

Efecto de la hidrofobicidad de Ti-MCM-41 en la epoxidación del α -pineno

Lina María González Rodríguez, Jairo Alexander Quintero, Aída Luz Villa, y Consuelo Montes de Correa*

(Recibido el 26 de febrero de 2002)

Resumen

Se evaluó el efecto de la hidrofobicidad de la superficie del catalizador Ti-MCM-41 en la epoxidación de α -pineno, usando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) o terbutilhidroperóxido (TBHP) como agentes oxidantes. Cuando se utiliza TBHP como agente oxidante se logra mayor selectividad hacia el epóxido y con el H_2O_2 se logra mayor conversión. La sililación con hexametildisilazano (HMDS), conduce a incrementar la selectividad cuando se usa peróxido de hidrógeno, aunque la conversión del α -pineno se disminuye.

----- *Palabras clave:* Ti-MCM-41, epoxidación α -pineno, sililación, hidrofobicidad.

Hydrophobicity of Ti-MCM-41 on α -pinene epoxidation

Abstract

Ti-MCM-41 was modified by silylation and the resulting materials were used as catalysts for α -pinene epoxidation. Hydrogen peroxide (H_2O_2) or tert-butyl hydroperoxide (TBHP) were used as oxidants. Higher selectivities are obtained with TBHP. The main effect of silylation is to increase selectivity for α -pinene epoxidation with H_2O_2 .

----- *Key words:* Ti-MCM-41, α -pinene epoxidation, silylation, hydrophobicity.

* Grupo Catálisis Ambiental. Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia. cmontes@catios.udea.edu.co.

Introducción

La incorporación de titanio en materiales con alto contenido de silicio ha permitido el uso exitoso de estos materiales en el campo de la síntesis orgánica, especialmente en las reacciones de oxidación [1, 2]. La zeolita titanio-silicalita (TS-1) fue uno de los primeros materiales sintetizados [1]; sin embargo, debido al tamaño de poro (0,7 nm) su uso está restringido para moléculas pequeñas.

Corma y colaboradores [3] encontraron que la Ti-MCM-41, material que consiste en un arreglo hexagonal de nanotubos de sílice, en donde algunos átomos de silicio están sustituidos por titanio, podría ser usada como catalizador para la epoxidación de moléculas grandes. Los materiales del tipo MCM-41 contienen mesoporos con aberturas entre 2 y 10 nm. Por esta razón se han utilizado catalizadores de este tipo para la epoxidación del α -pineno [4, 5], reacción de interés al nivel industrial para la producción de fragancias [6, 7] y productos farmacéuticos [8, 9] evitando el uso de procesos estequiométricos que se consideran obsoletos, ya que son poco amigables para el ambiente [7].

Infortunadamente hasta la fecha, se han obtenido bajas conversiones y selectividades en la epoxidación de alquenos con Ti-MCM-41 debido a la presencia de grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) y titanol ($=\text{Ti-OH}$) en la superficie del material [4,10,11]. Dada su naturaleza hidrofílica, estos grupos son más selectivos a la adsorción de agua [12], y pueden causar el rompimiento del epóxido debido a la acción de la acidez Brönsted inducida por la presencia de agua [11, 13].

El carácter hidrofílico de Ti-MCM-41, favorece la actividad para reacciones de epoxidación cuando se usan peróxidos orgánicos como agentes oxidantes (terbutilhidroperóxido, TBHP) en lugar de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) [3]. Sin embargo, sería deseable usar H_2O_2 ya que el único subproducto que se obtiene de la descomposición de H_2O_2 es agua [14].

La modificación de la superficie de la malla mesoporosa MCM-41 [15] mediante la sililación (sustitución de hidrógenos por alquilsilanos), ha permitido incrementar tanto la hidrofobicidad como la estabilidad bajo condiciones hidrotérmicas. Este mismo procedimiento se ha realizado con Ti-MCM-41 y se ha encontrado que en la epoxidación de ciclohexeno se incrementa la conversión de un 65 a un 90%, con una selectividad hacia el epóxido de un 99% [11].

