

Empleo de resinas poliméricas como soporte de catalizadores $\text{MOO}_2(\text{ACAC})_2$ en la epoxidación de ciclohexeno

GLORIA DEL C. BORDA GUERRA*
HUGO ALFONSO ROJAS SARMIENTO**
PATRICIO REYES NÚÑEZ***

* Instituto Técnico Gonzalo Suárez Rendón

** Facultad de Ciencias Escuela de Química, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

*** Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Edmundo Larenas 129, Concepción, Chile
gborda98@hotmail.com

Resumen

Se estudio la epoxidación de ciclohexeno empleando como catalizadores $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ soportado sobre resinas 4-vinilpiridina-estireno con distinto grado de entrecruzamiento. Como entrecruzador se usó divinilbenceno. La actividad por sitio activo observada fue mayor en el caso de la reacción homogénea comparada con el complejo soportado. Prácticamente no se observó lixiviación de la fase activa durante la reacción en presencia de los catalizadores soportados en las resinas. El soporte obtenido cuando se usó un 4% de divinilbenceno generó la mayor actividad de los sistemas heterogéneos.

Abstract

The epoxidation of cyclohexene on polymeric resins based on a copolymer 4 vinylpyridine-styrene supported $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ has been studied. Different content of crosslinking agent (divinylbenzene) was used (2, 4 and 6 mole%). Higher activity per site was displayed by the homogeneous catalysts compared with the heterogeneous systems. Almost no leaching was detected during the reaction in the resins supported catalysts. The catalyst prepared using 4% of crosslinking agent showed the highest activity.

Introducción

La epoxidación de alquenos frecuentemente se efectúa en fase líquida empleando complejos de metales de transición como catalizadores y en la mayoría de los casos se emplea como agente oxidante hidroperóxidos orgánicos (1,2). Entre los catalizadores más utilizados están los complejos de Mo, tales como: $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, naftenato, oxinato, resinato de molibdeno(3,4) y otros especialmente aquellos fácilmente solubles en medio de reacción, los que exhiben una buena actividad. La dificultad que representa la separación de reactivos y productos del catalizador hace que se intente heterogeneizar los catalizadores en un soporte sólido. Sin embargo, al emplear los tradicionales soportes inorgánicos como Al_2O_3 , SiO_2 o TiO_2 , las interacciones que se logra entre soporte y fase activa son débiles, por lo que parte significativa de los complejos pasan a la solución, siendo difícil distinguir si el catalizador está operando en fase homogénea o heterogénea. Uno de los sistemas heterogéneos que opera para procesos de epoxidación es el patentado por Shell basado en Ti disperso sobre sílice, empleando hidroperóxido de etilbenceno como agente oxidante. Para el caso de complejos organometálicos, se puede lograr una mayor interacción con el soporte mediante el empleo de resinas funcionalizadas insolubles (5). En estos sistemas se puede minimizar la cantidad de complejo redissuelto en el transcurso de la reacción.

En el presente trabajo se estudia la epoxidación de ciclohexeno sobre complejos de $\text{MoO}_2(\text{acac})$ insertados en una matriz

polimérica de un copolimérico de 4-vinilpiridina y estireno polimerizada en presencia de un entrecruzador. La reacción se estudió a diversas temperaturas, 40, 50 y 60°C, en un reactor batch.

Parte experimental

Las matrices poliméricas fueron obtenidas por polimerización radicalaria empleando 4-vinilpiridina y estireno como monómeros, divinilbenceno como entrecruzador y azoisobutironitrilo como iniciador. Las reacciones de polimerización se efectuaron a 70°C por 8 h, obteniéndose un rendimiento de polimerización superior al 90%. La estabilidad térmica de ambas resinas fue aceptable, detectándose pérdidas inferiores al 1% a temperaturas de hasta 150°C.

El complejo $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ se preparó siguiendo el método propuesto por Jones (6) modificado, en el cual una solución acuosa de heptamolibdato de amonio, es acidulada con gotas de solución de HNO_3 hasta un pH 3.5. Se adicionó a ésta solución de acetilacetona y se agitó vigorosamente durante 3h. Se obtuvo un sólido amarillo, el que fue filtrado, lavado, secado en vacío y posteriormente recristalizado para su purificación. El sólido obtenido, fue sometido a análisis elemental e IR para su caracterización y presentó un punto de fusión de 183°C.

Para proceder a la incorporación del complejo a la matriz, una solución de éste en 1,2 dicloroetano se trató con la resina a reflujo por 72 h a 60°C. Luego, el sólido obtenido fue secado en vacío a 40°C, previo a su caracterización o uso catalítico.

El contenido de Mo del complejo y de los catalizadores se efectuó por espectrometría de Absorción Atómica, empleando una equipo Perkin Elmer 3100.

Los estudios de estabilidad térmica se efectuaron en una termobalanza PolymerLab, en aire, usando un programa de calentamiento de $10^{\circ}/\text{min}$. Los estudios de FTIR se realizaron en un espectrómetro Magna Nicolet 550. Los espectros del complejo y de los catalizadores frescos y luego de usados en reacción se tomaron empleando el método de la pastilla de KBr.

