

ANALES
DE LA
ACADEMIA NACIONAL DE CIENCIAS
EXACTAS, FISICAS Y NATURALES
BUENOS AIRES

TOMO 60

BUENOS AIRES
2008

NUEVOS PROCESOS CATALÍTICOS ECOCOMPATIBLES EN QUÍMICA FINA: SÍNTESIS DE IONONAS

Verónica K. Diez, J. Isabel Di Cosimo, Carlos R. Apesteguía*

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC)
INCAPE (UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, (3000) Santa Fe, Argentina.
E-mail: capesteg@fiq.unl.edu.ar

Resumen

Se estudió la ciclización en fase líquida de pseudoionona a iononas (isómeros α , β , γ) sobre zeolita HBEA, resina Amberlyst 35W, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, HPA/ SiO_2 y Cs-HPA. La resina Amberlyst 35W y HPA/ SiO_2 fueron los catalizadores más activos mostrando que la formación de iononas es promovida preferentemente por sitios ácidos fuertes de Brønsted. En particular, el catalizador 58.5% HPA/ SiO_2 produjo un rendimiento a iononas del 79% después de 1.5 h de reacción a 383 K y 250 kPa. Este rendimiento es similar a los mejores valores informados en la literatura cuando la reacción se lleva a cabo en fase homogénea usando ácido sulfúrico.

Palabras clave: iononas, química fina, catálisis ácida, ácido tungstofosfórico

Abstract

Ionone synthesis (α , β , and γ isomers) from pseudoionone cyclization was studied on zeolite HBEA, Amberlyst 35W, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, silica-supported heteropolyacids (HPA/ SiO_2) and Cs-HPA. Amberlyst 35W and HPA/ SiO_2 were the most active catalysts thereby showing that ionone formation was preferentially promoted on strong Brønsted acid sites. A 79% ionone yield was obtained on 58.5 wt. % HPA/ SiO_2 after 1.5 h of reaction at 383 K and 250 kPa. This ionone yield is similar to the best yields reported for the homogeneously-catalyzed reaction using sulfuric acid.

Keywords: ionones, fine chemistry, acid catalysis, tungstophosphoric acid

Introducción

Las iononas son muy utilizadas en las industrias farmacéutica y de fragancias. En particular, la β -ionona es un importante precursor en la síntesis de la vitamina A, mientras que α -y γ -iononas tienen alta demanda en la industria de fragancias y cosméticos por sus aromas a violetas y frutal-amaderado, respectivamente [1, 2]. Las iononas se producen comercialmente a partir de citral vía un proceso homogéneo de dos etapas, como se muestra en la Figura 1.

En la primera etapa, la condensación aldólica cruzada en fase líquida de citral con acetona forma selectivamente pseudoionona (PS) empleando como catalizadores bases diluidas (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, LiOH). En la segunda etapa, la pseudoionona es ciclizada a iononas mediante la utilización de ácidos minerales (H_2SO_4 , H_3PO_4).

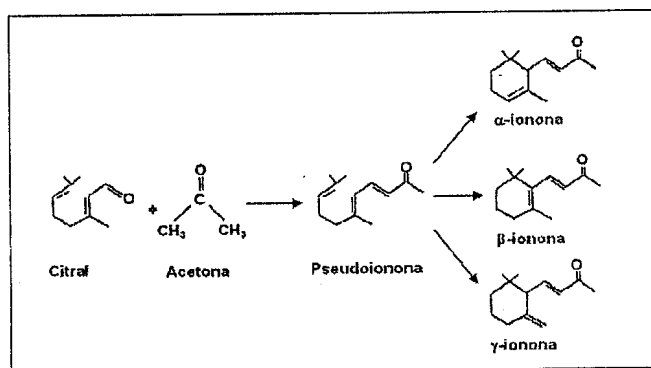


Fig. 1. Esquema de reacción para la síntesis de iononas a partir de la condensación aldólica de citral/acetona

Este proceso comercial no es ecocompatible debido a que utiliza bases y ácidos líquidos, los cua-

les son corrosivos y de difícil manejo y eliminación. Una creciente preocupación ambientalista exige el reemplazo de estas tecnologías por aquellas que utilizan catalizadores sólidos.

