

ESTUDIO DE CATALIZADORES BIFUNCIONALES TIPO $\text{Me/SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ EN LA REACCION DE AMINACION REDUCTIVA

Eliana Nope¹, José J. Martínez¹, Hugo Rojas¹, Gustavo Romanelli²

¹ Grupo de Catálisis, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, Avenida Central del Norte, Vía Paipa, Tunja, Boyacá, Colombia.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, CP(1900), La Plata, BsAs, Argentina.

eliana.nope@uptc.edu.co, jose.martinez@uptcedu.co, hugo.rojas@upc.edu.co, gpr@quimica.unlp.edu.ar

RESUMEN: Se estudió la reacción de aminación reductiva usando como molécula modelo el furfural, usando coloides metálicos de Au, Ir y Pt estabilizados con polivinilpirrolidona (PVP), soportados en sílice funcionalizada con grupos sulfónicos ($\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$). Los catalizadores se caracterizaron por distintas técnicas como fisisorción de N_2 a 77K, difracción de rayos X (DRX), quimisorción de H_2 y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Estos catalizadores bifuncionales del tipo $\text{Me/SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (Me: Pt, Ir, Au) muestran una interacción del metal con los grupos ácidos sulfónicos, que favorece la formación de la imina y su posterior hidrogenación a la amina de condensación, debido a la presencia de sitios ácidos y metálicos en donde los grupos ácidos sulfónicos actuaron como sitios activos para la primera etapa de la hidrólisis ácida y las nanopartículas metálicas actuaron en la hidrogenación del intermediario al producto final.

PALABRAS CLAVE: Furfural, aminación reductiva, sólidos sulfónicos, coloides metálicos.

La aminación reductiva implica la reacción de compuestos carbonilo con aminas y es una de las rutas sintéticas más variables y útiles para la síntesis de aminas y sus derivados, que son utilizados como productos orgánicos intermedios en la obtención de productos farmacológicos y agroquímicos. El proceso implica la formación de una imina o del intermediario iminio seguido de la reducción a la amina correspondiente. Comúnmente, NaBH_4 se ha empleado con diversos ácidos de Brønsted para la aminación reductiva con gran éxito, pero, estos son corrosivos, tóxicos y difíciles de separar del medio de reacción y es de interés sustituirlos por sólidos ácidos más amigables [1]. Por lo tanto la aminación reductiva directa usando catalizadores heterogéneos, en los que son necesarios sitios ácido-base como agentes reductores ha sido cada vez más estudiada, pues la presencia de sitios ácidos asegura la formación de la imina, especialmente sitios ácidos tipo Brønsted [2].

Los sitios ácidos resultan en un aumento significativo en la reactividad como se ha observado en Pd/C y Ru/C pretratados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ para la síntesis de bencilamina. Sin embargo, la selectividad depende del metal empleado [3] y de la etapa de hidrogenación de los compuestos intermedios, dado que se necesitan sitios metálicos activos capaces de llevar a cabo la reducción selectiva de la imina a bajas temperaturas y presiones de H_2 . Por otra parte el uso de solventes también ha sido estudiado, así solventes que contienen agua han sido poco reportados debido a la formación de equilibrio de iminas o iones iminio del compuesto carbonilo, reacciones en alcoholes no son consistentes y la reducción del compuesto carbonilo es competitiva con la formación de la imina. Recientemente, Zhu *et al.*, [4] demostró que sobre catalizadores Ru/ $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, las moléculas de sustrato en la etapa de hidrogenación pueden ser más fácilmente desorbidos, evitando reacciones secundarias. Teniendo en cuenta estos resultados, en este trabajo se preparó coloides de Au, Ir y Pt estabilizados con polivinilpirrolidona (PVP) depositados sobre SiO_2 funcionalizada con ácidos sulfónicos. En este catalizador bifuncional, los grupos ácidos actuaron como sitios activos para la

primera etapa de hidrólisis y las nanopartículas metálicas para la hidrogenación. La reacción de furfural con anilina fue elegida como reacción modelo para la aminación reductiva directa.

METODOLOGÍA

Síntesis de $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$: una mezcla de 5 g de sílice en 100 mL de tolueno y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS), se sometió a reflujo durante 24 h y posteriormente se oxidó a grupos sulfónicos con H_2O_2 por 24 h con agitación magnética, el sólido final se lavó y secó a 393 K. [5].

Síntesis de $\text{Me/SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (Me: Au, Ir, Pt): la síntesis de coloides metálicos con PVP fue similar a la literatura [6], 1.11 g de PVP y 0.130 g de precursor de metálico (HAuCl_4 , H_2IrCl_6 y H_2PtCl_6) se usaron. La mezcla de reacción se calentó a 90°C en un sistema de reflujo durante 30 min. $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ fue impregnada con los coloides a temperatura ambiente durante 6 h con agitación y secados bajo vacío a 353 K.