En este artículo se presentan los resultados obtenidos al evaluar la actividad de la Ti-MCM-41 sin *sililar* y *sililada* en la epoxidación de α -pineno, con TBHP y H_2O_2 como agentes oxidantes.

Sección experimental

Preparación de Ti-MCM-41

El catalizador Ti-MCM-41 se preparó de acuerdo con el método estandarizado en el Grupo de Catálisis Ambiental [16]. Se varió la relación silicio/titanio (Si/Ti) en el gel de síntesis como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1 Variación de la relación silicio/titanio de los catalizadores Ti-MCM-41

Relación Si/Ti	Denominación
5	TM-5
10	TM-10
20	TM-20
30	TM-30
50	TM-50
80	TM-80

TM: Ti-MCM-41.

Sililación de Ti-MCM41

Como agente *sililante* se usó el hexametildisilazano (HMDS). La presencia de humedad se evitó realizando las *sililaciones* bajo atmósfera de nitrógeno.

El recipiente donde se efectuaron las *sililaciones* se pretrató según el siguiente procedimiento [17]:

El recipiente se lavó y se secó a 120 °C, luego se dejó enfriar en un desecador (con el fin de que el recipiente no adsorbiera humedad), posteriormente se le adicionó una solución de HMDS (0,1%) en n-hexano previamente secado con zeolita A. Se agitó la solución durante 24 h a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Después de este tratamiento se evitó el contacto del recipiente con la humedad, para ello se almacenó en un desecador.

El catalizador también se pretrató antes de ser *sililado*, secándolo por una noche a 100 °C o a 90 °C al vacío por 1 h.

La relación agente *sililante*/catalizador y el tipo de solvente se seleccionaron de la literatura [17-19]. El procedimiento general se describe en la figura 1 y en la tabla 2 se resumen los métodos utilizados.

Caracterización de Ti-MCM-41

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron en un equipo Bruker AXS usando radiación Cu- $k\alpha$ a 40 kV y 30 mA, 2θ entre 2-10°. El análisis UV-VIS se realizó en un equipo Perkin Elmer Lambda 7 usando BaSO₄ como blanco. Los análisis de espectroscopia infrarroja se realizaron en un equipo Mattson FTIR 5000. El análisis termogravimétrico (TGA) se realizó en

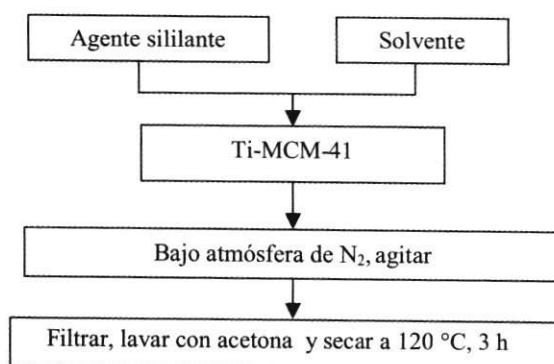


Figura 1 Esquema del procedimiento de *sililación* del catalizador Ti-MCM-41

un equipo Universal V2.5 TA Instruments, entre 25 y 800 °C.

Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en reactores de vidrio con tres aberturas, para adaptar un sistema de reflujo, un termopar y una *septa* para tomar las muestras. El calentamiento se realizó mediante una manta térmica y el termopar se acopló a un controlador de temperatura.

La mezcla de reacción consistió en el catalizador, el solvente (acetonitrilo), el α -pineno y el agente oxidante (H₂O₂ o TBHP). Se usaron dos temperaturas dependiendo del agente oxidante, 70 °C con el H₂O₂ y 55 °C con el TBHP. Se tomaron muestras de reacción a las 2, 4 y 6 h.

Tabla 2 Métodos de *sililación* empleados con los catalizadores Ti-MCM-41

Método	Catalizador	HMDS*	Solvente	T (°C)	t _{contacto} (h)	Referencia	Denominación
1	TM-50	2,50 ml	n-hexano*	25	14	18	TM-50 (S1)
2	TM-50	15,00 g	ninguno	25	16	19	TM-50 (S2)
3	TM-10	1,00 g	Tolueno*	25	2	20	TM-10 (S3)
	TM-30	0,13 g	Tolueno*	25	2		TM-30 (S3)
	TM-30	0,13 g	Tolueno*	120	2		TM-30 (S4)

* Secado previamente con zeolita A.

Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Varian Star 3.400, equipado con detector de ionización de llama, usando una columna capilar DB-1 (50 m de longitud y 32 mm de diámetro). La actividad catalítica de los catalizadores se evaluó en términos de la conversión del α -pineno y de la selectividad hacia el epóxido de α -pineno, usando el método de normalización de áreas.

Análisis de resultados y discusión

Síntesis de los catalizadores

Preparación de Ti-MCM-41

Los difractogramas de los catalizadores sintetizados muestran que se obtuvo la estructura de la MCM-41, ya que presentaron el pico característico de estos materiales ($\sim 2\theta = 2.3^\circ$) [17] (ver figuras 2 y 3). Se puede observar que cuando se

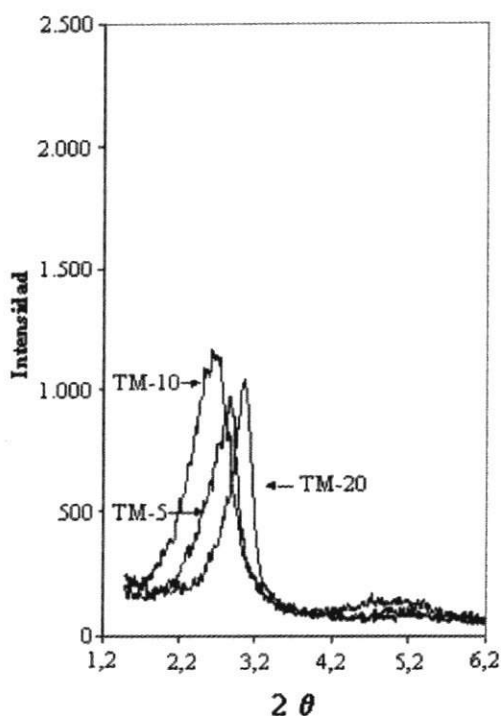


Figura 2 DRX de los catalizadores TM-5, TM-10, TM-20

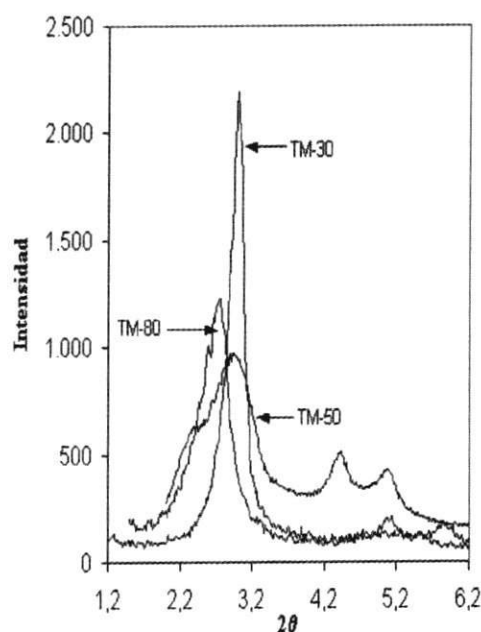


Figura 3 DRX de los catalizadores TM-30, TM-50, TM-80

incorpora titanio a la estructura se presenta un desplazamiento hacia la derecha de dicho pico [3] y disminución en la intensidad [20] con respecto a la MCM-41 ($I_{2\theta = 2.3^\circ} = 2383$ cps).

Se encontró que al variar la relación Si/Ti en el gel de síntesis, se presenta un máximo en la intensidad cuando esa relación es igual a 30. La figura 3 muestra además que el material TM-30 presenta los picos correspondientes a las difracciones 110 y 200.

