

Epoxidación de limoneno con catalizadores heterogéneos de Mo y W

Aída Luz Villa de P. , Dirk E. de Vos** , Pierre A. Jacobs***

(Recibido el 22 de febrero de 2002)

Resumen

Varios complejos de tungsteno y molibdeno heterogeneizados en hidrotalcitas, resinas de intercambio iónico y en polivinilpiridina, se evaluaron en la epoxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno acuoso. Se exploró el efecto del solvente en la conversión y selectividad hacia epóxidos. De acuerdo con la selectividad observada los sistemas catalíticos utilizados se clasificaron de acuerdo con su electrofilicidad. Se usaron diferentes técnicas de caracterización, DRX, IR, RAMAN, para confirmar la incorporación de los complejos metálicos a los respectivos soportes y chequear la cristalinidad del material.

----- *Palabras clave:* limoneno, epoxidación, sistemas catalíticos heterogéneos, W, Mo, hidrotalcitas, resinas de intercambio iónico, peróxido de hidrógeno.

Limolene epoxidation with Mo and W heterogeneous catalysts

Abstract

Several tungsten and molybdenum complexes were supported on hydrotalcites, ion exchange resins and polyvinylpyridine; these materials were tested for limonene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide. The solvent effect on limonene conversion and epoxide selectivity was studied. Based on their regioselectivity, the catalytic systems were classified according to their electrophilicity. Different characterization techniques were used, XRD, IR, RAMAN, for confirming metal complex incorporation on the support and checking the crystallinity of the material.

----- *Key words:* limonene, epoxidation, heterogeneous catalytic systems, W, Mo, hydrotalcites, ion exchange resins, hydrogen peroxide.

* Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. A. A. 1226. Medellín. alvilla@udea.edu.co.

** Center for Surface Science and Catalysis. K.U. Leuven. Kardinaal Mercierlaan 92. 3001 Leuven (Belgium).

Introducción

El limoneno es un monoterpeno que se encuentra en muchos aceites volátiles, especialmente en las frutas cítricas; su concentración puede ser hasta del 90-95% (limón, naranja, mandarina) [1]. Se usa en la producción de pinturas, como fragancia en productos domésticos, como fluido refrigerante secundario y en la producción de limpiadores [2]. Adicionalmente, mediante la epoxidación de limoneno se pueden obtener compuestos intermediarios para la elaboración de perfumes, saborizantes, cosméticos y productos farmacéuticos. Tradicionalmente la epoxidación de limoneno se ha realizado mediante procesos estequiométricos que implican la utilización de productos como perácidos, halohidrinatos o permanganatos [3, 4]; sin embargo, el uso de estos reactivos no es aceptable debido a aspectos económicos y ambientales. En la actualidad se requiere reemplazar estos procedimientos tradicionales por otros menos nocivos para el ambiente. En este proceso los fenómenos catalíticos desempeñan un papel clave.

Aunque el uso de catalizadores homogéneos ha presentado ventajas con respecto a los procesos estequiométricos, se presentan problemas relacionados con la corrosión, recuperación del catalizador de la mezcla de reacción y su reutilización [5]. Por lo tanto el desarrollo de catalizadores heterogéneos es muy deseable ya que éstos podrían separarse con mayor facilidad de la mezcla de reacción y reciclarse. En las reacciones

de epoxidación, los metales de transición d^0 de valencia alta, como Mo (VI) y W (VI), son efectivos para la epoxidación selectiva de olefinas con alquil hidroperóxidos [6, 7]. No obstante, el uso de peróxido de hidrógeno es deseable desde el punto de vista ambiental ya que sólo se produce agua como subproducto. En este artículo se reporta la actividad de varios catalizadores heterogéneos de Mo y W para la epoxidación de limoneno usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. De acuerdo con la selectividad observada con cada uno de los materiales, los sistemas catalíticos utilizados, se clasificaron de acuerdo con su electrofilicidad.

