

Uso de heteropolioxometalatos con estructura de Preyssler como catalizadores en la preparación de cinamatos alifáticos simples y su aplicación en pinturas antifouling

Ruiz, Diego¹; Sathicq, A. Gabriel²; Pérez, Miriam³; Paola, Analía³; García, Mónica³; Blustein, Guillermo^{1,3}; Romanelli, Gustavo^{1,2*}

1 Centro de Investigación en Sanidad Vegetal (CISaV), Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales, Universidad Nacional de La Plata, Calles 60 y 119, B1904AAN La Plata, República Argentina.

2 Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge Ronco" (CINDECA), Universidad Nacional de La Plata, 47 N° 257, B1900AJK La Plata, Argentina. E-mail: gpr@quimica.unlp.edu.ar

3 Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT), CICPBA-CONICET, Calle 52 e/121 y 122, 1900 La Plata, Argentina.

Palabras Claves: cinamatos de alquilo, estructura de Preyssler, reacción sin solvente, biofouling, pinturas antifouling.

Resumen

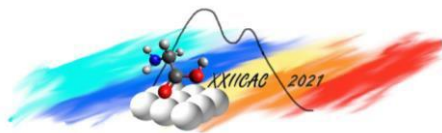
Se estudió la esterificación de alcoholes alifáticos sencillos con ácido cinámico en presencia de catalizadores con estructura de Preyssler ($\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$)⁻¹⁴ en diferentes condiciones de reacción considerando tiempo, temperatura, tipo, cantidad y reúso de catalizador. Las reacciones se llevaron a cabo en ausencia de solventes frente a catalizadores másicos o incluidos en una matriz de sílice. Se obtienen rendimientos excelentes (99%), incluso luego de varios reusos del catalizador (98%). El catalizador más adecuado ($\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}\text{-SiO}_2$) se caracterizó mediante FTIR, microscopía electrónica de barrido (SEM), isotermas de adsorción-desorción de N_2 , y titulación potenciométrica.

Se estudió la actividad antifouling de cuatro cinamatos (metilo, etilo, bencilo e isobutilo) incorporados en pinturas antiincrustantes durante 90 días en el puerto de Mar del Plata. Los resultados de campo indican que el cinamato de isobutilo fue el único que presentó una potente actividad antifouling.

Abstract

Esterification of simple aliphatic alcohols with cinnamic acid was studied in the presence of catalysts with Preyssler structure ($\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$)⁻¹⁴ under different reaction conditions, including time, temperature, type, amount, and reuse of catalyst. Reactions were carried out in the absence of solvents with bulk and silica-matrix catalysts. Excellent yields (99%) were obtained, even after several reuses of catalyst (98%). The most suitable catalyst ($\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}\text{-SiO}_2$) was characterized by FTIR, scanning electron microscopy (SEM), N_2 adsorption-desorption isotherms, and potentiometric titration.

The antifouling activity of four cinnamates (methyl, ethyl, benzyl and isobutyl) incorporated in antifouling paints for 90 days in Mar del Plata harbor was studied. Field results indicate that isobutyl cinnamate was the only one that exhibited a potent antifouling activity.



Introducción

Los cinamatos son ésteres derivados de la estructura del ácido cinámico (ácido 3-fenilpropenoico); Los mismos han sido reportados con una variada gama de bioactividades, como potenciales agentes inhibidores del desarrollo de algunos tipos de cáncer hormona-dependientes (por ej. hiperplasia benigna de próstata y cáncer de mama), o desórdenes neuronales (por ej., la enfermedad de Alzheimer), o con una interesante actividad como plaguicida [1]

Los métodos tradicionales de esterificación parten de cloruros de cinamoilo y un alcohol usando piridina como solvente [2]; o de un ácido cinámico con el alcohol en presencia de agentes esterificantes como N,N'-diciclohexilcarbodiimida [3] o hexafluorofosfato de (benzotriazol-1-iloxi) tris(dimetilamino)fosfonio [4]. Recientemente se han aplicado como catalizadores para tal fin, tanto $\text{TiSiW}_{12}\text{O}_{40}$ soportado sobre titania [5] como bisulfato de sodio [6].

El uso de heteropoliácidos (HPA) sólidos resulta práctico a causa de sus propiedades ácidas y por tratarse de una catálisis de tipo heterogénea. Estos compuestos son ácidos fuertes, variando su acidez con la estructura. El presente trabajo se realizó utilizando el catalizador ($\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}$ (PW)), heteropoliácido con estructura de Preyssler, como también su sal potásica ($\text{K}_{12.5}\text{Na}_{1.5}(\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (PWK)) un análogo incluido en una matriz de sílice ($\text{H}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}\text{-SiO}_2$ (SiPW)) en reacciones de esterificación de ácidos cinámicos con diferentes alcoholes alifáticos.