Rendimientos en iononas de 70 a 90% han sido informados para la ciclización de PS empleando ácidos líquidos (segunda etapa en la Figura 1). La concentración, fuerza y naturaleza del catalizador ácido determinan la distribución de los isómeros de ionona. Por ejemplo, el ácido sulfúrico concentrado promueve principalmente la formación de β -ionona mientras que el ácido fosfórico produce selectivamente α -ionona [3,4]. En contraste, la γ -ionona es el principal isómero cuando se emplean ácidos de Lewis tales como BF_3 [5]. A pesar del interés por desarrollar procesos heterogéneos amigables con el medio ambiente, existen muy pocos trabajos en la literatura que investiguen el empleo de sólidos ácidos para la reacción de ciclización de PS. En efecto, ha sido señalado recientemente que resinas fuertemente ácidas [6] y catalizadores de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ sulfatada y persulfatada [7] promueven la conversión de PS. Sin embargo, los rendimientos a iononas (30-49%) resultan significativamente menores a los obtenidos a través de la reacción homogénea.

En este trabajo se estudió la ciclización de PS en fase líquida empleando HPA/ SiO_2 , Cs-HPA, zeolita HBEA, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y resina Amberlyst 35W. Los resultados muestran que los catalizadores HPA/ SiO_2 promueven eficientemente esta reacción alcanzándose rendimientos a iononas comparables a aquellos obtenidos a través de procesos homogéneos.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Los catalizadores HPA/ SiO_2 fueron preparados por el método de impregnación a humedad incipiente. El ácido tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Merck, GR) fue agregado a SiO_2 comercial (Grace Davison, G62, 99.7%, 317 m^2/g) empleando una solución acuosa de HPA. Las muestras fueron secadas y calcinadas a 523 K en flujo de N_2 . La sal césica del ácido tungstofosfórico ($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, muestra Cs-HPA) se obtuvo por el método de precipitación, adicionando gota a gota una solución de Cs_2CO_3 (Sigma-Aldrich, PA) a una solución acuosa de HPA. Luego de evaporar el agua en exceso el precipitado fue calcinado en flujo de N_2 a 573 K. La $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sigma-Aldrich, Si/Al molar = 6.6) y la zeolita HBEA (Zeocat PB/H, Si/Al molar = 12.5) fueron tratadas en aire a 723 K. Los pellets de

resina Amberlyst 35W (Rohm and Haas) fueron tratados térmicamente en flujo de N_2 a 373 K.

Caracterización de los catalizadores

Las superficies específicas BET (S_g) fueron medidas por fisisorción de N_2 a 77 K empleando un sortómetro Autosorb Quantachrome 1-C. Las composiciones elementales fueron determinadas usando espectroscopía de absorción atómica. El contenido de HPA en los catalizadores HPA/ SiO_2 fue medido analizando tungsteno por espectroscopía UV mediante el uso de un espectrómetro Metrolab 1700 UV-vis. La densidad de sitios ácidos de los catalizadores se determinó por desorción a temperatura programada (TPD) de NH_3 preadsorbido a 373 K. Las muestras pretratadas en flujo de He fueron expuestas a una corriente de 1% NH_3/He a 373 K hasta saturación de la superficie. El NH_3 débilmente adsorbido fue removido en flujo de He a 373 K. Luego se incrementó la temperatura a 10 K/min y la concentración de NH_3 en el efluente se analizó por espectrometría de masas (MS) en una unidad Baltzers Omnistar. La naturaleza química de los sitios ácidos superficiales se determinó por espectroscopía infrarroja (IR), empleando piridina como molécula sonda y un espectrómetro Shimadzu FTIR Prestige-21. Las muestras fueron evacuadas a la temperatura de calcinación y enfriadas hasta temperatura ambiente para adquirir el espectro del catalizador. Luego de ser expuestas a 0.12 kPa de piridina las muestras fueron evacuadas consecutivamente a 298, 423, 573 y 723 K (HBEA, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) o a 298, 373, 423 y 473 K (HPA, HPA/ SiO_2) y el espectro resultante fue registrado a temperatura ambiente. Los espectros de las especies adsorbidas se obtuvieron sustrayendo el espectro del catalizador, normalizándose las señales a pastillas de 20 mg.

