

DESECHOS SÓLIDOS COMO SOPORTES ALTERNATIVOS PARA CATALIZADORES BASADOS EN HETEROPOLIÁCIDOS: APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE AMIDOALQUIL NAFTOLES

Juan Cruz Carrizo, Lilian Osiglio, Valeria Palermo

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), CCT-La Plata-CONICET, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257 (B1900AJK) La Plata.

vpalermo@quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN: En este trabajo se reporta la preparación y caracterización de catalizadores constituidos por el heteropoliácido $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (PMo11V), de estructura tipo Keggin, inmovilizado sobre diferentes residuos sólidos. Al emplear los desechos producidos por las industrias, se trata de revertir el daño que la deposición de éstos ocasiona en el medio ambiente. Particularmente, se utilizaron como soportes para inmovilizar al PMo11V y de esta manera emplearlo como catalizador heterogéneo en la preparación de amidoalquilnaftoles, mediante una síntesis multicomponente, y en ausencia de solvente, enmarcado el procedimiento dentro de los principios de la Química Verde.

PALABRAS CLAVE: Heteropoliácidos soportados, residuos sólidos, amidoalquil naftoles.

Los heteropoliácidos (HPAs) son conocidos desde hace casi 200 años, y han sido empleados principalmente en medicina y como catalizadores [1]. El $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (PMo11V) es un HPA de estructura primaria tipo Keggin empleado tanto como catalizador ácido y redox [2,3], que se obtiene de manera sencilla mediante síntesis hidrotérmica [4]. Una desventaja de este sólido es su elevada solubilidad en solventes polares, lo que dificulta su aislamiento y reutilización una vez finalizada la reacción. Por ello se busca inmovilizarlo sobre algún material insoluble para poder realizar las reacciones en fase heterogénea y de este modo facilitar su recuperación. De este modo se intenta cumplir con alguno de los principios que propone la Química Verde: empleo de catalizadores, evitar el uso de solventes contaminantes y realizar reacciones de economía atómica elevada. [5].

Por su parte, los amidoalquil naftoles son moléculas de interés debido a que son intermediarios de síntesis de oxazinas, las cuales poseen actividad biológica (antitumorales, analgésicos, etc.) [6,7]. Su síntesis puede llevarse a cabo empleando catalizadores ácidos, de Lewis o Bronsted, entre los que se destacan $HClO_4/C$, $HClO_4/SiO_2$, $FeCl_3/SiO_2$, líquidos iónicos, organocatalizadores y diferentes HPAs [6-9].

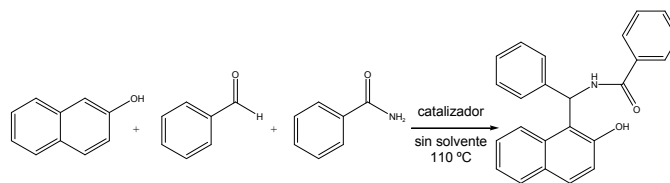
En este trabajo se muestra la preparación y caracterización de catalizadores conteniendo PMo11V inmovilizado sobre diferentes soportes. El PMo11V fue preparado por síntesis hidrotérmica, a partir de una mezcla estequiométrica de MoO_3 (14,4 g), V_2O_5 (0,91 g) y H_3PO_4 (85% p/V, 0,58 ml) en 150 ml de agua. La mezcla se mantuvo con agitación magnética por 3 h a 80 °C. Luego de filtrar los insolubles, se dejó evaporar, obteniendo un sólido color naranja.

Como materiales para soportar al PMo11V se utilizaron diferentes materiales, dos de los cuales son provenientes de desechos de industrias: polvos blancos (PB) y cenizas de semillas de girasol (CG). A modo comparativo se emplearon dos materiales ampliamente estudiados como soportes de HPAs: carbono activado comercial (C) y sílice (ST) preparada mediante el método sol-gel [10,11]. La metodología seguida para inmovilizar al PMo11V fue la impregnación a humedad incipiente, empelando soluciones acuosas de concentraciones 50 y 100 mg/ml. Posteriormente, se adicionaron 50 ml de dichas soluciones en los sólidos,

obteniéndose de este modo ocho catalizadores: ST-50, C-50, PB-50, CG-50, ST-100, C-100, PB-100 y CG-100.

