

17° CBCat | VII MercoCat
Gramado 18 - 19 set 2013

17° Congresso Brasileiro de Catálise VII Congresso de Catálise do Mercosul

Gramado | 15 a 19 de setembro 2013



Funcionalización de α -pineno con catalizadores mesoporosos modificados con Cobre y un oxidante verde. Optimización de las condiciones de reacción.

Analía L. Cánepa^{1,2}, Griselda A. Eimer^{1,2}, Sandra G. Casuscelli^{1,2}.

¹ Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ), Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Córdoba, (5016), Córdoba-Argentina.

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Resumen-Abstract

RESUMEN – En este trabajo se presenta la funcionalización oxidativa de α -pineno empleando como catalizador heterogéneo materiales mesoporosos modificados con Cu y como oxidante peróxido de hidrógeno. Se logró optimizar las condiciones de reacción realizando un agregado extra de H_2O_2 a 0,5 h de reacción, alcanzando la conversión de α -pineno un valor cercano al 23% mol y siendo la verbenona el producto mayoritario. Además, se estudió la estabilidad del material al lixiviado de las especies activas y la posibilidad de reutilizar el catalizador. Los resultados confirmaron que las especies de Cu no lixivian bajo las condiciones estudiadas. Así, el catalizador heterogéneo estudiado puede ser recuperado y reutilizado sin pérdidas de actividad y selectividad.

Palabras clave: oxidación de α -pineno, H_2O_2 , materiales mesoporosos, cobre.

ABSTRACT – In this work we report the α -pinene oxidative functionalization using mesoporous materials as a heterogeneous catalyst modified with Cu and hydrogen peroxide as oxidant. The reaction conditions were optimized by performing an addition of hydrogen peroxide at 0.5 h of reaction. Thus, the α -pinene conversion was closed to 23% being verbenone the major product. Moreover, the stability of the catalyst to the leaching of the active species and the possibility of recycling were checked. The results confirm that the Cu species are not leached during the reaction. Thus heterogeneous catalyst can be recovered and reused many times without loss in catalytic activity and selectivity.

Keywords: α -pinene oxidation, H_2O_2 , mesoporous materials, copper.

Introducción

Un número elevado de procesos para la obtención de productos de química fina involucran reacciones orgánicas en fase líquida (1), utilizando como catalizadores ácidos y sales de ácidos en medio homogéneo (2). Estos procesos utilizan todavía cantidades estequiométricas de metales de transición (permanganato de potasio, ácido dicrómico, etc), generando una importante cantidad de subproductos con los consiguientes problemas operativos de separación del producto de interés (3). Esta situación generó que a nivel mundial se reconozca la necesidad de implementar tecnologías de producción más amigables con el medio ambiente, que tiendan a disminuir el Factor E (kg subproductos/kg producto) y aumentar la eficiencia atómica. En la actualidad, la creciente preocupación pública por el cuidado del medio ambiente, apoyada por la actividad reguladora gubernamental ha acelerado la tendencia a utilizar tecnologías sustentables impulsando el desarrollo de la

química verde. De esta manera la química verde aparece como el enfoque práctico para lograr tecnologías limpias y un desarrollo sostenible, ofreciendo como herramienta la catálisis, minimizando así el número de etapas del proceso y permitiendo emplear condiciones más suaves de reacción (4, 5). En particular el empleo de catalizadores sólidos presenta ventajas desde el punto de vista económico, ya que permite separar el catalizador por simple filtración y reutilizarlo con la conveniente regeneración, y desde el punto de vista ambiental permite minimizar los vertidos contaminantes. Así, la incorporación de metales de transición como sitios activos en las redes de materiales mesoporosos MCM-41, MCM-48, HMS, MSU y SBA-15 son catalizadores muy prometedores para reacciones de oxidación en fase líquida (6, 7). Desde el descubrimiento de la familia de tamices moleculares mesoporosos M41S (8), un gran número de investigaciones se han dedicado a su estudio. Dentro de esta familia, los materiales nanoestructurados MCM-41, se caracterizan por

presentar alta área superficial específica (1000 m²/g), tamaño uniforme de poros como así también gran volumen de los mismos, recibiendo especial atención en la ciencia de materiales y como catalizadores en reacciones de oxidación que implican moléculas voluminosas (9, 10).

