

CATALIZADORES HETEROGENEOS A BASE DE TITANIA MODIFICADA CON CERIO O VANADIO, CARACTERIZACIÓN Y SU APLICACIÓN PARA LA SÍNTESIS DE 2,3,5-TRIMETIL-*p*-BENZOQUINONA

Magdalena Palacio, Paula I. Villabrille, Patricia G. Vázquez, Gustavo P. Romanelli, Carmen V. Cáceres

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.

mpalacio@quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN: En este trabajo se estudia la aplicación de materiales a base de cerio-titanio y vanadio titanio como catalizadores para la síntesis de 2,3,5-TMBQ, a partir de la oxidación de 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF), en fase líquida, con H₂O₂ como oxidante limpio, y a baja temperatura. Los materiales fueron sintetizados vía sol-gel y se caracterizaron por técnicas fisicoquímicas (BET, XRD, FT-IR, titulación potenciométrica). Se compara la actividad catalítica de los xerogeles 5CeTi y 5VTi, empleándolos en la reacción mencionada.

PALABRAS CLAVE: Catalizadores heterogéneos; 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona, cerio-titanio; vanadio-titanio.

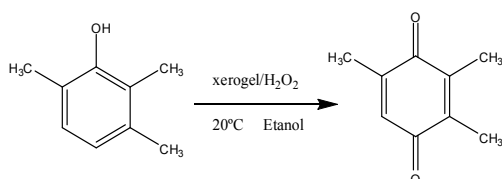
Un paso importante en el desarrollo de procesos químicos benignos con el medioambiente, es reemplazar los procesos actuales en fase homogénea por procesos heterogéneos. Los catalizadores inmovilizados han sido de gran interés debido a sus ventajas, como la facilidad en la separación y aislamiento del producto y el reuso del catalizador[1]. Las industrias relacionadas con la Química Fina son las de mayor auge en las últimas décadas, sin embargo la aplicación de catalizadores heterogéneos en dichas industrias es relativamente nueva.

El proceso sol-gel es un método químico que permite preparar diferentes tipos de materiales basados en óxidos metálicos[2,3]. La posibilidad de diseñar materiales es uno de los aspectos más importante de este proceso.

Una de las propiedades más relevantes del dióxido de titanio (TiO₂; titania) es su uso en catálisis[4]. Se destaca como un soporte cuyas propiedades catalíticas pueden ser modificadas por el catión soportado. Para tal fin se desea una estructura del óxido no estequiométrica.

La oxidación de 2,3,6-trimetilfenol (2,3,6-TMF) es clave para la producción de 2,3,5-trimetil-*p*-benzoquinona (2,3,5-TMBQ), (esquema 1) que es un material de partida valioso para la síntesis de α -tocoferol (vitamina E) [5], utilizado como antioxidante en alimentos, tratamientos medicinales y cosméticos [6,7].

Este trabajo forma parte de la búsqueda de nuevos soportes y catalizadores heterogéneos para llevar a cabo esta reacción en condiciones suaves y sustentables con el medio ambiente.



Esquema 1. Oxidación del 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ

Preparación de los catalizadores: Los materiales se prepararon por el método "sol-gel". Para los que contienen cerio-titanio, se usaron isopropóxido de titanio (Aldrich 97 %) y nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich 99%) como precursores. [9]

Para los materiales vanadio-titanio se usaron isopropóxido de titanio (Aldrich 97%) y acetilacetato de vanadilo (Fluka 97%) como precursores.[8]

Se utilizó etanol absoluto (Aldrich 99.8%) como solvente. con una relación molar alcóxido/solvente de 1/16. Se mantuvo la mezcla a reflujo y en continua agitación. Se ajustó el pH de la mezcla a un valor de 4 con una solución 1 M de HNO₃ (Anedra 65 %). Posteriormente, se agrega el agua gota a gota por un período de 4 h en base a una relación molar agua/alcóxido de 20. Las condiciones operativas se eligieron adaptando la síntesis seguida por T. López et al. [10]. La mezcla de reacción se mantuvo a reflujo hasta que la formación del gel. El xerogel se obtuvo por secado en aire a 50 °C durante 24 h. Finalmente, se calcinó en aire a 200 °C durante 4 h.

Las muestras con cerio y vanadio fueron denominadas xCeTi y xVTi, siendo x el % (p/p) nominal de CeO₂ o V₂O₅ respectivamente.