Además de las actividades biológicas reportadas más arriba para el ácido cinámico, se encontró que un derivado natural proveniente de una alga marina (*Zostera marina*), el ácido zostérico (ácido-p-sulfoxicinámico), posee actividad antifouling [7]. En virtud de ello se decidió preparar derivados más insolubles en agua con la hipótesis de que presentan actividad antiincrustante.

Los objetivos del presente trabajo apuntaron, en primer lugar, al estudio catalítico de la reacción de esterificación del ácido cinámico con distintos alcoholes y, en segunda instancia a la evaluación de la actividad antifouling de los compuestos sintetizados.

Experimental

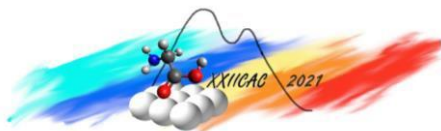
Preparación de los catalizadores.

El ácido de Preyssler másico, PW, fue preparado a partir de una solución acuosa de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 60 °C, a la cual se agregó H_3PO_4 85%, con agitación magnética, gota a gota durante 1 h [8]. La solución ácida se calentó a reflujo durante 24 h y se agregó una gota de Br_2 virando el color de la solución de verde a amarillo. Luego se agregó KCl en varias porciones, precipitando la sal del ácido $\text{K}_{12.5}\text{Na}_{1.5}(\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (PWK). El sólido blanco se separó por filtración, se lavó con solución 2 M de acetato de potasio y se recrystalizó con agua. Para la preparación del ácido respectivo (PW) se disolvió la sal en agua y la solución se hizo pasar reiteradamente por una columna de resina ácida Dowex 50W XD 100-200 mesh. Se eliminó el agua por evaporación a 80 °C y se secó en estufa de vacío durante 24 h, a la misma temperatura.

El ácido de Preyssler incluido sobre sílice (SiPW) se preparó utilizando la técnica sol-gel, mediante metodologías ya reportadas por nuestro laboratorio [9] mezclando con agitación una solución de PW (0,665 g), agua (10 g) y ácido clorhídrico 0,1 M (1 mL) con tetraetilortosilicato (13,062 g). La mezcla se mantuvo por agitación a temperatura ambiente por 5 horas y se dejó envejecer durante 3 días. Posteriormente, el hidrogel se trituró y molió usando un mortero de porcelana. El sólido pulverizado fue lavado con agua destilada (3 x 10 mL) y secado al vacío durante 72 h. Los lavados fueron leídos por UV-Vis con el objetivo de corroborar la posible lixiviación de PW.

Caracterización de los catalizadores.

Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR): Se usó un equipo Bruker IFS 66, midiendo en el rango de 4000-400 cm^{-1} , para obtener los espectros de las distintas muestras, preparadas en forma de



pastillas en KBr. Microscopía electrónica de barrido (SEM): Las micrografías y el barrido por elemento se llevaron a cabo en las condiciones óptimas de análisis (25 eV). Las muestras se fijaron en polvo sobre una banda grafitizada y metalizada con Au en un equipo Philips modelo 505. Las propiedades texturales se determinaron mediante isotermas de adsorción-desorción de N₂ a temperatura de nitrógeno líquido en un equipo Micrometrics ASAP 2020. La fuerza ácida se determinó potenciométricamente mediante una titulación con butilamina (0.025 N) con un equipo 794 Basic Titrino Metrohm. Los sitios ácidos fueron estudiados mediante adsorción de piridina y FT-IR usando una celda de reflectancia difusa *in situ* (Praying Mantis, Harrick)

Procedimiento general para la preparación de cinamato de n-butilo.

Una mezcla de butanol (4 ml), ácido cinámico (1 mmol) y el catalizador másico o incluido en sílice (0,5% mmol), se calentaron a 120°C con agitación durante el tiempo de reacción. Una vez finalizada la reacción el catalizador se filtró y lavó. Se evaporó el alcohol en exceso y se obtuvo un residuo puro (cinamato de butilo.) con un rendimiento elevado (99%) libre de productos secundarios. Todos los productos fueron identificados por CG-MS.