La reacción de descomposición de metilbutinol (MBOH) fue utilizada como reacción sonda para evaluar las propiedades ácido-base superficiales de los materiales estudiados. La misma se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 453 K a presión atmosférica. El MBOH (Fluka, 99%) se alimentó por vaporización en corriente de N_2 con una relación molar $\text{N}_2/\text{MBOH} = 16.8$. Los productos de la reacción fueron 3-metil-3-buten-1-ino (Mbyme), 3-metil-2-buten-1-al (PRENAL), acetona (DMK), acetileno (ACET), 3-hidroxi-3-metil-2-butanona (HMB) y 3-metil-3-buten-2-ona (MIPK). Debido a la desactivación experimental por los sólidos durante la reacción, los resultados catalíticos se obtuvieron por extrapolación al origen de las curvas de conversión y selectividades vs tiempo de reacción.

Ensayos catalíticos

La reacción de ciclización de PS (Fluka, >90%) se llevó a cabo a 353-383 K a presión autógena (250 kPa) en un reactor discontinuo marca PARR, usando solventes apróticos y una relación másica catalizador/PS = 56 %. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo gaseoso Varian Star 3400 CX equipado con un FID y una columna capilar Carbowax Amine 30 M. Los principales productos de la reacción fueron iononas (isómeros α , β , γ). Las selectividades (S_j , mol de producto j /mol de PS reaccionado) fueron calculadas como $S_j = C_j / \sum C_j$, donde C_j es la concentración del producto j . Los rendimientos (h_j , mol de producto j /mol de PS alimentado) fueron calculados como $\eta_j = S_j X_{PS}$, donde X_{PS} es la conversión de PS. La velocidad inicial de formación de ionona (r_{ionona}^0) se obtuvo de la pendiente inicial de la curva de η_{ionona} vs tiempo.

Resultados y Discusión

Caracterización y selección de los catalizadores

La composición química, las áreas superficiales y las propiedades ácidas de los catalizadores se presentan en la Tabla 1. El HPA puro posee baja superficie específica (9 m²/g), pero el reemplazo de la mayoría de los protones por Cs⁺ en la estructura del HPA produce un notable incremento del área superficial de hasta 143 m²/g (muestra Cs-HPA). Observando la muestra 42.5% HPA/SiO₂, puede verse que el agregado de HPA, de estructura voluminosa, a la SiO₂ provoca una importante disminución del valor de S_g , desde 317 a 155 m²/g.

Las propiedades ácidas superficiales de todos los catalizadores fueron investigadas por TPD de NH₃ y por IR de piridina adsorbida. Los

perfiles de desorción de NH₃ obtenidos se presentan en la Figura 2. Como puede apreciarse, la zeolita HBEA y la SiO₂-Al₂O₃ presentan sitios de baja y mediana fuerza ácida. El HPA puro y la sal Cs-HPA presentan un único pico de desorción de NH₃ entre 800 y 900 K, atribuido a sitios ácidos fuertes de Brønsted. Por otro lado, la muestra HPA/SiO₂ exhibe dos picos de desorción, uno de alta (850 K) y otro de baja temperatura (455 K). Estos dos picos se atribuyen a la interacción del NH₃ con sitios ácidos de especies diferentes de HPA generadas sobre la SiO₂.

La naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales se analizó por espectroscopía IR de piridina adsorbida a 298 K y evacuada secuencialmente a temperaturas crecientes. La Figura 3 muestra los espectros IR obtenidos para las muestras de la Tabla 1 luego de evacuar la piridina a 423 K. La SiO₂ no exhibe propiedades ácidas, mientras que el HPA másico mostró exclusivamente las bandas típicas del ion piridinio formado sobre sitios ácidos de Brønsted (B) fuertes (1636 y 1537 cm⁻¹) [8]. Los otros espectros de la Figura 3 exhiben bandas adicionales a 1622 y 1455 cm⁻¹ que corresponden a piridina coordinada sobre sitios ácidos de Lewis (L) [8]. Las contribuciones relativas de sitios ácidos Lewis y Brønsted se obtuvieron por deconvolución e integración de las bandas de adsorción de piridina que aparecen en la Figura 3 a alrededor de 1455 y 1540 cm⁻¹, respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. Como puede verse, la zeolita HBEA posee una elevada densidad de sitios ácidos superficiales y la relación B/L fue cercana a la unidad. En contraste, la muestra SiO₂-Al₂O₃ presenta principalmente sitios ácidos de Lewis (relación B/L = 0.25). El HPA puro posee alta densidad de sitios ácidos superficiales de naturaleza Brønsted (Tabla 1). La sal Cs-HPA