Parte experimental

Síntesis de catalizadores

La tabla 1 presenta la lista de los catalizadores utilizados. Los catalizadores se sintetizaron según los procedimientos reportados (ver referencias en la tabla 1) usando varias relaciones metal/soporte.

Ensayos catalíticos

En las reacciones con los catalizadores de W soportados en hidrotalcitas, el catalizador se suspendió en metanol (3 ml) y la suspensión se agitó por 1 h. Luego se agregó el sustrato y el agente oxidante (H_2O_2 acuoso en metanol, 50% en volumen) se adicionó cada 24 h en cinco porciones

Tabla 1 Características de los catalizadores utilizados

<i>Catalizador</i>	<i>Soporte</i>	<i>Metal/soporte, mmol/g</i>	<i>Referencia</i>
LDH- WO_4^{2-} -pTOS, LDH-hpb	Hidrotalcita	0,38	[8]
LDH- WO_4^{2-} - NO_3^- LDH-hpl	Hidrotalcita	15,65	[8]
PW-Amberlita	Amberlita IRA 900	2,20	[9]
PMo-Amberlita	Amberlita IRA 900	2,84	[9, 10]
Mo-Amb400	Amberlita IRA 400	8,94	[11]
Mo-Amb93	Amberlita IRA 93	6,02	[12]
Mo-PVP	Poli-4-vinilpiridina	6,13	[13]

iguales. El catalizador (PM-NO₃-Amb con M = Mo o W, 20 mg; Mo-Amb400, Mo-Amb93 o Mo-PVP, 40 mg) se suspendió en una solución de limoneno (1 mmol) en CH₃CN (1,5 – 4 ml), finalmente se agregó el H₂O₂ 35% (2 mmol o 50% 1.4 mmol) y la mezcla se agitó a 311 K.

Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard (HP 5890) equipado con un detector de ionización de llama, un automuestreador automático (HP 7673) y una columna capilar CP-Sil-5 (Chromapack, 20 m, 0,32 mm, 1,2 μm de espesor de película).

Caracterización de los catalizadores

Los espectros de absorción FTIR de los catalizadores preparados en KBr, se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet FT-IR 730 entre 400 y 4.000 cm⁻¹. Los espectros Raman se registraron en un espectrómetro Bruker FRA/106 S con una potencia de láser de 100 mW. La composición química local (P, W) de PW-NO₃-Amb se analizó con un equipo JEOL Micropobe JXA 733, tomándose más de treinta medidas a lo largo de la muestra. Los análisis de DRX se realizaron en un difractómetro Siemens D5000, usando un

filtro de radiación CuKα, operado a 40 kV y 50 mA.

Resultados y discusión

Ensayos catalíticos

Como puede observarse en la tabla 2, experimentos 4-7, los compuestos de molibdeno intercambiados en diferentes resinas de intercambio iónico enlazados sobre polivinilpiridina muestran altas selectividades al epóxido. Todos los catalizadores de Mo ensayados, mostraron selectividades similares, con preferencia por la epoxidación del doble enlace en la posición C1-C2 que corresponde al doble enlace más rico en electrones. La selectividad más alta a epóxido se obtuvo con el catalizador sintetizado con el anión peroxo PMo soportado en la resina (experimento 4), sin embargo, la conversión del substrato fue baja. Con el catalizador sintetizado con la resina débilmente básica (experimento 5) se obtuvo también una selectividad alta. Las mayores conversiones se obtuvieron con los catalizadores preparados con la resina fuertemente básica (experimento 4) y el polímero (experimento 6).