Ensayos de actividad antifouling

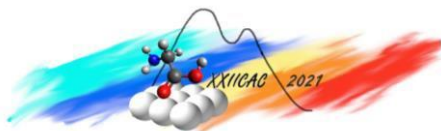
Se preparó a escala de laboratorio una pintura "libre de biocidas" o control pintura (CP), de acuerdo a la siguiente formulación: colofonia WW, 12,5%; colofonia hidrogenada, 14,9%; resina politerpénica, 2,3%; ácido oleico, 3,8%; carbonato de calcio, 11,1%; óxido de zinc, 33,2% y csp de tolueno. Todos los componentes fueron dispersados en un molino de bolas de porcelana de 1 dm³ de capacidad. Luego de 24 h de dispersión, la pintura CP se filtró por malla de lycra y se dividió en cinco porciones. Una de las cuales fue utilizada como control negativo y el resto como tratamientos. Para los tratamientos, se incorporaron los cinamatos dentro de las CP a una concentración del 0,5% p/p. Los tratamientos que contienen cinamatos se denominaron de la siguiente manera: P1 (cinamato de metilo), P2 (cinamato de etilo), P3 (cinamato de bencilo), P4 (cinamato de isobutilo).

Los paneles pintados se expusieron 90 días en el Club de Motonáutica del puerto de Mar del Plata (38° 08' S – 57° 31' W) a 50 cm por debajo de la superficie del agua. Finalizado el tiempo de inmersión, los paneles se retiraron y se evaluó la actividad antiincrustante de las pinturas por medio de la estimación de los porcentajes de cobertura total [10]. Las experiencias se realizaron por triplicado y todos los datos experimentales se analizaron estadísticamente mediante IBM-SPSS Statistics. Las diferencias se consideraron significativas a P < 0.05.

Resultados y discusión

Caracterización de los ácidos de Preyssler

Los espectros FT-IR de los catalizadores preparados muestran las bandas características a tan particular estructura (1616, 1163, 1169, 1022, 941, 913, 751 y 536 cm⁻¹). Las isotermas de adsorción se muestran como las típicas de los xerogeles de sílice, observándose un leve incremento de la mesoporosidad del material debida a la incorporación de PW. Los resultados SEM muestran fragmentos sólidos agudos con dimensiones aparentes del orden de 50-100 μm. Las titulaciones potenciométricas muestran un elevado potencial asociado a su alta acidez en los catalizadores másicos, disminuyendo para el caso incluido en matriz de sílice. EL FT-IR tras la adsorción de piridina muestra una banda a 1445 cm⁻¹ relacionada a la coordinación de la piridona con sitios ácidos de Lewis únicamente en el caso de la sílice y levemente en SiPW. En los otros casos se observan importantes bandas a 1540 and 1490 cm⁻¹ asociadas a sitios de acidéz Brønsted (dichas bandas no se modifican tras la incorporación de PW).



Comparación de los diferentes catalizadores.

Inicialmente se llevó a cabo la reacción con butanol frente a diferentes catalizadores (Tabla 1), para evaluar la actividad de las diferentes formas y derivados de los ácidos mencionados. Las reacciones se llevaron a cabo durante 4 h, a 120 °C.

Tabla 1: Comparación entre catalizadores para la reacción (120 °C)

| Catalizador | Rendimiento (%) |
|-------------|-----------------|
| Ninguno | 2 |
| Silice | 3 |
| PWK | 2 |
| PW | 88 |
| SiPW | 99 |

Efecto del tiempo de reacción.

Tomando como referencia el catalizador con el que se obtuvo el mayor rendimiento, SiPW, se estudió la variación de los rendimientos obtenidos a determinados tiempos de reacción (Tabla 2), utilizando las mismas condiciones que el ensayo anterior:

Tabla 2: Efecto del tiempo de reacción

| Tiempo (h) | Rendimiento (%) |
|------------|-----------------|
| 0.25 | 10 |
| 0.5 | 23 |
| 1 | 29 |
| 2 | 61 |
| 3 | 96 |
| 4 | 99 |
| 6 | 99 |
| 8 | 99 |

Efecto de la temperatura de reacción.

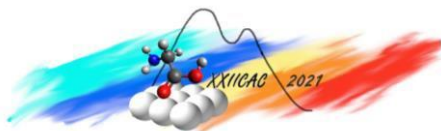
Tomando como tiempo de base las 4 horas, se mantuvieron las condiciones, pero variando la temperatura. Los rendimientos obtenidos en cada caso se muestran en la tabla 3:

Tabla 3: Efecto de la temperatura

| Temperatura (°C) | Rendimiento (%) |
|------------------|-----------------|
| 120 | 99 |
| 110 | 95 |
| 100 | 65 |
| 90 | 25 |
| 70 | - |
| 50 | - |
| 25 | - |

Proporción del catalizador en la reacción.