Tabla 1. Áreas superficiales, propiedades ácidas y resultados catalíticos para la síntesis de iononas

Catalizador	S_g (m ² /g)	IR de piridina			Resultados catalíticos ^d				
		B ^c (área/g)	L ^c (área/g)	r_{ionona}^0 $\mu(\mu\text{mol}/\text{hg})$	X_{PS} ^e (%)	η_{ionona} ^e (%)	Distribución de isómeros ^e , (%)		
							α	β	γ
HPA/SiO ₂ ^a	155	195	13	3270	87.9	58.4	38.7	21.2	40.1
Amberlyst 35W	39	-	-	1400	88.7	49.1	55.3	27.0	17.7
Cs-HPA ^b	143	103	10	1380	38.3	25.1	33.8	28.9	37.3
HBEA	630	195	203	252	20.1	7.7	48.9	12.8	38.3
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	560	36	145	353	21.8	5.3	41.8	54.5	3.7
HPA	9	473	0	62	3.9	1.2	46.7	0.0	53.3

^a42.5% HPA; ^b11.0% Cs; ^cB: Brønsted, L: Lewis; ^dCondiciones de reacción: T = 353 K, P = 250 kPa, $n_{PS}^0 = 0.009$ mol, Tolueno/PS = 71 (relación molar), $W_{CAT} = 1.0$ g; ^eA t = 6 h.

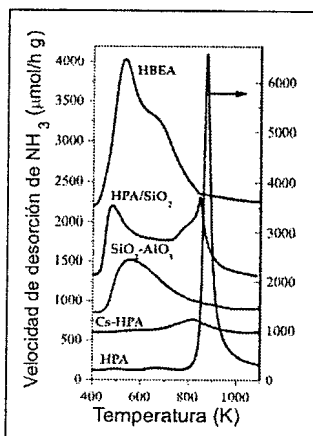


Fig. 2. Perfiles de desorción de NH_3 a temperatura programada sobre distintos catalizadores ácidos

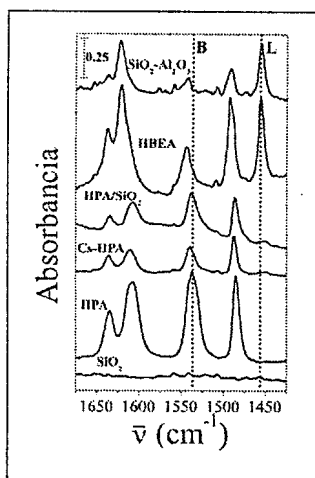


Fig. 3. Espectros IR obtenidos sobre diferentes catalizadores luego de evacuar la piridina a 423 K

y la muestra HPA/ SiO_2 presentan también esencialmente acidez Brønsted, exhibiendo relaciones B/L de 10.3 y 15.0, respectivamente. La presencia de piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis en la muestra HPA/ SiO_2 (Figura 3) sugiere que durante la impregnación el HPA interactúa con la SiO_2 , transformándose parcialmente en especies lacunares o especies de HPA insaturadas que poseen carácter ácido de Lewis [9].

La reacción sonda de descomposición de MBOH se llevó a cabo sobre tres muestras representativas del conjunto de catalizadores investigados en este trabajo: HPA/ SiO_2 (relación B/L = 15.0), zeolita HBEA (B/L = 1.0) y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (B/L = 0.25). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2. La conversión del MBOH permite obtener distintos productos de acuerdo a la na-