En particular la funcionalización de olefinas es una reacción de gran importancia, tanto para síntesis orgánica, como para la producción industrial de químicos finos ya que puede obtenerse la oxidación del enlace C=C como la oxidación del enlace C-H de la posición alílica. Dentro de la familia de las olefinas, se destacan los terpenos por ser hidrocarburos de origen vegetal que pueden ser transformados en valiosos compuestos comercialmente importantes para la producción industrial de fragancias, perfumes, fármacos e intermediarios de síntesis. El α y β -pineno son los principales componentes de la madera de una extensa variedad de pinos (11), también pueden ser obtenidos como subproductos de la industria del papel. Además, el α -pineno es el principal componente de la aceite de trementina, tiene bajo costo y es un material renovable, lo que lo convierte en un sustrato muy atractivo para la producción de una amplia variedad de químicos finos, tales como fragancias, medicamentos y agroquímicos (12, 13). Entre los principales productos de la reacción de oxidación de α -pineno se destacan: aldehído canfolénico, verbenol y verbenona (Esquema 1). El aldehído canfolénico se obtiene por un reordenamiento del óxido de α -pineno, en tanto el verbenol y la verbenona son generados por la oxidación del enlace C-H alílico de α -pineno (9). Además, la verbenona reviste gran interés ya que es utilizada en la síntesis de Taxol, empleado en tratamientos terapéuticos. Se utiliza también, al igual que el verbenol, como intermediario en la fabricación de pesticidas y en la industria de los saborizantes (14, 15).

Por otro lado, en estos procesos de funcionalización oxidativa es importante para la selección del oxidante tener en cuenta la naturaleza del subproducto que genera y el porcentaje de oxígeno activo, además de su costo y de la facilidad en la manipulación (16). El primero es importante por consideraciones medioambientales, mientras que el segundo influye directamente en la productividad (kilogramo de producto por unidad de volumen de reactor por unidad de tiempo). Así, el peróxido de hidrógeno es la mejor elección ya que es líquido, presenta un alto contenido de oxígeno

activo (47%) y genera agua como único subproducto. Por lo tanto, es particularmente útil para la síntesis de químicos finos de alto valor agregado como productos farmacéuticos, agroquímicos y electrónicos, los cuales requieren de alta pureza química (17). En este sentido la oxidación en fase líquida con peróxido de hidrógeno como un oxidante “verde” y utilizando tamices moleculares modificados con metales de transición es un proceso interesante que está continuamente en estudio (18, 19).

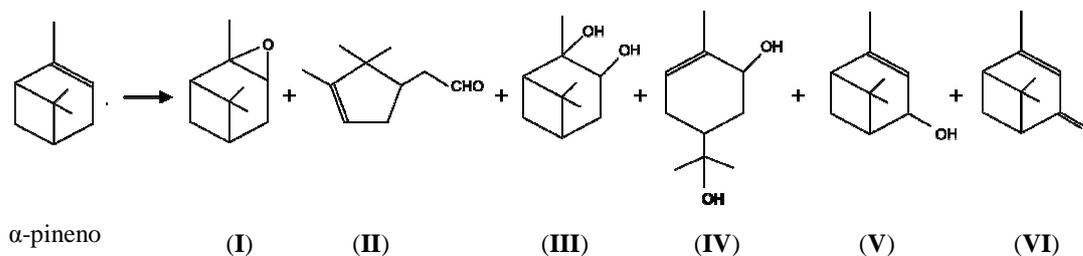
En este contexto se plantea estudiar la oxidación de α -pineno con un oxidante verde, como el H₂O₂, y catalizadores heterogéneos modificados con Cu con el objetivo de desarrollar una metodología para la obtención de productos de interés con menor impacto ambiental, evitando la generación de compuestos indeseables. Se estudió la influencia de la relación sustrato/oxidante en la conversión de α -pineno y la selectividad a los productos de interés. Además se evaluó la heterogeneidad de la reacción y la posibilidad de reutilizar el catalizador.

Experimental

Síntesis de los catalizadores.