El análisis UV-Vis realizado al catalizador TM-30 (ver figura 4) demuestra que el titanio se incorporó en la estructura de MCM-41 y que su coordinación es tetragonal, ya que se presenta la banda intensa a 215 nm [3]. En algunos estudios se ha reportado que esta es la forma activa del titanio cuando se utiliza en reacciones de oxidación [12].

Se realizaron análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) a los catalizadores TM-50 y TM-30. En ambos se observa una banda a

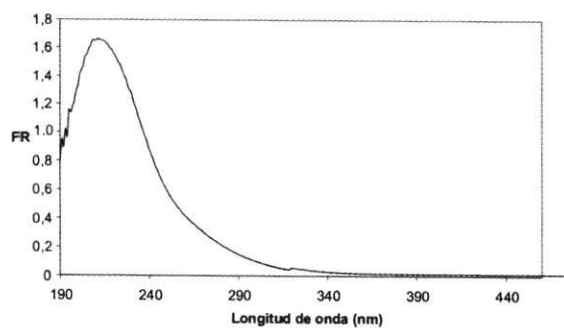


Figura 4 Análisis UV-VIS de TM-30

960 cm^{-1} , la cual en los silicatos puros, se asigna a las vibraciones del enlace Si-OH y en los titanosilicatos, a los estiramientos de los enlaces Si-O-Ti [3, 21]. En la figura 5 se muestra el espectro FTIR del catalizador TM-50.

El análisis termogravimétrico (TGA) realizado al catalizador TM-50 (ver figura 6) muestra que alrededor de 100 $^{\circ}\text{C}$, pierde 4,1% de peso debido a la pérdida de agua adsorbida físicamente. Entre 100 y 400 $^{\circ}\text{C}$ la pérdida de peso de alrededor de 2,6%, se asigna a la descomposición de especies de carbón residual. Finalmente, se observa una pérdida de aproximadamente 2,0% debida a la deshidroxilación de los grupos SiOH.