Por otra parte, una muestra blanco sin cerio ni vanadio, 100% (p/p) TiO₂, fue preparada siguiendo el mismo esquema de síntesis, de modo de tenerla como material de referencia. Esta se denominará Ti.

Caracterización de los catalizadores: Se utilizaron las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Transmisión, Isotermas de adsorción-desorción de N₂, y Titulación potenciométrica con solución de *n*-butilamina para la caracterización de los sólidos obtenidos.

Test Catalítico: La reacción de oxidación catalítica se llevó a cabo en un reactor batch de vidrio a 20°C y con agitación continua. En el reactor se incorporaron: 1 mmol de 2,3,6-TMF (Aldrich, 95%), 5 ml del Etanol (Soria, 96%) y 0.07 g de catalizador. Posteriormente, se adicionó gota a gota 1 ml de peróxido de hidrógeno acuoso (H₂O₂, Analquim 70% (p/v)). Se recurrió a la técnica de CG para el estudio de la reacción mencionada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del catalizador: Se llevó a cabo la caracterización de los materiales preparados utilizando FT-IR, mediante la cual se distinguen: bandas anchas de absorción para todas las muestras, correspondientes al modo de elongación y estiramiento del grupo -OH (3400 y 1630 cm⁻¹), cuyo origen se atribuye a la presencia de agua ocluida y grupos titanoles

superficiales (Ti-OH), una banda a causa de las vibraciones Ti-O-Ti (600 cm^{-1}), la cual se aprecia como una banda bien ancha e intensa para la muestra de Ti pura pero se modifica para los materiales mixtos Ti/M, donde M= Ce ó V, esto evidenciaría la presencia de enlaces Ti-O-M en los xerogeles mixtos.

En base a las otras técnicas de caracterización utilizadas se evidenció la formación de xerogeles mixtos mesoporosos, de baja cristalinidad; en los que la introducción de vanadio o cerio conlleva a una morfología heterogénea de las partículas y a una disminución del área superficial, volumen y diámetro medio de poro, respecto a la titania (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas y catalíticas de los materiales

Muestra	USO conversión	REUSO conversión	S_{BET} (m^2/g)	Vp (cm^3/g)	<Dp> (nm)	MFA (mV)
Ti	40%	-	485	0.37	3.0	106
5CeTi	98%	80%	281	0.15	2.1	152
5VTi	96%	94%	284	0.17	2.5	185

Test catalítico: Se utilizaron los catalizadores 5CeTi, 5VTi y Ti, para llevar a cabo la síntesis de 2,3,5-TMBQ. Según los resultados obtenidos, establecerse el siguiente orden respecto a la conversión del sustrato: 5CeTi~5VTi> Ti luego de 4 horas de reacción (Tabla 1). La incorporación de Ce ó V en la titania, conlleva a una actividad similar en ambos casos (conversión del 2,3,6-TMF mayores a 95%). Por su parte, la titania sólo alcanza un valor de conversión del 40%. Los tres catalizadores resultaron selectivos hacia el producto de interés, 2,3,5-TMBQ (100%).

Adicionalmente, se estimó el rendimiento de la 2,3,5-TMBQ. Se obtuvo un 79 % en el caso de 5CeTi y un 70 % para 5VTi, de un sólido que cristalizó en forma de agujas amarillas. El mismo se sometió a distintos análisis $^1\text{H-RMN}$, $^{13}\text{C-RMN}$ y EM, y el pudo ser identificado como 2,3,5-TMBQ.

Se procedió a estudiar la estabilidad de los catalizadores cerio-titanio y vanadio-titanio, ensayando los reusos de los mismos, en otro ciclo de reacción (Tabla 1). Se obtuvo una conversión superior al 80%, en ambos casos (reusos de 5CeTi y 5VTi). Los valores de selectividad se mantuvieron constantes.

Cuando el catalizador fue retirado del medio de reacción a los 30 minutos de iniciada la misma, la conversión final sólo alcanzó un valor de 14 % para el catalizador de Ce y 6% para el que contiene V, es decir, la reacción no continúa avanzando sin catalizador. Con estos resultados se comprobó la heterogeneidad de los materiales en el sistema en estudio. Que la reacción no haya continuado, sin la presencia del catalizador, indicaría que no hubo pérdida de fase activa a la solución ó que si hubo algún pasaje de especies metálicas a solución, éstas no sean activas en medio homogéneo.