La matriz mesoporosa de silicio (Si-M) fue sintetizada usando bromuro de cetiltrimetil amonio (CTABr, Aldrich) como agente director de estructura y tetraetoxisilano (TEOS, Fluka $\geq 98\%$) como fuente de Si. En un procedimiento de síntesis típica se agitaron durante 3 h, TEOS, una solución de CTABr en etanol y una solución acuosa de hidróxido de tetraetil amonio (TEAOH, Sigma-Aldrich). Finalmente, se agregó a la mezcla el remanente de TEAOH y el H₂O gota a gota y se calentó a 80°C durante 30 minutos para remover el etanol usado en la solución y producido en la hidrólisis del TEOS. La composición molar del gel inicial fue: TEAOH/Si = 0,3; CTABr/Si = 0,3; H₂O/Si = 60. Para obtener los tamices moleculares modificados con Cu, la matriz Si-M fue agitada vigorosamente con una solución acuosa de la fuente del metal (Cu(NO₃),3H₂O (Anedra) a temperatura ambiente durante 1h, de acuerdo al procedimiento descrito por nosotros (20).

En un trabajo previo se estudió la influencia del contenido de cobre en la actividad y selectividad a los productos, empleando ciclohexeno como molécula prueba (20). De acuerdo a los resultados obtenidos, se seleccionó el material



Esquema 1. Productos de oxidación de α -pineno. Epoxidación: epóxido de α -pineno (I), aldehído canfolénico (II), 1,2 pinanodiol (III), transverberol (IV). Oxidación alílica: verbenol (V), verbenona (VI).

con un contenido de 6,9% (Cu-M(6,9)) para ser estudiado en la reacción de funcionalización de α -pineno. La caracterización fisicoquímica de los materiales empleados en este trabajo fue previamente reportada (20). Por otro lado, la estabilidad y la posibilidad de reutilizar el catalizador fue evaluado por Espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (VISTA-MPX CCD Simultaneous ICP-OES - VARIAN).

Reacciones de oxidación de α -pineno.

Las reacciones de α -pineno se llevaron a cabo en un reactor de vidrio pirex tipo bach colocando: sustrato (8,55 mmol), H_2O_2 35% p/p (2,10 mmol), relación molar sustrato/oxidante: 4/1, como solvente acetonitrilo 99,5% (105,66 mmol) y Cu-M (63 mg). El reactor, equipado con un agitador magnético y un condensador a reflujo fue sumergido en un baño termostático a 70 °C. Se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción a través de una boca lateral, sin apertura del reactor. Las muestras se analizaron por cromatografía gaseosa utilizando un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 Serie II con Columna Capilar (cross-linked methyl-silicone gum) y detector FID. Los productos de reacción se identificaron por GC-Masa Shimadzu-QP 5050 A, provisto de una columna capilar HP-5. El porcentaje de cada componente en la mezcla de reacción fue calculado por el método de normalización de las áreas empleando el factor de respuesta de cada componente.

La conversión de la olefina se calculó como la relación entre los moles de productos oxidados y los moles iniciales. En tanto, la selectividad a los productos de oxidación fue obtenida como (mmol producto / mmol productos totales) x 100. Finalmente, la eficiencia del H_2O_2 fue calculada como: (moles de α -pineno convertidos/moles de H_2O_2 convertidos) x 100.

Se llevaron a cabo una serie de experimentos modificando la relación molar de α -pineno/oxidante 4/1, 2/1 y 4/1 con un agregado adicional de H_2O_2 a la media hora de reacción. Dicho agregado fue realizado sin apertura del reactor y la cantidad agregada de H_2O_2 fue la requerida para restablecer la relación molar de partida 4/1. La conversión total de peróxido fue medido por titulación iodométrica.

Finalmente para evaluar la posibilidad de reutilizar el catalizador se realizaron ciclos catalíticos de 5 horas de reacción con el material Cu-M(6,9). Una vez finalizada la reacción, el catalizador fue separado de la mezcla de reacción, lavado con acetonitrilo y calcinado en aire a 500°C durante toda la noche para ser utilizado nuevamente con mezcla reaccionante fresca.

La incertidumbre relativa de las medidas fue evaluada con determinaciones repetidas. El porcentaje de incertidumbre relativa (CV (%)) de los resultados fue calculado como la relación entre la incertidumbre absoluta y el promedio de las medidas correspondientes.