Tabla 2 Epoxidación de limoneno con catalizadores de W y Mo soportados^a

Experimento	Catalizador	% Conversión	% Select. Epóxido ((1,2): (8,9); cis(1,2): trans(1,2))
1 ^b	LDH-WO ₄ ²⁻ -pTOS	33	91 (4,8; 0,8)
2 ^b	LDH-WO ₄ ²⁻ -NO ₃ ⁻	18	70 (4,6; 1,0)
3 ^{c, d}	PW-Amberlita	84	93 (30; 1,2)
4 ^{c, d}	PMo-Amberlita	19	93 (13; 0,9)
5 ^{d, e}	Mo-Amb400	42	46 (5,6*)
6 ^{d, e}	Mo-Amb93	33	77 (4,5*)
7 ^{d, e}	Mo-PVP	41	61 (6,6*)

a Condiciones de reacción: 35% H₂O₂ (3,0 mmol), 295 K, 72 h.

b MeOH como solvente.

c 35% H₂O₂ (2,0 mmol).

d 311 K, 24 h.

e 50% H₂O₂ (1,4 mmol).

* Solo un isómero

En la figura 1, se puede observar que, con los catalizadores de tungsteno soportados en hidrotalcitas, la conversión del sustrato aumenta con el tiempo; además, la selectividad al epóxido alcanza un máximo después de adicionar 2 equivalentes de H_2O_2 y posteriormente disminuye. Aunque se utilizó menos tungsteno en la epoxidación con el catalizador hidrofóbico, este presenta mayor actividad que el catalizador hidrofílico (figura 1, tabla 1, experimentos 1 y 2). La mayor conversión se puede deber a la mejor adsorción del sustrato apolar sobre la hidrotalcita hidrofóbica.

En la tabla 3 se observa que en la epoxidación de limoneno con $PW-NO_3-Amb$, la selectividad al epóxido decrece con el solvente en el siguiente orden: $CH_3CN > \text{dioxano} > THF \approx \text{acetona} \gg \text{metanol} > \text{tolueno}$. Por lo tanto, el acetonitrilo es el solvente más adecuado, aunque la acetona también se podría utilizar; pero el metanol no se recomienda, ya que las productividades son muy bajas. Cuando no se usó catalizador (experimento 7) o sólo se usó el soporte (experimento 8), no se formó el epóxido. Estos resultados muestran que la actividad del sistema catalítico se debe al intercambio con el comple-

jo de peroxofosfotungstato. Adicionalmente, al aumentar la cantidad de oxidante, se obtiene mayor conversión de limoneno y selectividad al epóxido (tabla 2, experimento 3 y tabla 3, experimento 6). El anión peroxo PW probó ser más efectivo que el anión PMo para la epoxidación de limoneno.

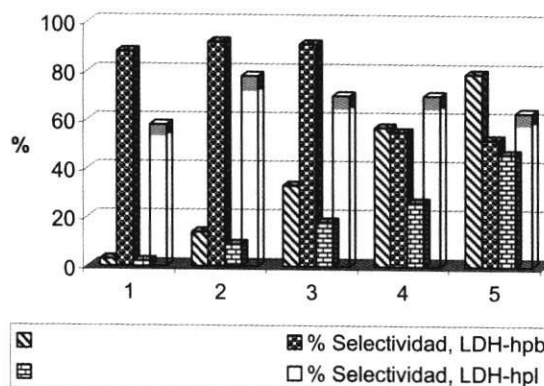


Figura 1 Epoxidación de limoneno con tungstato hidrotalcita hidrofóbica (LDH-hpb) e hidrofílica (LDH-hpl)

Condiciones de reacción: catalizador (0,07 g), 298 K, metanol (3 ml), 35% H_2O_2 (1 equivalente adicionado cada 24 h). 1 t = 24 h, 2 t = 48 h, 3 t = 72 h, 4 t = 96 h, 5 t = 120 h.

Tabla 3 Efecto del solvente en la reacción con $PW-NO_3-Amb$ para la epoxidación de limoneno^a

Experimento	Solvente	% Conversión	% Select. Epóxido ((1,2):(8,9))
1	Acetona	53	50 (15)
2	Metanol	63	5 (4)
3	THF	29	51 (9)
4	Dioxano	24	61 (4)
5	Tolueno	0	0
6	CH_3CN	71	73 (12)
7 ^b	CH_3CN	0	0
8 ^c	CH_3CN	0	0

^a Condiciones de reacción: limoneno (1 mmol), solvente (1,5 ml), 35% H_2O_2 (1,1 mmol), catalizador (20 mg), 311 K, 24 h.