turalidad del sitio activo presente en el catalizador. Sobre sitios ácidos el MBOH se deshidrata a Mbyrne o se isomeriza a PRENAL. En la literatura se relaciona la obtención de estos dos productos con la presencia de sitios ácidos de Lewis (L) y Brønsted (B), respectivamente [10]. Sobre sitios básicos, el MBOH produce DMK y ACET, mientras que la formación de HMB y MIPK se atribuye al carácter anfótero de los sólidos. Las selectividades calculadas por tipo de sitio activo del catalizador (Tabla 2) permiten concluir que los catalizadores investigados exhiben claramente propiedades ácidas, dado que la selectividad a productos obtenidos sobre sitios ácidos (S_{Ac}) supera en todos los casos el 93%. Por otro lado, la selectividad a productos obtenidos sobre sitios básicos (S_B) resultó despreciable sobre todos los catalizadores ($S_B \leq 5\%$). Con el objeto de relacionar los resultados obtenidos durante la descomposición de MBOH con la naturaleza de los sitios ácidos superficiales del catalizador, se representó en la Figura 4 la relación de selectividades S_{Prenal}/S_{Mbyrne} en función de la contribución relativa de sitios Brønsted, $B/(B+L)$. Como puede apreciarse, la relación aldehído/alquino crece a medida que aumenta $B/(B+L)$, sugiriendo que son esencialmente los sitios ácidos de Brønsted los que promueven la isomerización del MBOH a PRENAL.

El desempeño catalítico de los diferentes sólidos ácidos en la ciclización de PS a iononas fue evaluado en idénticas condiciones de reacción y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1. El HPA másico resultó casi inactivo a pesar de poseer alta densidad total de sitios ácidos y la mayor densidad de sitios Brønsted (B). Este resultado indicaría que la estructura tridimensional compacta del HPA impide el acceso de las moléculas de PS a los centros activos del sólido. Por otro lado, a pesar del bajo número de sitios ácidos que posee la muestra Cs-HPA en comparación con el HPA, la misma exhibe una velocidad inicial de formación de iononas (r_{ionona}^0) veinte veces mayor. Este incremento en la actividad hacia la síntesis de iononas se debe probablemente a la elevada superficie específica generada al sustituir H^+ por Cs^+ en el heteropoliácido lo que conduce a una estructura más abierta. No obstante, los valores de X_{PS} y η_{ionona} sobre el catalizador Cs-HPA fueron sólo 38.3 y 25.1 %, respectivamente, al cabo de las 6 h de reacción. La zeolita HBEA resultó claramente menos activa que la sal Cs-HPA, siendo X_{PS} sobre HBEA de alrededor de 20% al final de la reacción. Debido a que el tamaño de la molécula de PS ($\sim 7 \text{ \AA}$) es similar a las dimensiones de los canales de la zeolita HBEA, la po-

Tabla 2. Resultados catalíticos para la descomposición de metilbutinol

Catalizador	r^0_{MBOH} ($\mu\text{mol}/\text{min g}$)	Resultados catalíticos ^b					
		Selectividades ^c (%)					
		Sitios básicos		Sitios anfóteros		Sitios ácidos	
		DMK	ACET	MIPK	HMB	Mbyrne	Prenal
HPA/SiO ₂ ^a	232	1.8	1.3	0.2	2.3	69.8	24.6
HBEA	788	2.5	2.8	0.0	1.0	88.1	5.6
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	1282	1.1	1.2	0.0	0.5	93.5	3.7

^a42.5% HPA; ^bCondiciones de reacción: T = 453 K, P = 101 kPa, N₂/MBOH (molar) = 16.8; ^cA t = 0

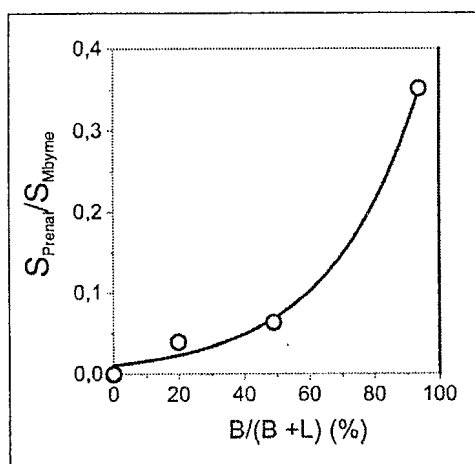


Fig. 4. Relación $S_{\text{Prenal}}/S_{\text{Mbyrne}}$ obtenida durante la descomposición de MBOH en función de la contribución relativa de sitios ácidos de Brønsted

bre actividad catalítica observada sobre esta muestra está relacionada más con impedimentos difusionales y espaciales para la ciclización de PS, que con las propiedades ácidas de la zeolita. La SiO₂-Al₂O₃ no presenta limitaciones difusionales para la reacción y sin embargo mostró también baja actividad, ya que X_{PS} alcanzó sólo 21.8% al final de la reacción. Dado que la muestra SiO₂-Al₂O₃ contiene esencialmente acidez Lewis, este resultado indica que la ciclización de PS es pobremente promovida sobre sitios ácidos de Lewis. Los catalizadores más activos fueron Amberlyst 35W y HPA/SiO₂, los cuales convirtieron aproximadamente 90% de PS a las 6 h de reacción.

