

## OXIDACIÓN DE TRANS-2-HEXEN-1-OL: EFECTO DEL OXIDANTE

B. M. Viola\*<sup>(1)</sup>; E. V. Sabre<sup>(1)</sup>; A. L. Cánepa<sup>(1)</sup>; S. G. Casuscelli<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup> Centro de Investigación y Tecnología Química (CITEQ-CONICET-UTN). Facultad Regional Córdoba, Maestro López esq. Cruz Roja Argentina, 5016, Córdoba, Córdoba.

\*E-mail del autor de contacto: bviola@frc.utn.edu.ar

### INTRODUCCIÓN

Los aceites esenciales son compuestos orgánicos volátiles que se encuentran en la naturaleza. Entre ellos, el trans-2-hexen-1-ol, que pertenece al grupo de C6 que se generan en todos los tejidos verdes de las plantas ante situaciones de daño o estrés (Pang, 2015). Mediante su oxidación se pueden obtener intermediarios estratégicos para la industria química, agroquímica, de fragancias y farmacéutica (Sienel et al., 2008).

Las arcillas minerales son materiales cristalinos formados por silicatos estratificados. Particularmente, la montmorillonita presenta un arreglo formado por una capa octaédrica entre dos capas tetraédricas. Los cationes que se encuentran en su intercapa pueden ser intercambiados por policationes voluminosos (Varma, 2002) que, mediante un tratamiento térmico, se transforman en pilares rígidos dando lugar a sólidos porosos conocidos como arcillas pilareadas (PILCs). Con elevada área específica, porosidad, propiedades ácidas y estabilidad térmica ofrecen un amplio campo de aplicación para procesos catalíticos. A su vez, cuando son modificadas con vanadio, son activas en diferentes reacciones como las oxidaciones y epoxidaciones de alcoholes alílicos (Arfaoui et al., 2010).

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la reacción de oxidación del alcohol (E)-2-hexen-1-ol en fase líquida utilizando peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hidroperóxido de terc-butilo (TBHP) e hidroperóxido de cumeno (HPC) como oxidantes empleando arcillas pilareadas con Ti e impregnadas con V como catalizador.

### MÉTODOS

#### Síntesis de catalizadores

Se inició con un proceso de intercambio de los cationes de la montmorillonita por Na<sup>+</sup>, obteniéndose la Na-mont. Luego, se realizó el proceso de pilareado que consistió en añadir la solución pilareante a 0.5 L de una suspensión de 8 g/L de Na-mont. Dicha solución pilareante se preparó con Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> (Fluka) y HCl 6M en una relación molar H<sup>+</sup>/Ti=2 y la cantidad que se adicionó fue la necesaria para obtener una concentración de 10 mmol de Ti/g de arcilla. Posteriormente, la solución obtenida se mantuvo en agitación por 12 h. Se separó la fracción sólida por centrifugación, se secó y luego calcinó a 450 °C por 2 h obteniéndose la Ti-PILC. Sobre esta última se incorporó V

mediante impregnación húmeda, agregando por goteo una solución acuosa con la cantidad necesaria de sulfato de vanadilo (Sigma Aldrich 99%). El solvente se eliminó en un evaporador rotatorio y el sólido seco se calcinó a 450 °C durante 3 h bajo flujo de aire, denominándose V/Ti-PILC (0.5%), siendo 0.5% la fracción p/p de V en el soporte.

#### Caracterización fisicoquímica

Los patrones de difracción (DRX) se realizaron en un difractómetro D8 Advance BRUKER con radiación CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) 2 $\theta$  entre 2° y 70°. El área específica se obtuvo mediante isotermas de absorción y desorción de N<sub>2</sub> en un equipo Gemini V2.00 Micromeritics.

#### Evaluación catalítica

Las reacciones de oxidación se realizaron en un reactor batch de vidrio de 10 mL conectado a un condensador de reflujo y mediante agitación magnética vigorosa. Se utilizó trans-2-hexen-1-ol (Sigma Aldrich 96%) como sustrato, acetonitrilo (Sintorgan 99,5%) como solvente, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30% p/p, Cicarelli), TBHP (Sigma Aldrich 70%) o HPC (Sigma Aldrich 80%) como oxidantes. Se emplearon relaciones molares de solvente/sustrato=10, sustrato/oxidante=1 y la cantidad de catalizador utilizada fue de 9 g/litro de solución. La temperatura de reacción se mantuvo a 70 °C. Mediante una boca lateral se extrajeron las muestras de reacción que fueron filtradas y posteriormente analizadas por cromatografía gaseosa en un equipo AGILENT 7820 A provisto con una columna HP-1 y un detector FID.

### RESULTADOS

#### Caracterización fisicoquímica

La superficie específica del V/Ti-PILC fue de 105 m<sup>2</sup>/g mientras que la del material de partida fue 31 m<sup>2</sup>/g. El incremento en el área corrobora la formación de pilares que produjeron un aumento en el espaciamiento basal entre las capas de la arcilla. Este incremento también se observa en la Figura 1 donde se muestran los DRX de los materiales a bajo ángulo y se distingue un desplazamiento del pico que corresponde al plano (001).

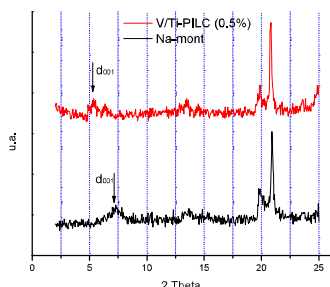


Fig. 1. DRX a bajo ángulo.