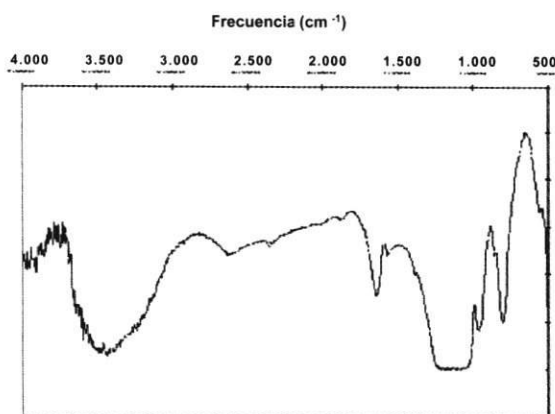


Figura 5 Espectros FTIR del catalizador TM-50

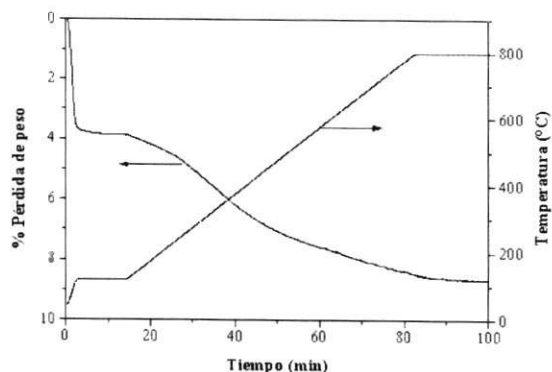


Figura 6 Análisis TGA para el catalizador TM50

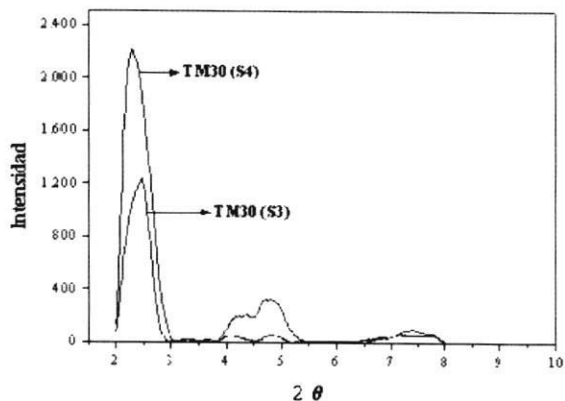
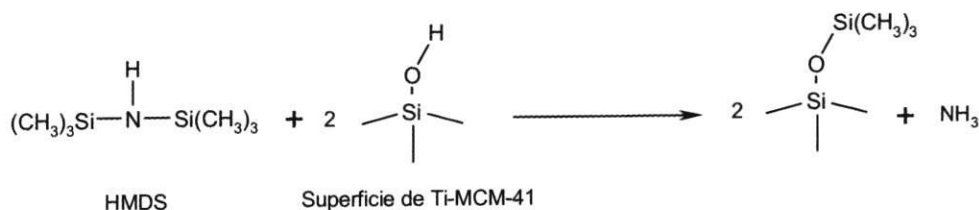


Figura 7 DRX de los catalizadores TM30 (S3) y TM-30 (S4)

Se observó que la estructura del material no se afectó con la *sililación* e incluso se encontró que la intensidad del pico característico aumentó. En la figura 7 se muestra el efecto de la *sililación* en el catalizador TM-30.

Con el análisis FTIR (ver figura 8) se pudo comprobar la aparición de una nueva banda a 1.260 cm^{-1} , la cual se asigna a los estiramientos Si-(CH_3)₃ [21]; grupos que son el resultado del proceso de *sililación*, de acuerdo con la siguiente reacción [8, 9]:



Cuando se compara el efecto de la temperatura en el procedimiento de *sililación* del catalizador TM-30 (figura 9), se observa que la banda que aparece a 1.260 cm^{-1} , es más intensa en el catalizador que ha sido *sililado* a 120°C e incluso se observa que la banda a 960 cm^{-1} disminuye.

damente 1,5% en peso entre $400\text{-}800^\circ \text{C}$ muestra que los grupos Si-OH disminuyeron.

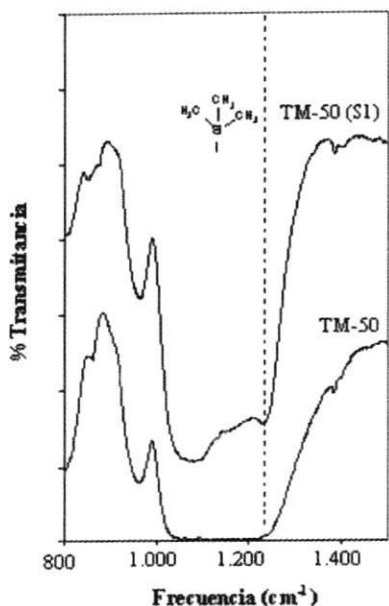


Figura 8 Comparación de los espectros FTIR de los catalizadores TM-50 y TM-50 (S1)

En la figura 10 se muestra el análisis termogravimétrico realizado al catalizador TM-50 sililado por el método 1 (TM-50 (S1)). A diferencia del catalizador sin *sililar* la pérdida de agua a 100°C es menor (3,0%), sugiriendo que el catalizador quedó más hidrofóbico. La pérdida entre 100 y 400°C es mayor (5%) evidenciando la inclusión de grupos metil pertenecientes al agente *sililante*. Finalmente, la pérdida de aproxima-

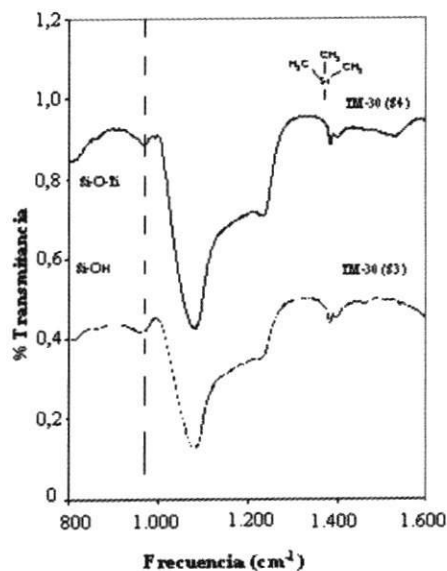


Figura 9 Comparación de los espectros FTIR de los catalizadores TM-30 (S3) y TM-30 (S4)