Caracterización de los catalizadores: medidas de DRX se llevaron a cabo en un Difractómetro Rigaku Miniflex II utilizando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). El tamaño de cristal se calculó a partir de la ecuación de Debye-Scherrer. Las propiedades texturales se obtuvieron mediante isotermas de N_2 a 77 K en un Micromeritics ASAP 2020. La dispersión del metal se evaluó por quimisorción de H_2 en un Micromeritics ASAP 2020 a 308 K usando titulación $\text{H}_2\text{-O}_2$. La caracterización de la superficie de las muestras se logró por XPS. Los datos se obtuvieron en un espectrómetro XI Thermo Scientific Escalab 250. La capacidad ácida se determinó por titulación potenciométrica con NaOH 0.01 M.

Estudio catalítico: la reacción de aminación reductiva en fase líquida se llevó a cabo en un reactor batch a 1000 rpm, 5 MPa de H_2 , 25 mg catalizador, 40 mL de una solución 0.1 M de furfural y 0.1 M de anilina en distintos solventes y a temperatura ambiente. Los productos de reacción se analizaron en un Cromatografo Varian 3800.

RESULTADOS

La Tabla 1 resume las propiedades texturales de los sólidos obtenidos a partir de isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K. La impregnación con los coloides causa una disminución en el área superficial y disminuye la capacidad ácida, esto posiblemente a alguna interacción de los coloides con los grupos sulfónicos.

Tabla 1. Propiedades texturales y capacidad ácida por titulación con NaOH de los sólidos estudiados

Catalizador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño de poro (nm)	Capacidad ácida (mmol H ⁺ /g de SO ₃ H)
SiO ₂ -SO ₃ H	251	0.45	7.2	35.8
Au/SiO ₂ -SO ₃ H	170	0.90	21.2	7.14
Ir/SiO ₂ -SO ₃ H	174	0.98	21.8	8.18
Pt/SiO ₂ -SO ₃ H	172	0.88	20.5	8.93

La dispersión metálica (DH/Me) y el tamaño de partícula (ds) suponiendo partículas esféricas calculadas a partir de quimisorción de H₂ a 308 K se observa en la Tabla 2. En el catalizador de Au no se observa adsorción de hidrógeno. Se encontró que para el catalizador de Pt/SiO₂-SO₃H el tamaño de partícula para Pt determinado por análisis de difracción de rayos X y quimisorción de H₂ fue similar.

Tabla 2. Tamaño de partícula (dp) y dispersión metálica (D) medida por análisis de quimisorción de H₂ y tamaño de partícula medido a partir de DRX (n.d: no determinado)

Catalizador	d _{p-DRX} , nm	D(H/Me)	d _{p-Quim} , nm
Au/SiO ₂ -SO ₃ H	9.1	n.d.	n.d.
Ir/SiO ₂ -SO ₃ H	n.d.	0.72	1.6
Pt/SiO ₂ -SO ₃ H	2.9	0.43	2.7

La Figura 1 muestra los espectros de XPS en la región 4f_{7/2} de Au, Ir y Pt para los coloides metálicos. El espectro Au/SiO₂-SO₃H (Fig. 1 a) muestra una energía de enlace de Au 4f_{7/2} a 83,2 eV, que se asocia con especies de Au⁰. Noel *et al.*, [7] encontraron un valor similar (EE = 83,28 eV) para los catalizadores Au/SiO₂ preparadas por deposición química. Sin embargo, el valor normal de especies Au⁰ se reporta en 84.0 eV y especies Au^{δ-} se evidencian en estos valores. En Pt/SiO₂-SO₃H, una señal de Pt 4f_{7/2} se encuentra cerca de 70,1 eV que puede asignarse a Pt⁰. Generalmente, Pt⁰ 4f_{7/2} presenta una mayor EE (71,2 eV). Las otras contribuciones de Pt 4f_{7/2} son aproximadamente a 70,9 y 72,1 eV, lo que probablemente podría estar asociado a Pt (II) y Pt (IV), respectivamente. Para Ir/SiO₂-SO₃H se observa una contribución a 60,2 eV y 62,5 eV (Fig. 1 c). La primera contribución debe ser asociada a átomos Ir⁰ mientras que el segundo debe corresponder a especies parcialmente oxidadas (Ir^{δ+}).