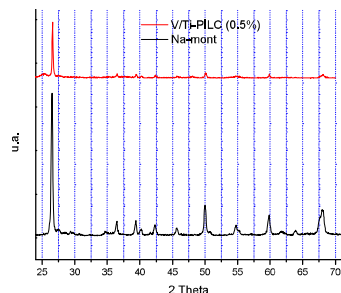


Fig. 2. DRX a alto ángulo.

Mediante la ley de Bragg se obtuvo la distancia entre las láminas siendo de 12.27Å en la Na-mont y 16.00Å en la V/Ti-PILC. En la Figura 2, a 26.7° se observa un pico característico del SiO<sub>2</sub> (cuarzo) (Arfaoui et al., 2009) y una reflexión a 25.2° asignada al TiO<sub>2</sub> en fase anatasa. No se observa presencia de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lo que sugiere que el V se encuentra de manera amorfa o disperso sobre la superficie de la Ti-PILC (Chen et al., 2011).

Evaluación catalítica

Tabla 1. Conversión lograda en 5 h de reacción.

Oxidante	Catalizador	Conversión (% mol)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	2.47
TBHP	-	1.88
HPC	-	2.54
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	V/Ti-PILC (0.5%)	28.47
TBHP	V/Ti-PILC (0.5%)	12.10
HPC	V/Ti-PILC (0.5%)	4.34

La mayor conversión se alcanzó al emplear H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante y V/Ti-PILC (Tabla 1). Para todos los casos analizados se incrementó la conversión del sustrato al incorporar el catalizador en el medio de reacción. Utilizando V/Ti-PILC, se observó el mismo comportamiento con todos los oxidantes estudiados, obteniéndose 2-hexenal como producto mayoritario con selectividades del 66% mol, 76% mol y del 83% mol para el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TBHP e HPC respectivamente (Figura 3A). A pesar de obtener una selectividad al aldehído superior con TBHP e HPC, el rendimiento a 2-hexenal alcanzado con esos oxidantes fue de 9.25% mol y 3.61% mol mientras que con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue del 18.8% mol. Además, el rendimiento a 2,3-epoxihexanol fue del 9.67% mol (Figura 3B). A su vez, el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sólo generó agua como subproducto de reacción mientras que el TBHP y el HPC generaron subproductos orgánicos. Cuando se empleó TBHP, se obtuvo terbutanol, en tanto que el HPC generó fenol, acetofenona e isopropil benceno, entre otros. La causa de las bajas conversiones logradas utilizando TBHP y HPC podría deberse a la estabilidad térmica de los mismos, el impedimento estérico y/o a la diferencia en el contenido de oxígeno activo. Se

continúa trabajando para poder justificar los resultados observados.

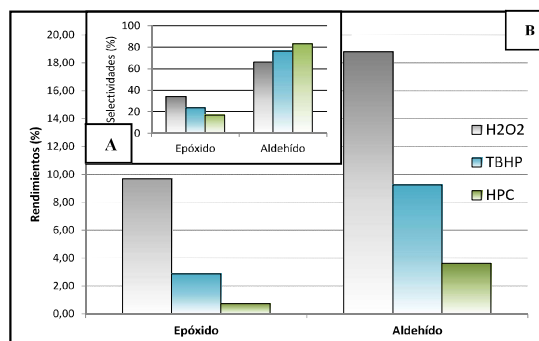


Fig. 3. Selectividades (A) y rendimientos (B) obtenidos.

CONCLUSIONES

La actividad catalítica de la arcilla pilareada con Ti e impregnada con V se evaluó en la reacción de oxidación del trans-2-hexen-1-ol con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, TBHP e HPC. Se obtuvo una conversión de 28.47% mol empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y se alcanzó un rendimiento de reacción del 19% mol para el 2-hexenal. Los resultados obtenidos presentan una ventaja económica, debido al bajo costo del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, además de una ventaja ambiental ya que sólo se genera agua como subproducto de reacción.

REFERENCIAS

Arfaoui, J., Khalfallah Boudali L., Ghorbel, A., Delahay, G., "Effect of vanadium on the behaviour of unsulfated and sulfated Ti-pillared clay catalysts in the SCR of NO by NH<sub>3</sub>", *Catal. Today*, 142, 234-238 (2009).

Arfaoui, J., Khalfallah Boudali L., Ghorbel, A., "Catalytic epoxidation of allylic alcohol (E)-2-Hexen-1-ol over vanadium supported on unsulfated and sulfated titanium pillared montmorillonite catalysts: Effect of sulfate groups and vanadium loading", *Appl. Clay Sci.*, 48 171-178 (2010).

Chen, J., Liu, X., Li, G., Nie, X., An, T., Zhang, S., Zhao, H., "Synthesis and characterization of novel SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> co-pillared montmorillonite composite for adsorption and photocatalytic degradation of hydrophobic organic pollutants in water" *Catal. Today*, 164, 364-369 (2011).

Pang, X., "Biogenic volatile organic compound analyses by PTR-TOF-MS: Calibration, humidity effect and reduced electric field dependency", *J. Environ. Sci.*, 32, 196-206 (2015).

Sienel, G., Rieth, Rowbottom in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Epoxides, John Wiley&Sons, (2008).

Varma, R. S., "Clay and clay-supported reagents in organic synthesis", *Tetrahedron*, 58, 1235-1255 (2002).