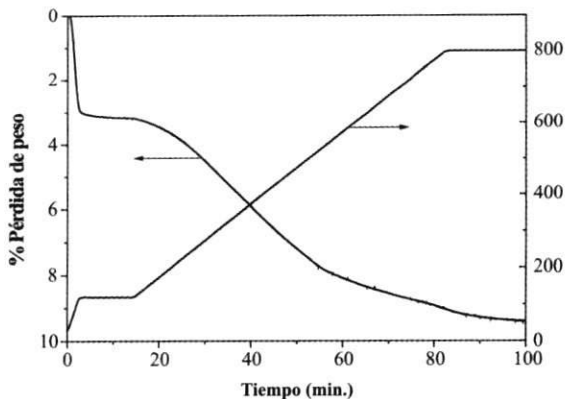


Figura 10 Análisis TGA para el catalizador TM50 (S1)

Pruebas catalíticas

Influencia de la relación Si/Ti en la actividad de Ti-MCM-41

En las figuras 11 y 12 se presenta el efecto de la variación Si/Ti en la actividad de Ti-MCM-41 en la epoxidación del α -pineno usando H_2O_2 y TBHP como agentes oxidantes.

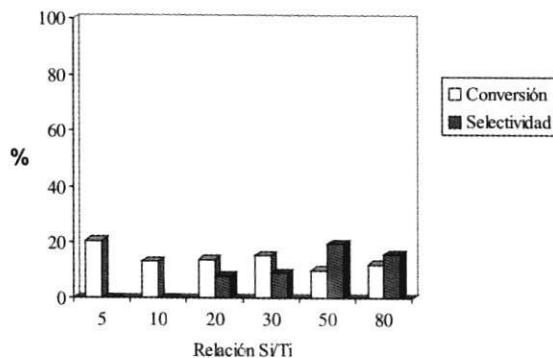


Figura 11 Comparación del efecto de la relación Si/Ti en la actividad de Ti-MCM-41 con H_2O_2 como agente oxidante, después de 6 h de reacción. Condiciones de reacción: α -pineno (1 mmol), agente oxidante (3 mmol), acetonitrilo (5 g), 70 °C

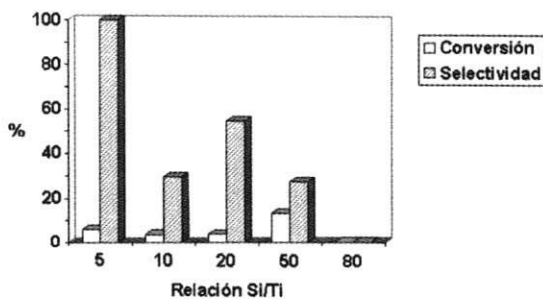


Figura 12 Comparación del efecto de la relación Si/Ti en la actividad de Ti-MCM-41 con TBHP como agente oxidante, después de 6 h de reacción. Condiciones de reacción: α -pineno (1 mmol), agente oxidante (3 mmol), acetonitrilo (5 g), 55 °C

Se observa que con los catalizadores con mayor cantidad de titanio (menor relación Si/Ti) se obtiene mayor conversión con el H_2O_2 (figura 11) que con TBHP (figura 12); sin embargo, se ob-

tienen mejores selectividades al epóxido de α -pineno con TBHP, lo cual puede deberse a la menor presencia de agua en el medio de reacción.

Influencia de la sililación en la actividad de Ti-MCM-41 en la epoxidación del α -pineno

Contrario a lo reportado por Corma y colaboradores [11], con la epoxidación del ciclohexeno, la conversión de α -pineno con el material sililado disminuye notablemente y en algunos casos se inhibe totalmente (catalizadores TM-30 (S3) y TM-30 (S4)), cuando se usa H_2O_2 como agente oxidante.