La superficie específica de los catalizadores se determinó por adsorción de CO_2 a 273 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010.

Estudios morfológicos de soportes y catalizadores se efectuaron en un microscopio de barrido AUTOSCAN.

Los ensayos catalíticos se efectuaron en un reactor batch de vidrio provisto de un sistema de agitación constante de 400 rpm, bajo flujo de He. La reacción se efectuó a las temperaturas de 40, 50 y 60°C empleando dicloroetano como solvente, terbutilhidroperóxido como agente oxidante y ciclohexeno como olefina. En los estudios catalíticos, se empleó un volumen total de solución de 60 ml, con concentraciones iniciales de ciclohexeno y terbutilhidroperóxido de 0.821 y 0.55 M respectivamente. La masa de catalizador empleado en los tests catalíticos fue de 100 mg para los depositados en las resinas. El análisis de reaccionantes y productos se efectuó por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

Resultados y discusión

El anclaje del complejo de Mo al soporte fue exitosamente logrado con contenidos

de Mo que crecen a medida que se incrementa el % de entrecruzador. Así, la cantidad de fase activa anclada en la resina fue de 0.45, 0.70 y 1.55 mmole/g al modificarse la cantidad de entrecruzador de 2 al 4 y al 6% respectivamente. En todos los casos la razón (en moles), centro ligando de la resina:metal fue mayor que 1 sugiriendo que cada centro metálico es acompañado al menos a un centro de la matriz polimérica. Los complejos depositados en las resinas poseen un color verde claro. El espectro del complejo de Mo muestra una banda en doblete en la región cercana a 940 cm^{-1} atribuible a modos de estiramiento terminales de enlaces $\text{Mo}=\text{O}$, indicativo de la presencia de centros oxomolibdeno, los cuales también están presentes en los complejos anclados en las resinas. Estudios de FTIR indican algunos cambios en la intensidad de algunas bandas en los catalizadores usados respecto a los catalizadores frescos, revelando que se han producido sólo ligeras modificaciones en las especies del catalizador, como por ejemplo la disminución de la banda a 940 cm^{-1} (enlace $\text{Mo}=\text{O}$) e incremento de la banda a 2992 cm^{-1} .

La presencia de cantidades crecientes de entrecruzador, provoca cambios morfológicos y superficiales de interés en los sólidos. Así, al incrementarse la cantidad del DVB de 2 a 4 % y a 6%, la superficie específica evoluciona de 58 a 76 y $117\text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Al mismo tiempo, las micrografías revelan modificaciones en la morfología de la muestra. Esto puede observarse claramente en la figura 1 donde se compara las micrografías del complejo, soporte y complejo anclado en una de las resinas estudiadas. Es evidente una disgregación de las micropartículas de resina al incorporarse el complejo. También es posible observar la generación de especies con forma de ovillos, en los catalizadores.

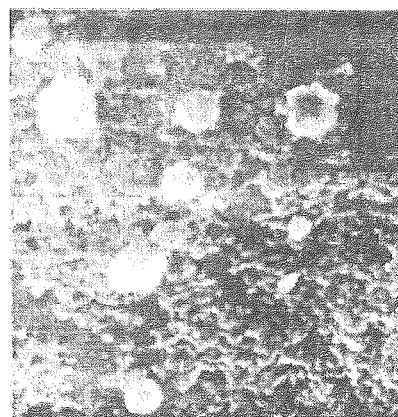


Figura 1
Micrografías del complejo de Mo, matriz polimérica y catalizador

En la figura 2 se muestra la evolución de la conversión del ciclohexeno con el tiempo de reacción a distintas temperaturas para uno de los catalizadores estudiados. El aumento de temperatura provoca un crecimiento importante en la conversión. Los catalizadores exhiben en todos los casos una actividad que crece en forma casi exponencial con el tiempo de reacción, con diferencias significativas en los niveles de conversión. Los mejores resultados se encontraron para el catalizador preparado sobre una resina 4-vinilpiridina estireno preparada con un 4% de entrecruzador. Es sabido que la presencia de entrecruzador durante la formación de un polímero permite modificar sustancialmente sus propiedades, entre ellas la superficie específica y porosidad. En general, muy bajas cantidades de entrecruzador, pueden hacer que el polímero sea demasiado flexible o incluso

soluble. Un incremento en la cantidad de entrecruzador, permite la obtención de sólidos más ramificados, de mayor superficie específica y dureza. Cantidades demasiado altas de éste, pueden generar sólidos con excesiva microporosidad, que pueden tener resultados adversos si se desea su empleo como soporte de catalizadores, por limitaciones de acceso a los sitios activos. A diferencia de resultados previos (6) en los que se encontró que catalizadores basados en $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ soportados en resinas ácidas conducían en una reacción paralela a la formación de terbutanol, en los catalizadores sobre resinas básicas, el único producto es el epóxido correspondiente. Esta reacción lateral presenta un significativo incremento con la temperatura, por lo que no se trabajó a temperaturas superiores a 60°C para evitar que ella tenga una contribución significativa.