^b Reacción sin catalizador.

^c Reacción con NO_3-Amb .

El limoneno contiene dos enlaces dobles, un enlace endocíclico rico en electrones (1, 2), y un enlace exocíclico más deficiente en electrones (8, 9). La relación de los epóxidos endocíclico contra exocíclico puede ser usada como una prueba para caracterizar la electrofilicidad de las especies activas en la epoxidación, ya que electrófilos fuertes tienen una preferencia pronunciada por los enlaces más ricos en electrones. Esto permite clasificar tentativamente los sistemas de epoxidación en el siguiente orden decreciente de electrofilicidad: PW-Amb (epóxido (1, 2) : (8, 9) = 30:1) > PMo-Amb (13:1) > compuestos de Mo intercambiados en resinas o enlazados en polivinilpiridina (6:1) > LDH-WO₄²⁻-pTOS⁻ (4,8:1) ~ LDH-WO₄²⁻-NO₃ (4,6:1).

Caracterización de catalizadores

La cristalinidad y el espaciado basal de los materiales de tungsteno soportado en hidrotalcitas se chequeó por difracción de rayos X. Los resultados de los análisis de DRX del soporte y del material hidrofílico e hidrofóbico, se muestran en la figura 2. Para la hidrotalcita hidrofóbica (figura 2c), los picos a $2\theta = 35,14^\circ$ y $60,98^\circ$ permanecen después del intercambio con WO₄²⁻ y el anión orgánico. Adicionalmente, aparece un pico a $2\theta = 5,22^\circ$ que evidencia que el espaciado interlaminar aumentó. La pérdida casi total de la estructura de la hidrotalcita hidrofílica (figura 2b), pudo deberse a los altos niveles de W utilizados en la síntesis. El espaciado basal (003) aparece a $2\theta = 10,24^\circ$ ($d_{\text{Mg/Al-LDH}} = 8,64 \text{ \AA}$), $2\theta = 8,82^\circ$ ($d_{\text{hpl}} = 10,03 \text{ \AA}$) y $2\theta = 5,22^\circ$ ($d_{\text{hpb}} = 16,93 \text{ \AA}$).

De los análisis IR y Raman del catalizador PW-NO₃-Amb (tabla 4), se puede observar que el catalizador presenta las principales bandas de absorción de tungstosfosfatos reportados en la literatura [8,14-19]. Las bandas de peroxo correspondientes a la vibración del enlace O-O parecen solaparse con algunas bandas del polímero. La presencia de las bandas correspondientes a vibraciones simétricas y asimétricas del metal con el grupo peroxo (W(O)₂), indican que este

se mantuvo intacto. Del análisis Raman, las bandas a 3.041 y 1.614 cm⁻¹ pueden corresponder a anillos aromáticos asociados con el soporte y las bandas entre 2.968 y 2.815 cm⁻¹ a vibraciones C-H.

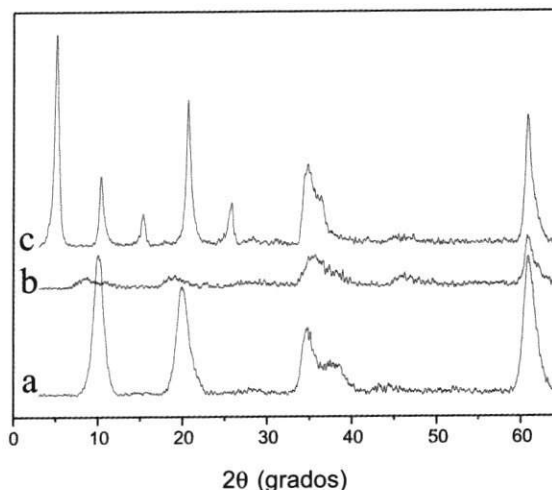


Figura 2 Difracción de rayos X del precursor a Mg/Al-LDH-[NO₃]
a hpl
b hpl
c hpb

Tabla 4 Bandas IR y Raman características, cm⁻¹, del catalizador PW-NO₃-Amb

	IR	Raman
PO ₄ ³⁻	1.071	1.045; 644
W = O	930	958
O - O	860	856
W(O) ₂ , _{s,as}	543	563; 621