Se ensayó la reacción a 120°C durante 4 h utilizando diferente relación entre la cantidad de catalizador (SiPW) y las cantidades de reactivos (Tabla 4):

**Tabla 4:** Efecto de la cantidad relativa de catalizador

| Proporción del catalizador (% en mmol) | Rendimiento (%) |
|---|-----------------|
| 0.6 | 99 |
| 0.5 | 99 |
| 0.4 | 90 |
| 0.3 | 81 |
| 0.2 | 51 |

Reúso del catalizador.

Se puso a prueba la capacidad catalítica del catalizador reutilizado, en las mismas condiciones optimizadas para la reacción, probando varios ciclos de reúso para SiPW (Tabla 5):

Tabla 5: Reutilización del catalizador

| Número de Ciclo | Rendimiento (%) |
|-----------------|-----------------|
| 1 | 99 |
| 2 | 98 |
| 3 | 98 |
| 4 | 98 |

Preparación de diferentes cinamatos de alquilo:

La siguiente Tabla da cuenta del rendimiento de la esterificación de diferentes alcoholes alifáticos sencillos frente al ácido cinámico (Tabla 6) en condiciones de reflujo (se aclara la temperatura en cada caso).

Tabla 6: Esterificación de diferentes alcoholes

| Alcohol | Temperatura (°C) | Rendimiento (%) |
|-------------|------------------|-----------------|
| Metanol | 65 | 31 |
| Etanol | 78 | 28 |
| n-Propanol | 100 | 98 |
| n-Butanol | 120 | 99 |
| Iso-Butanol | 120 | 95 |
| Bencílico | 120 | 97 |

Ensayos de actividad antifouling

Luego de 90 días en el mar se determinó el porcentaje de cobertura del macrofouling de los paneles expuestos. En la figura 1 se puede observar que hay dos conjuntos de pinturas claramente distinguibles. Por un lado, las pinturas P1, P2 y P3 no mostraron diferencias significativas con el control (CP) ($P < 0.05$). Por otro lado, se puede observar que la pintura P4 mostró diferencias significativas ($P < 0.05$) en el asentamiento de los macroorganismos con respecto a CP. Es decir, la pintura P4 conteniendo cinamato de isobutilo mostró un fuerte efecto antiincrustante.

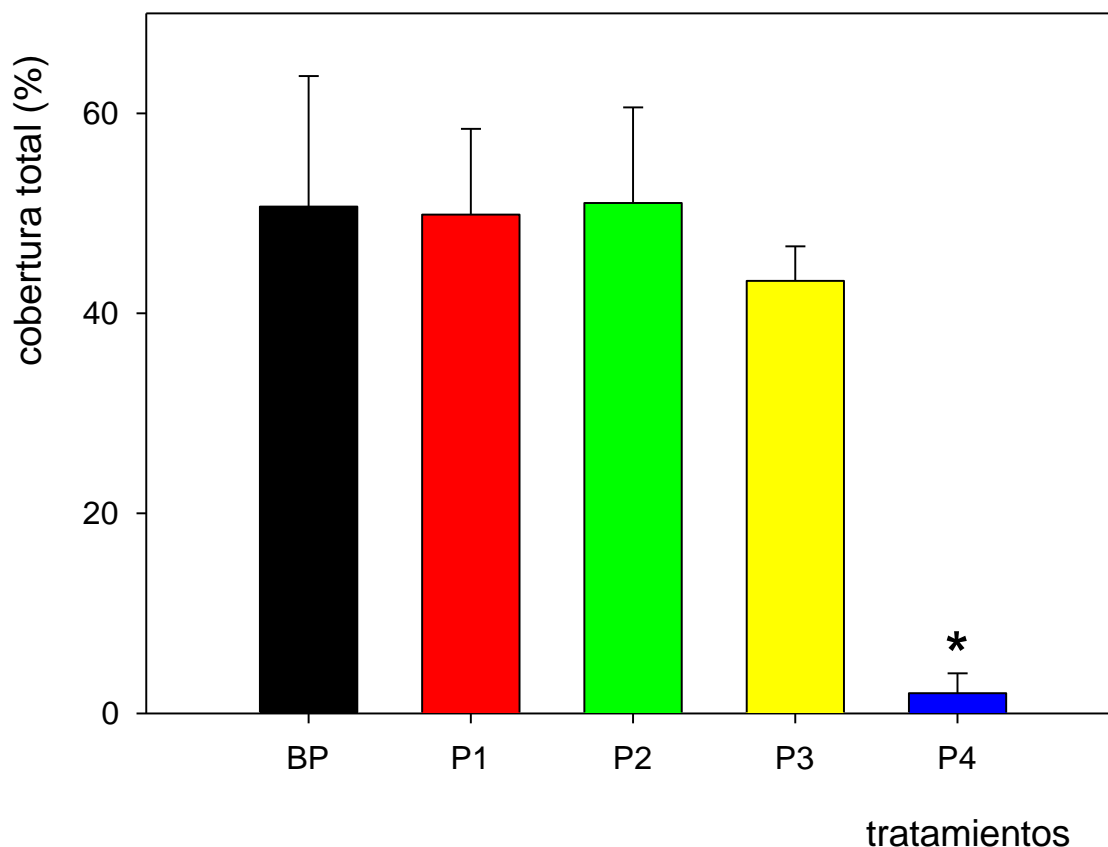
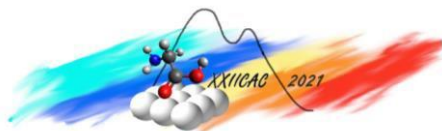