Resultados y Discusión

Se estudió la influencia de la relación molar de α -pineno/ H_2O_2 en la reacción de oxidación a 70°C sobre Cu-M(6,9), manteniendo constante el resto de los parámetros. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. Para fines comparativos, se llevaron a cabo algunas experiencias: sin catalizador y sobre la matriz mesoporosa pura (Si-M). La reacción no tuvo lugar sin catalizador y la conversión de pineno con Si-M fue muy baja (~1 mol %), siendo el verbenol (V) y la verbenona (VI) los principales productos. Como puede observarse, cuando la relación molar α -pineno/peróxido fue modificada de 4/1 a 2/1, la conversión de α -pineno alcanzó un valor cercano al 20 % mol y la eficiencia del H_2O_2 fue próxima al 43 % mol a las 5 h de reacción. A pesar que la conversión de α -pineno incrementó debido al aumento en la concentración de H_2O_2 , la eficiencia de peróxido se vio disminuida de 55% a 43% debido posiblemente a la mayor descomposición del H_2O_2 . Así, buscando mejorar tanto la conversión de α -pineno como la eficiencia de H_2O_2 , se consideró apropiado emplear una relación molar α -pineno/oxidante de 4/1 realizando un agregado de peróxido al medio de reacción a la 0,5 h, con el objetivo de restablecer la concentración inicial de H_2O_2 (reactivo limitante). Bajo estas condiciones, la conversión de α -pineno y la eficiencia de H_2O_2 incrementaron al 23 % mol y al 50 % mol respectivamente. Además, como se muestra en la Tabla 1, un incremento en la cantidad de peróxido de hidrógeno no impactó significativamente en la selectividad a

Tabla 1. Influencia de la relación molar α -pineno/ H_2O_2 en la reacción de oxidación

α -Pineno H_2O_2	Tiempo de reacción (h)	Conversión ^a (% mol)		Eficiencia de H_2O_2 ^a (% mol)	Selectividad ^b (% mol)		TON ^{a,e}
		α -pineno	H_2O_2		Epoxidación ^c	Alfílica ^d	
4/1	1	7,8	83,4	37,4	39,9	60,1	8,1
	5	13,8	97,2	55,1	33,9	66,1	14,4
2/1	1	9,8	96,2	20,4	40,2	59,8	12,2
	5	20,8	97,3	42,7	35,1	64,9	21,3
4/1 ^f	1	12,0	70,1	34,3	40,5	59,5	12,3
	5	22,7	91,6	49,6	34,7	65,3	23,2

^a CV < 7 %, ^b basado en el sustrato consumido CV < 5 %, ^c óxido de α -pineno (I) + aldehído canfolénico (II) + 1,2 pinanodiol (III) + trans-sobrerol (IV), ^d verbenol (V) + verbenona (VI), ^e TON = moles de α -pineno convertido/mol de cobre, ^f relación molar α -pineno / H_2O_2 = 4/1 con un agregado posterior de H_2O_2 a 0,5 h.

los productos alílicos, alcanzando para todos los casos valores cercanos al

65 % mol. De esta manera, se lograron optimizar las condiciones de reacción realizando un agregado extra de H_2O_2 a 0,5 h de reacción.

La influencia del tiempo de reacción sobre la selectividad a los productos de oxidación fue analizada en el rango entre 0 y 5 h (Figura 1). El estudio mostró que el principal producto obtenido fue la verbenona (VI), el cual alcanzó un

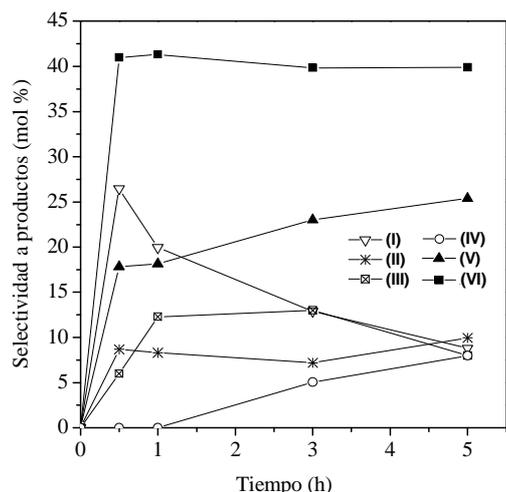


Figura 1. Selectividad a los productos de oxidación de α -pineno sobre Cu-M(6,9) con una dosis extra de H_2O_2 a la 0,5 h de reacción (CV<5%). Óxido de α -pineno (I), aldehído canfolénico (II), 1,2 pinanodiol (III), trans-sobrrol (IV), verbenol (V), verbenona (VI).

valor próximo al 40 % mol a 0,5 h de reacción y luego prácticamente no tuvo cambios, mientras que la selectividad a verbenol (V) incrementó ligeramente. Por otro lado, el óxido de α -pineno (I), alcanzó un valor máximo a la media hora de reacción y luego disminuyó debido a que el mismo puede reordenarse a aldehído canfolénico o formar los productos de hidrólisis y de apertura del anillo oxirano (III y IV). Es probable que la reacción secundaria de ruptura del anillo epóxido, ocurra en los sitios ácidos del catalizador (21). Además, el agua presente en el medio de reacción puede competir con los reactivos y ser adsorbida sobre los sitios de Lewis del catalizador, generando así sitios ácidos de Brønsted que favorecen a este tipo de reacciones (22-24).