Los catalizadores fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja (FT-IR), difracción de rayos X (XRD), se determinó el área superficial (S_{BET}) mediante adsorción/desorción de N_2 , y se determinó la acidez mediante titulación potenciométrica.

La actividad catalítica de los sólidos preparados fue evaluada en la síntesis de un amidoalquil naftol mediante una reacción multicomponente (Esquema 1), partiendo de 2-naftol (1 mmol), benzamida (1 mmol), benzaldehído (1 mmol) y catalizador (20 mg) en ausencia de solvente. La reacción se mantuvo con agitación magnética a 110 °C durante 3 h y se siguió mediante CCD. Una vez finalizada, el producto se extrajo usando acetona (separando así el catalizador insoluble) y se purificó mediante recrystalización desde etanol.



Esquema 1. Síntesis de N-[(2'-hidroxinaftalen-1'-il)fenilmetil] benzamida

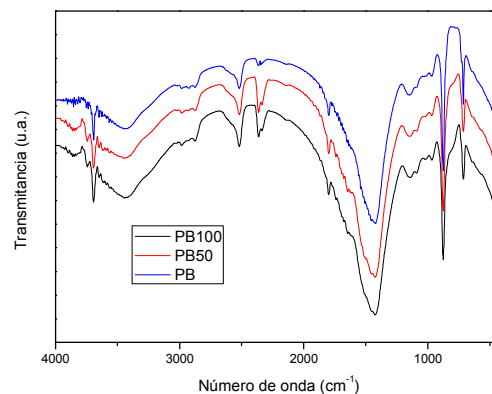


Figura 1. Espectros FT-IR de los catalizadores de PB.

Los espectros FT-IR de los sólidos impregnados con PMo11V, muestran las mismas señales que los soportes sin HPA. A modo de ejemplo, la Figura 1 muestra los espectros de los catalizadores de PB. Los picos característicos de PMo11V (1060, 960, 864 y 777 cm^{-1}) son enmascaradas por las señales de los soportes.

Los difractogramas de rayos X de los catalizadores presentan el mismo patrón que los sólidos sin impregnar, corroborando una alta dispersión del PMo11V sobre la superficie del soporte. La Figura 2 muestra los difractogramas de los catalizadores de PB.

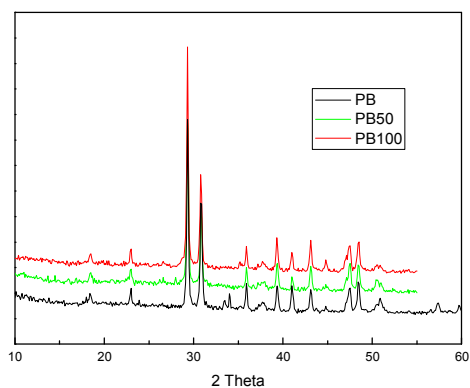


Figura 2. Difractogramas de los catalizadores de PB.

Las isoterma de adsorción/desorción de N_2 para los catalizadores de PB, C y CG son de tipo IV, correspondientes a sólidos mesoporosos. En cambio, los sólidos conteniendo ST son microporosos y presentan isoterma tipo I [12]. Los sólidos conteniendo PB y CG presentan valores de área superficial S_{BET} muy bajos (entre 5 y 17 m^2/g), mientras que los catalizadores a base de C y ST presentan áreas superficiales comprendidas entre 560 y 640 m^2/g .

Las curvas de acidez obtenidas mediante titulación potenciométrica muestran que la gran fuerza ácida de PMo11V (826 mV) y el número de sitios ácidos disminuye considerablemente al estar soportado sobre los diferentes sólidos (Figura 3). Las curvas obtenidas para los catalizadores son similares a la del soporte correspondiente.