Los datos de la tabla 5 muestran que los compuestos de molibdeno fueron exitosamente intercambiados en las resinas y enlazados en el polímero, esto se puede concluir ya que los catalizadores sintetizados muestran las principales bandas de IR asociadas con los enlaces de molibdeno o grupos peroxo [20-22]. Para el catalizador Mo-PVP, se observaron además dos bandas asociadas con las vibraciones del anillo

Tabla 5 Bandas IR características, cm^{-1} , de los catalizadores PMo-Amberlita, Mo-Am93, Mo-Amb400 y Mo-PVP

	<i>PMo-Amberlita</i>	<i>Mo-Am93</i>	<i>Mo-Amb400</i>	<i>Mo-PVP</i>
Mo = O	972	905; 922	918; 949	910; 943
O – O	872	847	-	-
(Mo(O ₂)) _{s,as}	544; 592	590	-	-
P - O	1.024; 1.076			
Mo-O-Mo	-	719	-	

de piridina que aparecen a 1.597 y 1.632 cm^{-1} , estando la última asociada con el anillo de piridina coordinada al catión oxo catión de molibdeno [21]. La banda alrededor de 720 cm^{-1} , que corresponde a la vibración Mo-O-Mo, indica la presencia de especies de polimolibdato en los catalizadores [20].

Conclusiones

La resina de intercambio iónica Amberlita IRA-900 mostró ser un soporte adecuado para la inmovilización del complejo de fosfotungsteno para este material se encontraron mejores conversiones (84%) y selectividades (93%) para la epoxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno. El acetonitrilo fue el mejor solvente para la epoxidación de limoneno con los materiales de W y Mo sintetizados. Con PW-Amberlita, acetonitrilo proporciona las mejores conversiones y selectividades. Se encontró que los catalizadores preparados por inmovilización de los complejos PM son los más electrofílicos y los catalizadores de W incorporado en hidrotalcita los menos electrofílicos. La incorporación del complejo de tungsteno en la hidrotalcita hidrofóbica, LDH-WO₄²⁻-pTOS, se comprobó por el aumento del espaciamiento basal de la hidrotalcita; adicionalmente este material presentó una buena cristalinidad. El alto contenido de W utilizado en la síntesis de la hidrotalcita hidrofílica, LDH-WO₄²⁻-NO₃⁻, pudo ser la causa de su poca cristalinidad. La incorporación de W y Mo en las

resinas de intercambio iónico y en polivinilpiridina se comprobó por análisis IR.

Agradecimientos

A.L.V. agradece a Colciencias por beca para la realización de estudios de doctorado en el Center for Surface Science and Catalysis, K.U. Leuven (Bélgica).

Referencias

1. Derfer, J.M. and Derfer, M.M. *Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer*. Vol. 22. New York. Wiley. 1978. p. 709.
2. <http://www.floridachemical.com/queesdlimonene.htm>.
3. Sheldon, R.A. "Catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals". En: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, G. Centi and F. Tirifiro (Editors). Vol. 55. Amsterdam. 1990. p. 1.
4. Sienel, G. *et al. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol. A9. Publisher VCH Weinheim. 1989. p. 531.
5. Dalal, M.K. *et al.* "Oxidation of benzyl alcohol using polymer anchored Ru (III) complex as catalyst". En: *J. Mol. Catal., A*. Vol. 142. Amsterdam. 1999. p. 325.
6. Kamiyama, T. *et al.* "Effect of amines on the epoxidation of alkenes with H₂O₂ in the presence of molybdenum (VI) oxide-bis(tributyltin) oxide catalysts". En: *Chemistry Letters*. Tokyo. 1989. p. 1.129.
7. Sheldon, R.A. and Kochi, J.K. *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*. New York. Academic Press. 1981. p. 33.