Aunque la conversión disminuye con los catalizadores TM-10 y TM-50 (tabla 3) la selectividad hacia el epóxido se incrementa. En el caso del catalizador TM-10 la selectividad se incrementa de 0 a 100%.

Cuando se varía la relación agente sililante/catalizador (catalizadores TM-50 (S1) y TM-50 (S2)) para relaciones 4 y 30 respectivamente (figura 13), se observa que con una relación alta hay una desactivación total del material cuando se usa TBHP como agente oxidante.

También se encontró que con este agente oxidante el catalizador sólo presenta actividad hasta las 4 h de reacción.

Conclusiones

Los catalizadores Ti-MCM-41 sintetizados presentan características propias de este tipo de materiales. Aunque el titanio se encuentra en su forma activa para reacciones de oxidación se observaron conversiones bajas en la epoxidación del α -pineno cuando se usan H_2O_2 o TBHP como agentes oxidantes. No obstante, cuando se usa TBHP las selectividades son mayores. La modificación de la superficie de Ti-MCM-41 mediante *sililación* con hexametildisilazano (HMDS), permitió aumentar la selectividad de Ti-MCM-41 hacia el epóxido de α -pineno con

Tabla 3 Actividad catalítica de los catalizadores TM-10, TM-50, TM-10 (S3) y TM-50 (S1)

Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)
TM-10	2	18	0
	4	20	0
	6	21	0
TM-50	2	6	31
	4	9	23
	6	10	19
TM-10 (S3)	2	0	0
	4	4	100
	6	8	100
TM-50 (S1)	2	4	56
	4	8	45
	6	3	100

Condiciones de reacción: Catalizador (0,02 g), α -pineno (1 mmol), H_2O_2 (3 mmol), acetonitrilo (5 g), 70 °C.

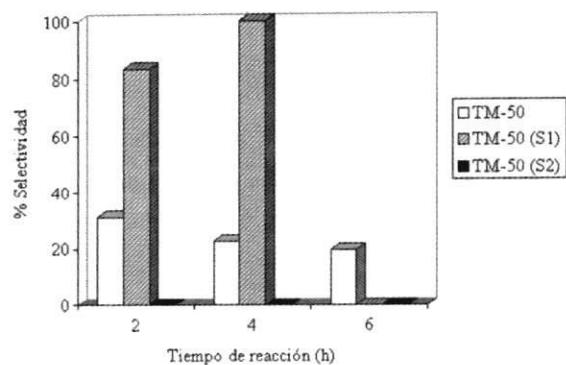


Figura 13 Efecto de la cantidad de agente sililante y del tiempo de reacción en la actividad del catalizador TM-50 cuando se usa TBHP como agente oxidante. Condiciones de reacción: α -pineno (1 mmol), TBHP (3 mmol), acetonitrilo (5 g), 55 °C

H_2O_2 . La disminución en la conversión puede deberse a la inaccesibilidad de los sitios de Ti como consecuencia de la adición de los grupos trimetilsilano.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CODI de la Universidad de Antioquia por el apoyo para la realización de esta investigación.

Bibliografía

1. Corma, A.; Esteve, P.; Martínez, A.; Valencia, S. "Oxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide and tert-butyl hydroperoxide on Ti-Beta catalyst". *J. Catal.* 1995, 152, 18.
2. Hulea, V.; Dumitriu, E.; Patcas, F.; Ropot, R.; Graffin, P.; Moreau, P. "Cyclopentene oxidation with H_2O_2 over Ti-containing zeolites". *Appl. Catal. A* 1998, 170, 169.
3. Blasco, T.; Corma, A.; Navarro, M.T.; Pérez Pariente, J. "Synthesis, Characterization, and Catalytic activity of Ti-MCM-41 Structures". *J. Catal.* 1995, 156, 65.
4. Fraille, J.M.; García, J.I.; Mayoral, J.A.; Vispe, E.; Brown, D.R.; Naderi, M. "Silica-supported Titanium derivatives as catalysts for the Epoxidation of alkenes with Hydrogen Peroxide". *5th International Symposium*