Finalmente, en la Figura 2 se presenta el rendimiento al producto de interés, verbenona (VI), respecto a la conversión de α -pineno con las mejores condiciones antes descritas (α -pineno / H_2O_2 = 4/1 con un agregado posterior de H_2O_2). Como puede observarse, existe un comportamiento lineal entre el rendimiento a verbenona y la conversión de α -pineno. Así, para incrementar la conversión de α -pineno y consecuentemente el rendimiento al producto deseado, es

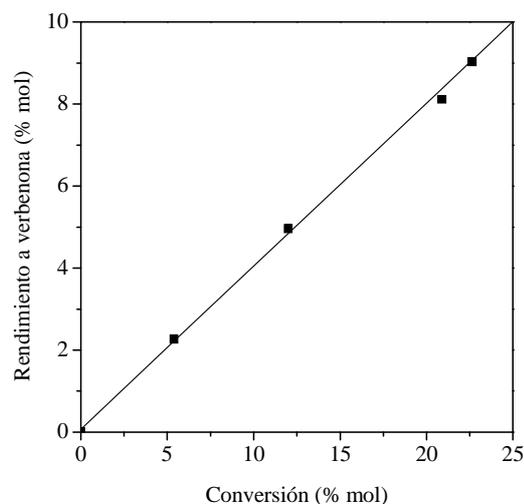


Figura 2. Rendimiento a Verbenona versus conversión de α -pineno con un agregado extra de H_2O_2 a 0,5 h de reacción sobre Cu-M(6,9). Condiciones de reacción: relación molar α -pineno/ H_2O_2 = 4/1, temperatura = 70 °C, catalizador = 9 mg/mL, tiempo de reacción 5 h.

necesario realizar un agregado extra de peróxido al medio de reacción.

Un aspecto importante a ser estudiado en los procesos de oxidación en fase líquida con catalizadores sólidos, es la estabilidad del catalizador al lixiviado de las especies activas, la heterogeneidad de la reacción y la posibilidad de reutilizar el catalizador. Así, a los fines de estudiar estos aspectos, se efectuaron ciclos catalíticos de 5 h de reacción cada uno con el material Cu-M(6,9) bajo las mejores condiciones encontradas (α -pineno/ H_2O_2 = 4/1 con un agregado extra de H_2O_2). En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos, observándose que tanto la conversión como la selectividad de la reacción catalítica no se vieron modificadas significativamente entre el primer y cuarto uso. Además, el contenido de Cu en el sólido, antes y después de la reacción, medido por ICP-OES, permaneció constante.

Teniendo en cuenta estos resultados, se concluye que bajo las condiciones de reacción estudiadas, no se produce lixiviado del metal, lo cual confirma que el material Cu-

Tabla 2. Reutilización del catalizador Cu-M(6,9) en la oxidación de α -pineno.

ciclo	Conversión ^a (% mol)		Eficiencia de H_2O_2 ^a (% mol)	Selectividad ^b (% mol)	
	α -Pi	H_2O_2		Epoxidación ^c	Alílica ^d
1	22,7	91,6	49,6	34,7	65,3
2	22,4	91,4	49,0	36,5	63,5
3	23,1	92,2	50,1	40,2	59,8
4	22,9	91,3	50,2	41,9	58,1

^a CV<7%, ^b Basado en el sustrato consumido, CV<5%, ^c óxido de α -pineno (I) + aldehído canfolénico (II) + 1,2 pinanodiol (III) + trans-sobrrol (IV), ^d verbenol (V) + verbenona (VI)

M(6,9) opera como catalizador heterogéneo y puede ser reciclado y reutilizado por al menos cuatro ciclos.

Conclusiones

El material Cu-M(6,9) se mostró activo en la oxidación de α -pineno con H_2O_2 como oxidante. Se lograron optimizar las condiciones de reacción trabajando con una relación molar sustrato/oxidante = 4/1 con un posterior agregado de peróxido al medio de reacción a la media hora de comenzada la misma. De esta manera se obtuvo una conversión de α -pineno cercana al 23 % mol con una eficiencia del H_2O_2 de 50% siendo la verbenona el producto mayoritario.