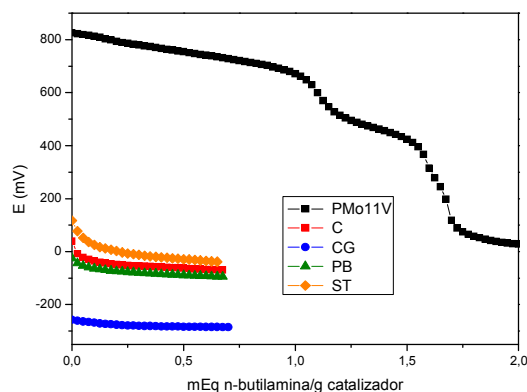


Figura 3. Curvas de titulación potenciométrica del PMo11V y soportes

Los resultados obtenidos en la síntesis del amidoalquil naftol empleando PMo11V másico permiten obtener el producto deseado con un rendimiento excelente (98%) luego de 3 h de reacción. Para evaluar la actividad catalítica de los sólidos preparados, se emplearon las mismas condiciones de reacción que para el PMo11V, obteniendo rendimientos menores: 40% (PB50), 30% (CG50), 35% (C50) y 61% (ST50), posiblemente debido a que la fuerza ácida de los mismos es mucho menor a la del HPA másico.

Sin embargo, la ventaja de emplear al PMo11V soportado es la facilidad de separación del producto formado del catalizador, que luego puede utilizarse en un nuevo ciclo catalítico.

Los resultados obtenidos nos alientan a continuar con el estudio de estos materiales en la reacción propuesta, de manera de mejorar los rendimientos obtenidos (por ejemplo aumentando el tiempo de reacción o la cantidad de catalizador) para luego extenderla a otros aldehídos y amidas, como así también evaluar el re-uso de los catalizadores y compararlos con métodos reportados en literatura.

REFERENCIAS

- [1] I.V. Koszevnikov, "Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions", *Chem. Rev.*, 98 (1), **1998**, 171-198.
- [2] I.V. Kozhevnikov, "Catalysts in fine chemical synthesis. Catalysis by polyoxometalates", Wiley, J., England, **2002**, 37-42.
- [3] S. Farhadi, M. Taherimehr, "Mixed-addenda 10-molybdo-2-vanadophosphoric heteropolyacid ($\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$): An efficient catalyst under solvent-free conditions for rapid acylation of alcohols", *Catal. Commun.*, 9 (5), **2008**, 703-708.
- [4] P. Villabrille, G. Romanelli, P. Vázquez, C. Cáceres, "Vanadium-substituted Keggin heteropolycompounds as catalysts for ecofriendly liquid phase oxidation of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone", *Appl. Catal. A: Gen.*, 270 (1-2), **2004**, 101-111.
- [5] R. Ballini, "Eco-friendly synthesis of fine chemicals". Ed. J.H. Clark, Kraus, G.A., **2009**, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England.
- [6] I.S. Ghomi, S. Zahedi, "Eco-friendly synthesis of highly substituted functionalized oxazines by $\text{FeCl}_3/\text{SiO}_2$ nanoparticles", *Monatsh. Chem.*, 144, **2013**, 687-693.
- [7] S. Khaksar, R. Najafi, S.M. Ostad, M. Tajbakhsh, "An economically and environmentally sustainable synthesis of 1-amidoalkyl 2-naphthols using pentafluorophenylammonium triflate (PFPA) as a new organocatalyst", *Samad World Appl. Sci. J.*, 20 (5), **2012**, 656-660.
- [8] Z.-K. Lei, L. Xiao, X.-Q. Lu, H. Huang, C.-J. Liu, "Perchloric acid (HClO_4 -C): an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the one-pot synthesis of amidoalkyl naphthols graphite-supported", *Molecules*, 18, **2013**, 1653-1659.
- [9] L. Nagarapu, M. Baseeruddin, S. Apuri, S. Kantevari, "Potassium dodecatungstocobaltate trihydrate ($\text{K}_5\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$): a mild and efficient reusable catalyst for the synthesis of amidoalkyl naphthols in solution and under solvent-free conditions", *Catal. Commun.*, 8 (11), **2007**, 1729-1734.
- [10] L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, "Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions", *Appl. Catal. A: Gen.*, 256 (1-2), **2003**, 125-139.
- [11] V. Palermo, G.P. Romanelli, P.G. Vazquez, "Simple and friendly sulfones synthesis using aqueous hydrogen peroxide with a reusable Keggin molybdenum heteropolyacid, immobilized on aminopropyl-functionalized silica", *Phosphorus Sulfur Silicon Related Elements*, 184 (12), **2009**, 3258-3268.
- [12] P.A. Webb, C. Orr, "Analytical methods in fine particle technology" Micromeritics Instrument Corporation., U.S.A., **1997**, 53-155.