8. Venturello, C. and D'Aloisio, R. "Quaternary Ammonium Tetrakis (diperoxotungsto) phosphates (3-) as a New Class of Catalysts for Efficient Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide". En: *J. Org. Chem.* Vol. 53. Washington. 1988. p. 1.553.
9. Villa de P. *et al.* "A heterogeneous tungsten catalyst for epoxidation of terpenes and tungsten-catalyzed synthesis of acid-sensitive terpene epoxides". En: *J. Org. Chem.* Vol. 64. Washington. 1999. p. 7.267.
10. Ballistreri, F.P. *et al.* "Reactivity of Peroxopolyoxo Complexes. Oxidation of thioethers, Alkenes, and Sulfoxides by Tetrahexylammonium Tetrakis (diperoxomolybdo) phosphates". En: *J. Org. Chem.* Vol. 57. Washington. 1992. p. 7.074.
11. Allan, G.G. and Neogi, A.N. "Macromolecular Organometallic Catalysts. II. Epoxidation Using a Polymeric Quaternary Ammonium Hydrogen Tungstate Catalyst". En: *J. Catal.* Vol. 19. New York. 1970. p. 256.
12. Kurusu, Y. *et al.* "Epoxidation with t-butyl hydroperoxide in the presence of molybdenum peroxide and polymer-immobilized molybdenum peroxide". En: *J. Mol. Catal., A.* 37. *Ámsterdam.* 1986. p. 235.
13. Alder, K.I. and Sherrington, D.C. "Synthesis of spherical particulate polysiloxane resins as catalyst supports. En: *Chem. Commun.* London. 1998. p. 131.
14. Salles, L. *et al.* "Preparation of various onium tetrakis (oxodiperoxomolybdo) phosphates (3). Structure and reactivity towards olefins under biphasic conditions". En: *New J. Chem.* Vol. 17. Paris. 1993. 367.
15. Aubry, C. *et al.* "Reinvestigation of Epoxidation Using Tungsten-Based Precursors and Hydrogen Peroxide in a Biphasic Medium". En: *Inorg. Chem.* Vol. 30. Washington. 1991. p. 4.409.
16. Duncan, D.C. *et al.* "Mechanism and Dynamics in the $H_3[PW_{12}O_{40}]$ -Catalyzed Selective Epoxidation of terminal Olefins by H_2O_2 . Formation, Reactivity, and Stability of $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ ". En: *J. Amer. Chem. Soc.* Vol. 117. Washington. 1995. p. 681.
17. Mimoun, H. *et al.* "Nouveaux complexes peroxydiques covalents du molybdène et du tungstène avec les bases organiques". En: *Bull. Soc. Chim. Fr.* Paris. 1969. p. 1.481.
18. Constant, R. *et al.* "Iron-Substituted Dawson-type tungstodiphosphates: synthesis, characterization, and single or multiple initial electronation due to the substituent nature or position". En: *Inorg. Chem.* Vol. 36. Washington. 1997. p. 4.961.
19. Tsigdinos, G.A. "Spectra of heteropoly compounds". En: *Top. Curr. Chem.* Vol. 76. Berlin. 1978. p. 54.
20. Sherrington, D.C. and Simpson, S. "Polymer-Supported Mo and V Cyclohexene Epoxidation Catalysts: Activation, Activity, and Stability". En: *J. Catal.* Vol. 131. New York. 1991. p. 115.
21. Stamenova, R.T. *et al.* "Polymer-Supported Molybdenum and Vanadium Catalysts for Epoxidation of Alkenes by Alkyl Hydroperoxides". En: *J. Appl. Polym. Sci.* Vol. 42. New York. 1991. p. 807.
22. Kurusu, Y. *et al.* "Epoxidation with t-butyl hydroperoxide in the presence of molybdenum peroxide and polymer-immobilized molybdenum peroxide". En: *J. Mol. Catal., A.* Vol. 37. *Amsterdam.* 1986. p. 235.