Una transferencia de electrones no explica la baja EE de Au 4f_{7/2}, Pt 4f_{7/2} e Ir 4f_{7/2}, sin embargo, como los coloides mostraron distintos tamaños de partículas (resultados de DRX y mediciones de dispersión), el cambio a una EE inferior (1,0 eV) en la superficie de los coloides metálicos podría explicarse teniendo en cuenta algún tipo de interacción con los grupos sulfónicos del soporte. Zhu *et al.*, [4] reportaron esta interacción entre el grupo sulfónico y nanopartículas de Ru en Ru/SiO₂-SO₃H. Nope *et al.* / *Inv. Jov. 2 (2) (2015)*, 106-108 - III Jornadas de Investigación del CINDECA – La Plata, 13-14 de octubre 2015

SO₃H, en el cual la transferencia de electrones entre los grupos sulfónicos a nanopartículas de Ru se evidenció con el cambio de valores de EE más bajos, lo mismo se evidencia en este trabajo.

Actividad catalítica: La reacción de furfural con anilina en presencia del catalizador de Pt/SiO₂-SO₃H fue elegida como reacción modelo para estudios de aminación reductiva. Los resultados del efecto del solvente muestran reacciones laterales debido a la reacción de sitios ácidos con solventes alcohólicos, llevando a la formación de furfuralacetal y compitiendo con la formación de la imina. Al usar agua como solvente se mantuvo una alta reversibilidad en la formación de la imina. En solventes aproticos polares como THF se observa la formación de productos de condensación, mientras que en acetato de etilo la formación de amina fue mayor y no se evidenciaron reacciones laterales, por lo tanto se seleccionó como solvente para estudios posteriores.

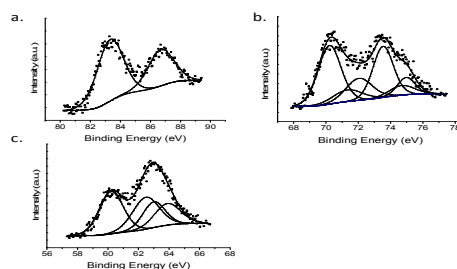


Figura 1. Espectro de XPS en la región de Me 4f_{7/2} y Me 4f_{5/2} de: (a) Au/SiO₂-SO₃H, (b) Pt/SiO₂-SO₃H y (c) Ir/SiO₂-SO₃H.

El efecto del metal se estudió utilizando Pt, Ir y Au soportados en SiO₂-SO₃H. Los resultados se muestran en la Fig. 2. Es claro que metales como Ir y Pt favorece la etapa de hidrogenación, mientras que catalizadores de Au disocian pobremente el H₂. El comportamiento de los catalizadores de Ir y Pt es similar, y la tendencia es aumentar el rendimiento de la amina con el tiempo de reacción sin embargo mejores rendimientos presento el catalizador de Pt, este comportamiento podría estar relacionado con el tamaño de partícula de estos metales y de alguna manera con las propiedades texturales y ácidas (Tabla 1) en donde se observa mayor acidez en este catalizador.

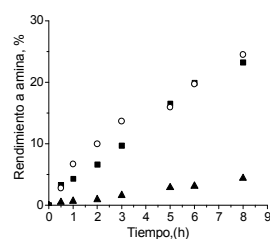


Figura 2. Efecto del metal: (○) Ir/SiO₂-SO₃H, (■) Pt/SiO₂-SO₃H, (▲) Au/SiO₂-SO₃H

CONCLUSIONES

La presencia de grupos sulfónicos funcionalizados en SiO₂ favorece el rendimiento de la amina en la aminación reductiva de furfural con anilina. La interacción de los grupos sulfónicos con partículas metálicas se demostró por el cambio en la EE en el análisis de XPS. Este cambio se observa con claridad en todos los coloides metálicos preparados. El orden de actividad en la aminación reductiva de furfural con anilina fue Ir>Pt>Au.

REFERENCIAS

[1] H. Ghafari, M. Hashemi, "One-pot reductive amination of aldehydes by the dihydropyridine in water." *Scientia Iranica* 19, 2012, 1591-1593.

- [2] Cho, B. T. and S. K. Kang, "Direct and indirect reductive amination of aldehydes and ketones with solid acid-activated sodium borohydride under solvent-free conditions", *Tetrahedron* 61, **2005**, 5725-5734.
- [3] Heinen, W. Annemieke, A. Peters, "The Reductive Amination of Benzaldehyde Over Pd/C Catalysts: Mechanism and Effect of Carbon Modifications on the Selectivity", *Eur. J. Org. Chem.* 13, **2000**, 2501-2506.
- [4] W. Zhu, H. Yang, J. Chen, C. Chen, "Efficient hydrogenolysis of cellulose

into sorbitol catalyzed by a bifunctional catalyst", *Green Chem.* 16, **2014**, 1534-1542.

[5] C. Maggi, G. Piscopo, "Supported sulfonic acids: Metal-free catalysts for the oxidation of hydroquinones to benzoquinones with hydrogen peroxide", *Appl. Catal. A: General* 411-412, **2012**, 146-152.

[6] J. Radnik, C. Mohr, and P. Claus, "On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, **2003**, 172-177.