Cuando se uso como solvente de reacción t-butanol (inhibidor de radicales libres) se observo una conversión para ambos casos inferior al 20%. Esto permite suponer que ocurre una oxidación homolítica. [8]

Por otro lado, se observó que si bien el H_2O_2 está en exceso, la presencia de catalizador es indispensable para que la reacción ocurra. Queda evidenciada la necesidad de activación del peróxido de hidrógeno por el catalizador. Se propuso la formación de un complejo entre el TiO_2 y el H_2O_2 en la superficie del material. La formación de este complejo se vería favorecida por la mayor acidez de los catalizadores 5VTi y 5CeTi (Tabla 1).

CONCLUSIONES

Se lograron preparar materiales a base de titania modificada con cerio o vanadio, mediante la técnica sol-gel.

Se evaluó satisfactoriamente la capacidad catalítica de los xerogeles 5VTi y 5CeTi en la síntesis de 2,3,5-TMBQ, encontrando que a las 4 horas de reacción, la conversión es casi total, alrededor del 95% para ambos casos. Los tres catalizadores (5CeTi, 5VTi y Ti) resultaron selectivos hacia el producto de interés. Los resultados muestran el carácter positivo del agregado de Ce ó V a la titania para su uso como catalizador en la oxidación del 2,3,6-TMF a 2,3,5-TMBQ.

Además, se comprobó la estabilidad de los mismos permitiendo su reuso, mostrando valores de conversión superiores a 80%.

El ensayo realizado usando un inhibidor de radicales como solvente, arrojó resultados que permiten suponer que el mecanismo de la reacción estudiada es radicalario. Se evaluó la heterogeneidad de los catalizadores en el medio de reacción, separando el mismo luego de transcurridos 30 minutos. La reacción no continuó su avance. Esto permite suponer que no hubo *leaching* de fase activa.

Se considera que este sistema tiene un alto potencial para ser utilizado como nueva alternativa en oxidaciones selectivas de compuestos orgánicos.

REFERENCIAS

- [1] P. T. Anastas, L. B. Bartlett, M. M. Kirchoff, T. C. Williamson. "The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry". *Catal. Today* 55, **2000**, 11-22.
- [2] C.G. Brinker, G.W. Scherer. *Sol Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Process*. San Diego, Academic Press, **1990**.
- [3] L.L. Hench, J. K. West. "The sol-gel process" *Chem. Rev.* 90, **1990**, 33-72.
- [4] M.S.P. Francisco, V.R. Mastelaro. "Inhibition of the Anatase-Rutile Phase Transformation with Addition of CeO_2 to CuO-TiO_2 System: Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Textural Studies". *Chem. Mater.* 14, **2002**, 2514-2518.
- [5] W. Bonrath, M. Eggersdorfer, T. Netscher. "Catalysis in the industrial preparation of vitamins and nutraceuticals". *Catal. Today* 121 (1), **2007**, 45-57.
- [6] T. Netscher, G. Malais, W. Bonrath, M. Breuninger. "A new route to Vitamin E key-intermediates by olefin cross-metathesis". *Catal. Today* 121, 1 (**2007**) 71-75.
- [7] G. Hernandez-Torres, A. Urbano, M. Carmen Carreo, F. Colobert. "Stereocontrolled Generation of the (2R) Chroman Core of Vitamin E: Total Synthesis of (2R,4R,8R)- α -Tocopherol". *Org. Lett.* 11, 21, **2009**, 4930-4933.
- [8] M. Palacio, P. I. Villabrille, G. P. Romanelli, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres "Preparation, characterization and use of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ mixed xerogels as catalysts for sustainable oxidation with hydrogen peroxide of 2,3,6-trimethylphenol". *App. Catal. A: General* 417- 418, **2012**, 273-280.
- [9] M. Palacio, P. I. Villabrille, G. P. Romanelli, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres. "Ecofriendly liquid phase oxidation with hydrogen peroxide of 2,6-dimethylphenol to 2,6-dimethyl-1,4-benzoquinone catalyzed by $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ mixed xerogels". *App. Catal. A: General* 359, **2009**, 62-68.
- [10] T. Lopez, F. Rojas, R. Alexander-Katz, F. Galindo, A. Balankin, A. Buljan. "Porosity, structural and fractal study of sol-gel $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ mixed oxides". *J. Solid State Chem.* 177, **2004**, 1873-1880.