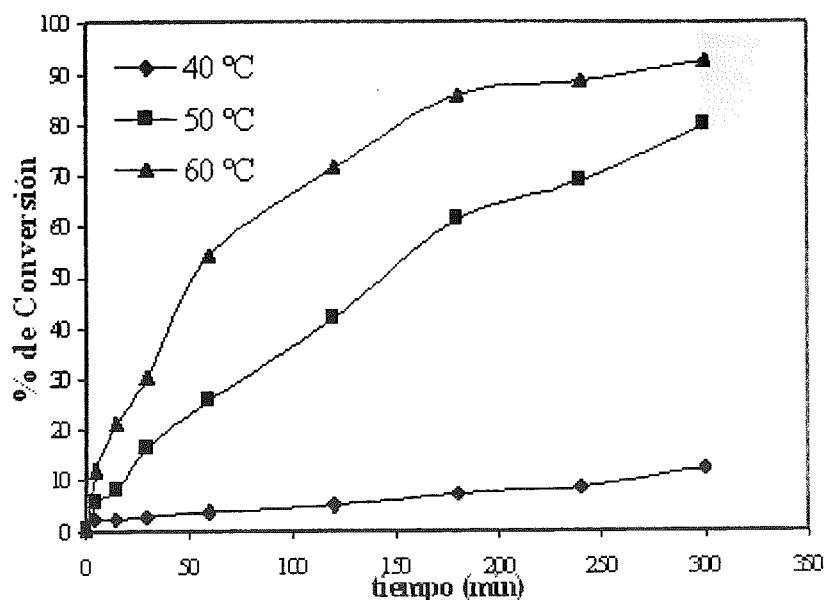


Figura 2
Conversión vs. Tiempo de reacción a diferentes temperaturas para el catalizador preparado con un 4% de entrecruzador

En la Tabla 1 se resume resultados de conversión a tres tiempos y temperaturas de reacción para los catalizadores con diferente porcentaje de entrecruzador en donde se observa un incremento en los niveles de conversión con el tiempo y temperatura de

reacción. Los mejores niveles de conversión para todas las temperaturas estudiadas las presentó el catalizador con 4% de entrecruzador. La presencia de mayores concentraciones de entrecruzador (6%), conduce a catalizadores de menor actividad.

Tabla 1
Conversión de ciclohexeno en función de la temperatura a diversos tiempos de reacción para catalizadores $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ / Resina

Tiempo (min)	Conversión de Ciclohexeno (moles %)								
	$\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{Resina}2\%$			$\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{Resina}4\%$			$\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{Resina}6\%$		
	40°C	50°C	60°C	40°C	50°C	60°C	40°C	50°C	60°C
60	2.6	5.3	9.8	3.8	25.9	54.3	2.9	3.1	3.8
120	3.4	7.4	16.8	5.1	41.9	71.6	3.4	3.8	7.5
180	3.9	9.9	28.6	7.4	61.3	85.7	3.6	4.9	10.6

En la Tabla 2 se presenta una comparación de las velocidades iniciales referida a los sitios activos presentes. La mayor actividad por sitio del catalizador soportado en la re-

sina con 4% de entrecruzador se atribuye a la mayor facilidad de acceso de los reactantes a los sitios activos en éste sólido.

Tabla 2
Actividad por sitio para catalizadores $\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{Resina}$

Catalizador	Actividad por sitio (molec. transf./s sitio) 10^3		
	40°C	50°C	60°C
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{Resina}2\%$	13.4	20.7	39.5
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{Resina}4\%$	11.7	64.4	119
$\text{MoO}_2(\text{acac})_2/\text{Resina}6\%$	3.9	4.2	4.4

Conclusiones

El empleo de resinas funcionalizadas como soportes de catalizadores puede ser un método eficiente para evitar la redisolución de complejos a través de una adecuada interacción, aunque se producen alteraciones en la actividad catalítica.

Los catalizadores de Mo soportados en matrices poliméricas con diferente % de entrecruzador, presentaron un notable incremento en los niveles de conversión con el aumento de tiempo y temperatura de re-

acción. El orden de actividad fue: $\text{MoO}_2(\text{acac})_2 / \text{Resina } 4\% > \text{MoO}_2(\text{acac})_2 / \text{Resina } 2\% > \text{MoO}_2(\text{acac})_2 / \text{Resina } 6\%$ estas diferencias en la actividad son debido a la distinta porosidad y contenido de fase activa de cada catalizador.

Las matrices poliméricas funcionalizadas pueden ser soportes catalíticos de gran interés por su gran estabilidad térmica, fuerte interacción fase activa/soporte que evita la lixiviación de la fase activa durante el transcurso de la reacción

Bibliografía

- R. A. Sheldon, Rec. Trav. Chim, 92, 253 (1973).
 R. Landau, G. A. Sullivan and D. Brown, Chem. Tech., 602 (1979).
 G. R. Howe and R.R. Hiatt, J. Org. Chem., 36, 2493 (1971).
 R. Landau, Hydrocarbon Proc., 46, 141 (1967).
 D. C. Sherrington and D. Simpson, J. Catal., 131, 115 (1991).
 M.M.Jones, J. Am. Chem. Soc., 81, 3188 (1969).