- on *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemical*, Lyon (Fr) 1999.
5. D'Trong, O.; Kappor, M.P.; Joshi, P.N.; Bonneviot, L.; Kaliaguine, S. "Catalytic epoxidation of α -pinene over bifunctional mesoporous molecular sieves" *Catal. Letters* 1997, 44, 171.
 6. Singh, R.; Dutta, P.K. "Use of surface-modified zeolite Y for extraction of metal ions from aqueous to organic phase". *Microporous Mesoporous Mater.* 1999, 32, 29.
 7. Van Keleian, I. "Inorganic Porous fillers in Organic Polymer membranes" Chapter III. *Silylation of zeolites*.
 8. López, C.M.; Machado, F.J.; Rodríguez, K.; Mendez, B.; Hasegawa, M.; Pekerar, S. "Selective liquid-phase transformation of α -pinene over dealuminated mordenites and Y-zeolites". *Appl. Catal. A* 1998, 173, 75.
 9. Sels, B.F.; Villa, A.L.; Hoegaerts, D.; De Vos, D.E.; Jacobs, P.A. "Application of heterogenized oxidation catalysts to reactions of terpenic and other olefins with H_2O_2 ". *Topics in Catalysis*. 2000, 13, 223.
 10. Müller, C.A.; Maciejewski, M.; Mallat, T.; Baiker, A. "Organically modified titania-silica aerogels for the epoxidation of olefins and allylic alcohols". *J. Catal.* 1999, 184, 280.
 11. Corma, A.; Domine, M.; Gaona, J.A.; Jordá, J.L.; Navarro, M.T.; Rey, F.; Pérez-Pariente, J.; Tsuji, J.; McCuloc, B.; Nemeth, L.T "Strategies to improve the epoxidation activity and selectivity of Ti-MCM-41". *Chem. Commun.* 1998, 2211.
 12. Peña, M.L.; Dellarocca, V.; Rey, F.; Corma, A.; Coluccia, S.; Marchese, L. "Elucidating the local environment of Ti(IV) active sites in Ti-MCM-48: a comparison between silylated and calcined catalysts". *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 44-45, 345.
 13. Wouters, B.H.; Chen, T.; Dewilde, M.; Grobet, P.J. "Reactivity of the surface hydroxyl groups of MCM-41 towards silylation with trimethylchlorosilane". *Microporous Mesoporous Mater.* 2001, 44-45, 453.
 14. Bhaumik, A.; Tatsumi, T. "Organically modified titanium-rich Ti-MCM-41, efficient catalysts for epoxidation reactions". *J. Catal.* 2000, 189, 31.
 15. Tatsumi, T.; Koyano, K.A.; Tanaka, Y.; Nakata, S. "Stabilization of M41S materials by trimethylsilylation". *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998, 117, 143.
 16. Flórez, M.C.; Restrepo, L.; Cárdenas, J.A. "Síntesis y caracterización de Ti-MCM-41". *Tesis Ingeniería Química*, Universidad de Antioquia, 2001.
 17. Anwander, R.; Nagl, I.; Widenmeyer, M.; Engelhardt, G.; Groeger, O.; Palm, C.; Röser, T. "Surface characterization and functionalization of MCM-41 silicas via silazane silylation" *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 3532.
 18. Koyano, K.A.; Tatsumi, T.; Tanaka, Y.; Nakata, S. "Stabilization of mesoporous molecular sieves by trimethylsilylation". *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 9436.
 19. D'Amore, M.B.; Schwarz, S. "Trimethylsilylation of ordered and disordered titanisilicates: improvements in epoxidation with aqueous H_2O_2 from micro- to mesopores and beyond". *Chem. Commun.* 1999, 121.
 20. Anh, W.; Lee, D.; Kim, T. Post-synthetic preparation of titanium-containing mesopore molecular sieves" *Appl. Catal. A*, 1999, 181, 34.
 21. Bu, J.; Rhee, H-K. "Silylation of Ti-MCM-41 by trimethylsilyl-imidazole and its effect on the olefin epoxidation with aqueous H_2O_2 ". *Catal. Letters* 2000, 66, 245.