Los resultados anteriores muestran que la conversión de PS es promovida esencialmente por sitios ácidos fuertes de Brønsted. A pesar de que las propiedades ácidas de la resina Amberlyst 35W no pudieron ser caracterizadas ni por TPD NH₃ ni por IR de piridina debido a su baja termoestabilidad, la información suministrada por el

proveedor establece que la misma contiene 5200 $\mu\text{mol H}^+/\text{g}$, lo que resulta en una densidad de protones mayor que la que exhibe la muestra HPA/SiO₂ (440 $\mu\text{mol H}^+/\text{g}$). No obstante, el mayor rendimiento a ionona ($\eta_{\text{ionona}} = 58.4\%$) fue obtenido sobre HPA/SiO₂, reflejando que esta muestra no solo posee una elevada densidad de sitios ácidos fuertes de Brønsted, sino que también es un material con alta área superficial que no presenta impedimentos estéricos para la ciclización de PS. Observando en la Tabla 1 la distribución de los isómeros de ionona sobre las muestras más activas, se infiere que Cs-HPA y HPA/SiO₂ forman cantidades similares de α y γ -iononas, entre 34 y 40%, y en menor grado β -ionona. En contraste, α -ionona fue el isómero principal sobre la resina Amberlyst 35W, alcanzando 55.3% al final de los ensayos catalíticos. Resumiendo, los resultados de la Tabla 1 muestran que HPA/SiO₂ es un catalizador promisorio para la reacción de ciclización de PS, ya que permite obtener un alto rendimiento a iononas. Se seleccionó entonces este catalizador para realizar estudios adicionales con el propósito de mejorar la actividad hacia la síntesis de iononas a partir de PS.

Síntesis de iononas sobre catalizadores HPA/SiO₂

El efecto de diferentes variables experimentales, tales como temperatura de reacción, solvente, contenido de HPA y tiempo de reacción, sobre la ciclización de PS fue investigado utilizando catalizadores HPA/SiO₂. Los resultados obtenidos con el catalizador 42.5%HPA/SiO₂ se presentan en la Tabla 3. Se observa que r^0_{ionona} aumentó cinco veces cuando se incrementó la temperatura de 353 a 373 K (entradas 1 y 2 de Tabla 3). El incremento de temperatura también modificó la distribución de isómeros ionona. En efecto, para conversiones de PS similares ($\approx 78\%$, entradas 1a y 2a), la contribución de α -ionona creció marcadamente a expensas de γ -ionona al au-

Tabla 3. Síntesis de iononas. Efecto de las variables operativas

Entrada	Temperatura de reacción K	Solvente	Resultados catalíticos ^a							
			r^0_{ionona} ($\mu\text{mol/hg}$)	t (h)	X_{PS} (%)	η_{ionona} (%)	Distribución isómeros			
							α	β	γ	
1	353	Tol ^b	3270							
1a				4.2	78.3	52.8	37.2	20.2	42.6	
2	373	Tol ^b	17140							
2a				0.4	78.4	54.9	51.1	18.8	30.1	
2b				1.7	99.7	69.3	59.0	18.2	22.8	
2c				6.0	100	65.2	65.6	17.7	16.7	
3	373	Ciclo ^c	9640							
3a				5.0	99.9	73.0	51.8	25.1	23.1	

Catalizador: 42.5%HPA/SiO₂

^aCondiciones de reacción: $n^0_{PS} = 0.009$ mol, Solvente/PS = 71 (relación molar), $W_{CAT} = 1.0$ g; ^bTolueno; ^cCiclohexano

