PILC	17,51	27,77	72,23	4,86	12,65
V/Ti-PILC (0,5%)	21,17	40,58	59,42	8,59	12,58

Como puede observarse, con la arcilla Na-mont se obtuvo una conversión de trans-2-hexen-1-ol de solo 4,22%, la cual se incrementó significativamente al emplear Ti-PILC y V/Ti-PILC (0,5%) lo que da cuenta que la incorporación de los metales de transición tiene efecto en la actividad (Figura 3). En cuanto a los productos de oxidación, se identificaron el 2,3-epoxihexanol y el 2-hexenal estando bajo estudio el mecanismo de formación de los mismos.

Los resultados muestran que al incorporar vanadio en el material, la selectividad al epóxido incrementa aunque estos materiales son más selectivos a la formación del aldehído, con un rendimiento superior al 12% para las dos arcillas pilareadas.

Dado que con V/Ti-PILC (0,5%) se obtuvo la mejor performance catalítica, se evaluó dicho catalizador modificando la relación molar sustrato/oxidante. Los resultados obtenidos para las 5 horas de reacción se muestran en la Tabla 3 y Figura 4, donde se observa que al aumentar la concentración de oxidante en el medio de reacción, se incrementa la conversión del alcohol y la selectividad al aldehído alcanzando un rendimiento de aproximadamente el 19% empleando una relación molar 1/1.

Tabla 3: Oxidación catalítica con V/Ti-PILC (0,5%) para distintas relaciones molares de sustrato/oxidante a 5h de reacción.

Relación molar ^a	Conversión de trans-2-hexen-1-ol (%)	Selectividad (%)		Rendimiento (%)	
		Epóxido	Aldehído	Epóxido	Aldehído
4/1	13,18	40,86	59,14	5,39	7,79
2/1	21,17	40,58	59,42	8,59	12,57
1/1	28,47	33,97	66,03	9,67	18,80

^aRelación molar: mmoles de sustrato/mmoles de oxidante.

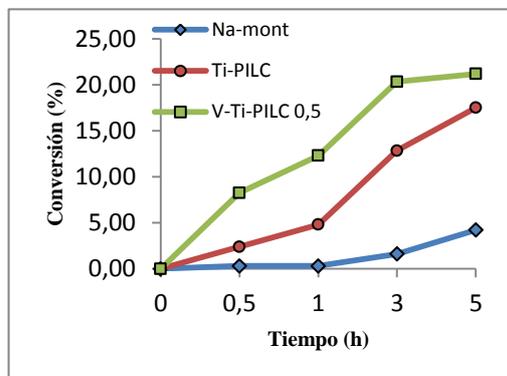


Figura 3. Conversión del sustrato en función del tiempo.

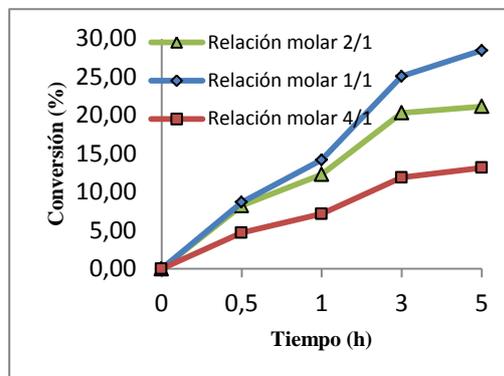


Figura 4. Conversión del sustrato en función del tiempo.

Conclusiones

Se logró caracterizar y pillear una arcilla sódica con titanio y vanadio. La actividad catalítica de las arcillas fue evaluada en la oxidación del trans-2-hexen-1-ol con H_2O_2 . Empleando la arcilla V/Ti-PILC (0,5%) se obtuvo una buena conversión del alcohol con una elevada selectividad al 2,3-epoxihexanol. Sin embargo, el 2-hexenal fue el producto mayoritario obtenido. Finalmente empleando una relación molar 1:1 de sustrato/oxidante se incrementó la conversión del alcohol favoreciéndose la formación del aldehído con un rendimiento del 19%.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la UTN-FRC y CONICET por el financiamiento brindado. Se agradece a los becarios Joaquín Velasco y Gastón Pero por su ayuda en el desarrollo experimental.

Referencias

- [1] Watkins P., Wijesundera C., Talanta 70 (2006) 595-601.
- [2] Lutz J. T. Jr., Kirk-Othmer, M. Grayson, D. Eckroth, G. J. Bushey, C. I. Eastman, A. Klingsberg, L. Spiro (Eds.), Encyclopedia of Chemical Technology, third ed., vol. 9, Wiley, New York, (1980) 251-266.
- [3] G. Sienel, Rieth, Rowbottom en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Epoxides, John Wiley&Sons, (2008).
- [4] Fiorella Neri, Marta Mari, Anna Maria Menniti, Stefano Brigati, Paolo Bertolini; Postharvest Biol. Technol. 41 (2006) 101-108.
- [5] Weibin Ma, Luling Zhao, Yanli Xie; Ind. Crop. Prod. 107 (2017) 206-210.
- [6] A. Wróblewska, J. Wajzberg, A. Fajdek, E. Milchert; J. Hazard. Mater. 163 (2009) 1303-1309.
- [7] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel; Appl. Clay Sci. 48 (2010) 171-178.
- [8] R. S. Varma, Tetrahedron 58 (2002) 1235-1255.
- [9] J. Arfaoui, L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, G. Delahay; Catal. Today 142 (2009) 234-238.
- [10] J. Chen, X. Liu, G. Li, X. Nie, T. An, S. Zhang, H. Zhao; Catal. Today 164 (2011) 364-369.
- [11] S. Zang, G. Zhang, W. Qiu, L. Song, R. Zhang, H. He; Chinese J. Catal. 37 (2016) 888-897.