Figura 1. Porcentaje de cobertura del macrofouling luego de 90 días de exposición en el puerto de Mar del Plata. Barras = media \pm DS; (*) diferencias significativas, $P < 0.05$. BP: blanco pintura (sin biocida), P1 (cinamato de metilo), P2 (cinamato de etilo), P3 (cinamato de bencilo), P4 (cinamato de isobutilo)

Conclusiones

El procedimiento descripto proporciona una alternativa útil, limpia y rápida para preparar cinamatos de alquilo, compuesto con una variada gama de bioactividades. La metodología posee la ventaja de ser simple operativamente hablando, utiliza un catalizador no corrosivo y reutilizable, con condiciones de reacción suaves y rendimientos excelentes. El uso del catalizador sólido permite reemplazar los catalizadores ácidos solubles usuales, contribuyendo a una reducción de la generación de residuos. Dentro de los catalizadores sólidos heteropoliácidos ensayados, el ácido con estructura tipo Preyssler incluido sobre sílice resulta el de mayor rendimiento en las esterificaciones ensayadas. Asimismo, se demuestra que es posible un reúso del catalizador, sin que disminuya el rendimiento.

Los ensayos de bioactividad muestran que el cinamato de isobutilo es un candidato promisorio para ser empleado en pinturas antiincrustantes, aunque deberían hacerse más ensayos antes de introducir este compuesto en el ecosistema marino.



Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET, CIPBA y UNLP por su contribución económica. También se agradece al Club de Motonáutica de Mar del Plata por ceder espacio en sus marinas para realizar los ensayos de campo.

Referencias

- [1] D.M. Ruiz, G. Romanelli, J.C. Autino en *Síntesis Sustentable de Moléculas de Interés Agronómico: Química Verde aplicada a la preparación de fenilpropanoides*. Editorial Académico Española (2013). 62-113.
- [2] J. Dave, K. Dhake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 65 (1992) 559-561.
- [3] N. Isaacs, T. Najem, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* (1988) 557-562.
- [4] S. Gobec, M. Sova, K. Kristan, T. Rižner, *Bioorg. & Med. Chem. Lett.* 14 (2004) 3933-3936.
- [5] S. Yang, X. Yu, Y. Liang, J. Sun, *Petrochem. Technol.* 32 (2003) 230-233.
- [6] S. Guan, R. Wen, S. Yu, L. Zhang, *J. Nat. Sci. Hunan Normal Univ.* 26 (2003) 51-53.
- [7] Cátia Vilas-Boas, Emília Sousa, Madalena Pinto & Marta Correia -da-Silva, *Biofouling* 33 (2017) 927-942.
- [8] A. Nemat Kharat, M. Abedini, *Transition Metal Chem.* 28 (2003) 339-344. O.M. Portilla-Zuñiga, J.J. Martínez
- [9] M. Casella, D.I. Lick, A.G. Sathicq, R. Luque, G.P. Romanelli, *Molec. Catal.* 494 (2020) 111125.
- [10] M. S. Foster, C. Harrold, D. D. Hardin, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* 146 (1991) 193-203.