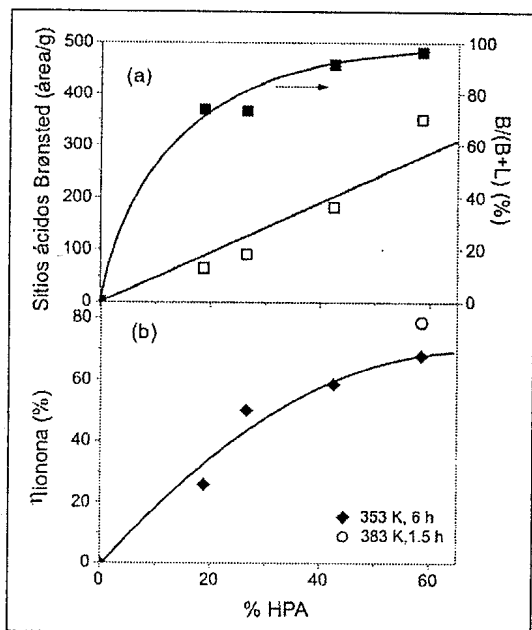


Fig. 5. Efecto del contenido de HPA sobre la acidez (a) y actividad (b) de los catalizadores HPA/SiO₂

mentar la temperatura. La conversión de PS alcanza el 100% luego de 1.7 h de reacción a 373 K, pero η_{ionona} disminuyó ligeramente a tiempos de reacción mayores debido a la descomposición de las iononas con formación de compuestos livianos no identificados (entradas 2b y 2c). También se estudió la ciclización de PS sobre el catalizador 42.5%HPA/SiO₂ empleando dos solventes no polares diferentes (tolueno y ciclohexano), ya que es conocido que el HPA es soluble sólo en solventes polares [11]. No obstante, se verificó que la disolución de HPA no ocurre durante la reacción en

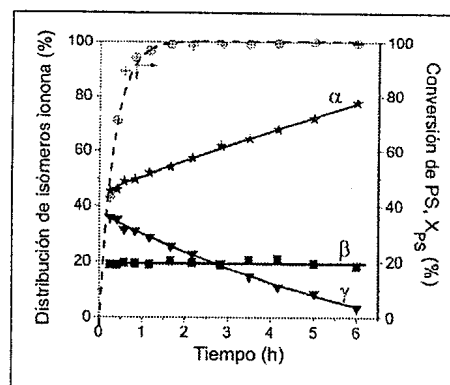


Fig. 6. Conversión de pseudoionona y distribución de isómeros de ionona en función del tiempo de reacción

tolueno y ciclohexano por monitoreo en la fase líquida de la banda UV del anión Keggin que aparece a 260 nm [12]. La Tabla 3 muestra que r^0_{ionona} fue alrededor de dos veces mayor en tolueno a 373 K la (entradas 2 y 3 de Tabla 2). Así, el tiempo de reacción requerido para alcanzar el 100% de conversión de PS fue menor en tolueno (1.7 h) que en ciclohexano (5 h) (entradas 2b y 3a). En contraste, a $X_{PS} = 100\%$, η_{ionona} resultó ligeramente mayor en ciclohexano.

El efecto del contenido de HPA sobre la actividad y selectividad de los catalizadores HPA/SiO₂ fue estudiado variando la carga de HPA entre 18.8 y 58.5%. A partir de los espectros de piridina adsorbida sobre las muestras HPA/SiO₂ (no mostrados aquí), se obtuvo una correlación lineal entre el contenido de HPA del catalizador y la intensidad de la banda correspondiente a la piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brønsted (Figura 5a). Este resultado sugiere que el HPA se

encuentra altamente disperso sobre la sílice aún a altos contenidos de HPA, lo que se ve reflejado en una elevada accesibilidad de los protones superficiales para la adsorción de piridina. La contribución relativa de sitios ácidos de Brønsted, la cual es presentada como $B/(B+L)$ en la Figura 5a, también crece a medida que aumenta la carga de HPA. Por tanto, aumentando el contenido de HPA en las muestras HPA/SiO₂ se incrementa tanto la densidad de sitios ácidos de Brønsted como la fuerza ácida promedio de la muestra. El desempeño catalítico de las muestras HPA/SiO₂ con diferentes cargas de HPA es comparado en la Figura 5b a 353 K al cabo de 6 h de reacción. Como consecuencia del incremento de la densidad y fuerza de los sitios ácidos superficiales, el rendimiento a ionona crece monotónicamente a medida que aumenta el contenido de HPA, alcanzando un 68% para el catalizador 58.5%HPA/SiO₂. Se realizó una experiencia catalítica adicional a 383 K empleando la muestra 58.5%HPA/SiO₂. Como puede observarse en la Figura 5b, sobre esta muestra el valor de η_{ionona} alcanzó 79% a 383 K luego de sólo 1.5 h de reacción. Este valor de η_{ionona} es comparable a los informados para la ciclización de PS llevada a cabo empleando catalizadores homogéneos y plantea entonces una buena perspectiva para la utilización de catalizadores sólidos en la síntesis de iononas.