Por otro lado, al estudiar la estabilidad del material no se observaron pérdidas de actividad ni de selectividad durante cuatro ciclos catalíticos de 5 h cada uno. Además, el contenido de Cu en el sólido medido por ICP-OES antes y después de la reacción, permaneció constante. Así, bajo las condiciones de estudio, no se observó lixiviado de la especie activa confirmando que la reacción transcurre por un proceso ciertamente heterogéneo

Agradecimientos

Los autores agradecen a las Srtas. Laura Oviedo, Natalia Waisman y Magalí Ponte por su colaboración en el desarrollo experimental. A CONICET y UTN-FRC por el apoyo económico recibido.

Referencias

1. C. Chapuis; D. Jacoby, *Appl. Catal. A* **2001**, *221*, 93-117.
2. M. Caovilla, A. Caovilla, S.B.C. Pergher, M.C. Esmelindro, C. Fernandes, C. Dariva, K. Bernardo-Gusmao, E.G. Oestreicher, O.A.C. Antunes; *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 695-698
3. R.A. Sheldon; J. Dakka, *Catal. Today* **1994**, *19*, 215-246.
4. R. A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld; *Green Chemistry and Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**.
5. P.T. Anastas; L.G. Heine; T. C. Williamson in *Green Chemical Syntheses and Processes*, Ed.; American Chemical Society, Washington DC, **2000**.
6. T. Blasco; A. Corma; M.T. Navarro; J. Perez Pariente, *J. Catal.* **1995**, *156*, 65-74.
7. M. Morey; S. O'Brien; S. Schwarz; G. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 898-911.
8. J.S. Beck; J.C. Vartuli; W.J. Roth; M.E. Leonowicz, C. T.Kresge; K.D. Schmidt; C.T.W. Chu; D.H. Olson; E.W. Sheppard; S.B. McCullen; J.B. Higgins; J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
9. S. Casuscelli; G. Eimer; A. Cánepa; A. Heredia; C. Poncio; M. Crivello; C. Perez; A. Aguilar; E. Herrero; *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 678-683.
10. P. Oliveira, A. Machado, A.M. Ramos, I. Fonseca, F.M. Braz Fernandes, A.M. Botelho do Rego, J. Vital; *Microporous and Mesoporous Mater.* **2009**, *120*, 432-440.
11. M.J. Silva; P. Robles-Dutenhefner; L. Menini; E.V. Gusevskaya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *201*, 71-77.
12. W.F. Erman in *Chemistry of the Monoterpenes: An Encyclopedic Handbook*, Ed.; Dekker, New York, **1985**.
13. K. Bauer; D. Garbe; H. Surburg in *Common Fragrance and Flavor Materials*, Ed.; Wiley-VCH, New York, **1997**.
14. I.L. Simakova, V.A. Semikolenov, *Chemistry for Sustainable Development* **2003**, *11*, 271-275.
15. L.C. Passaro, F.X. Webster. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2004**, *52* (10), 2896-2899.
16. G.V. Smith; F. Notheisz in *Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry*, Ed.; Academic Press, Incorporated, Toronto, Canada, **1999**.
17. T. Punniyamurthy, L. Rout, *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252*, 134-154.
18. M. Ziolk, *Catal. Today* **2004**, *90*, 145-150.
19. I.W.C.E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 175-187.
20. C.M. Chanquía; A.L. Cánepa; J. Bazán-Aguirre; K. Sapag; E. Rodríguez-Castellón; P. Reyes; E.R. Herrero; S.G. Casuscelli; G.A. Eimer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *151*, 2-12.
21. Y. Kobayashi; S. Ishida; K. Ihara; Y. Yasuda; T. Morita; S. Yamada, *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 877-880.
22. G.A. Eimer; I. Díaz; E. Sastre; S.G. Casuscelli; M.E. Crivello; E.R. Herrero; J. Perez-Pariente, *Appl. Catal., A* **2008**, *343*, 77-86.
23. Y. Suh; N. Kim; W. Ahn; H. Ree, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 249-254.
24. W. Holderich; J. Roseler; G. Heitmann; A. Liebens, *Catal. Today* **1997**, *37*, 353-366.