Finalmente, se debe remarcar que la distribución de los isómeros de iononas puede ser controlada no sólo variando la temperatura de reacción sino también modificando la conversión de PS y el tiempo de reacción. En particular, en la Figura 6 se presenta la distribución de isómeros en función del tiempo de reacción obtenida a 383 K sobre la muestra 58.5%HPA/SiO₂. Como puede apreciarse, después de alcanzar la completa conversión de PS a 1.5 h de reacción, la contribución del isómero α aumenta continuamente a expensas del isómero γ , desde un 54% a 1.5 h hasta un 78% al cabo de 6 h de reacción. Esta transformación de la γ -ionona es predecible si se tiene en cuenta la inestabilidad y reactividad de este isómero debido a la presencia del doble enlace C=C exocíclico (Figura 1). En contraste, el isómero β estabilizado por la presencia de un sistema de dobles enlaces C=C conjugados, es producido directamente a partir de la PS con selectividad prácticamente constante.

Conclusiones

La síntesis de iononas en fase líquida por ciclización de pseudoionona es eficientemente catalizada por sólidos ácidos que poseen una alta densidad de sitios ácidos fuertes de Brønsted, tales como resina Amberlyst 35W y HPA/SiO₂. Los catalizadores HPA/SiO₂ son especialmente activos y selectivos para esta reacción, permitiendo alcanzar rendimientos a iononas comparables a los obtenidos vía síntesis homogénea. El superior desempeño de los catalizadores HPA/SiO₂ se debe no solo a su acidez Brønsted fuerte, sino también a que son materiales con alta área superficial que no poseen impedimentos estéricos para ciclar la pseudoionona.

La síntesis de iononas sobre catalizadores HPA/SiO₂ se favorece incrementando la temperatura de reacción y empleando alto contenido de HPA y tolueno como solvente. La distribución de isómeros iononas puede ser controlada modificando las condiciones de reacción (temperatura y tiempo de reacción, conversión de pseudoionona).

Referencias

- [1] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, 2002 (electronic).
- [2] E. Brenna, C. Fuganti, S. Serra & P. Kraft, *Eur. J. Org. Chem.* 967 (2002)
- [3] O. Hertel, H. Kiefer & L. Arnold, US Patent 4565894 (1986), BASF Aktiengesellschaft.
- [4] U. Rheude, U. Horcher, D. Weller & M. Stroezel, US Patent 6288282 (2001), BASF Aktiengesellschaft.
- [5] G. Ohloff & G. Schade, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 2, 149 (1963).
- [6] Z. Lin, H. Ni, H. Du & C. Zhao, *Catal. Comm.* 8, 31 (2007).
- [7] D. Guo, Z-F. Ma, Q-Z. Jiang, H-H. Xu & Z-F. Ma, W-D. Ye, *Catal. Lett.* 107, 155 (2006).
- [8] B. Bachiller-Baeza & J.A. Anderson, *J. Catal.* 228, 225 (2004).
- [9] I.V. Kozhevnikov, K.R. Kloetstra, A. Sinnema, H.W. Zandbergen & H. van Bekkum, *J. Molec. Catal. A: Chemical* 114, 287 (1996).
- [10] B. Solsona, V.A. Zazhigalov, J.M. López Nieto, I.V. Bacherikova & E.A. Diyuk, *Appl. Catal. A: General* 249, 81 (2003).
- [11] N. Mizuno & M. Misono, *Chem. Rev.* 98, 199 (1998).
- [12] M. Kimura, T. Nakato & T. Okuhara, *Appl. Catal. A: General* 165, 227 (1997).

Manuscrito recibido el 5 de febrero de 2009

Aceptado el 20 de marzo de 2009