

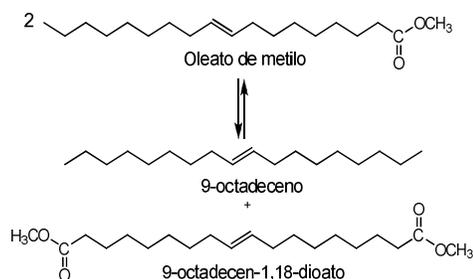
METÁTESIS DE OLEATO DE METILO EMPLEANDO COMPLEJOS INMOVILIZADOS EN DISTINTOS SOPORTES

Juan Zelin, Andrés F. Trasarti* y Carlos R. Apesteguía

Grupo de Investigación en Ciencias e Ingeniería Catalíticas (GICIC) – Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE)-CONICET- Facultad de Ingeniería Química – UNL, Santiago del Estero 2654, Santa Fe (3000), (Argentina)
[*trasarti@fiq.unl.edu.ar](mailto:trasarti@fiq.unl.edu.ar)

Introducción

La metátesis de olefinas es una importante reacción en síntesis orgánica, ya que permite modificar el esqueleto carbonado de una olefina por medio de una ruptura y regeneración de dobles enlaces carbono-carbono. Esta reacción ha adquirido una gran importancia en el campo de la industria oleoquímica, con la utilización de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) en la obtención de intermediarios de productos de alto valor agregado [1].



Desde el punto de vista catalítico, los catalizadores de rutenio (Ru) desarrollados por Grubbs, complejos alquilidenos metálicos, lideran el campo de la metátesis debido a su alta actividad y a la excelente tolerancia frente a grupos polares. Sin embargo, su uso en sistemas homogéneos reviste desventajas como la separación del catalizador y productos de reacción, imposibilidad de reutilización y aplicación en procesos continuos, elevado costo y problemas ambientales asociados a la deposición de residuos. Recientemente, se ha ensayado la inmovilización de estos catalizadores en algunos soportes orgánicos e inorgánicos [2]. Por su parte, el metiltrioxorenio (MTO) es otro complejo

Figura 1: Metátesis del oleato de metilo

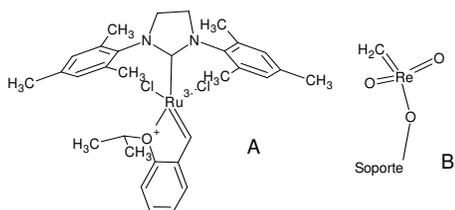


Figura 2: Estructura del complejo de Hoveyda-Grubbs (A) y MTO soportado (B).

que adquirió importancia en los últimos años por su aplicación como complejo inmovilizado en esta reacción, si bien solamente es activo cuando se lo ancla sobre un soporte ácido [3].

En el presente trabajo se estudió la metátesis catalítica del oleato de metilo (Figura 1) por complejos de Hoveyda-Grubbs (H-G, Figura 2 A) y MTO (Figura 2 B) inmovilizados en distintos soportes, para la síntesis del 9-octadecen-1,18-dioato, precursor de la civetona, un atractivo ingrediente en perfumes.

Experimental

Preparación de los catalizadores

Se preparó H-G (0,07, 0,14, 0,20, 0,26%wt como Ru)/SiO₂, por impregnación de SiO₂ (250 m²/g) previamente calcinada a 520 °C, con una solución de H-G en tolueno.

El MTO se inmovilizó en $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ (12 y 24% Al_2O_3). El MTO disuelto en ciclohexano se depositó sobre el soporte, previamente calcinado, en atmósfera inerte.

Caracterización de los catalizadores

Las estructuras cristalinas de las muestras fueron determinadas por difracción de rayos X (DRX), el contenido de renio (Re) se determinó por espectroscopía de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), la carga de Ru fue calculada por espectroscopía UV-Vis. Los espectros IR del complejo de H-G soportado se determinaron por espectrometría IR por reflectancia difusa (DRIFT).

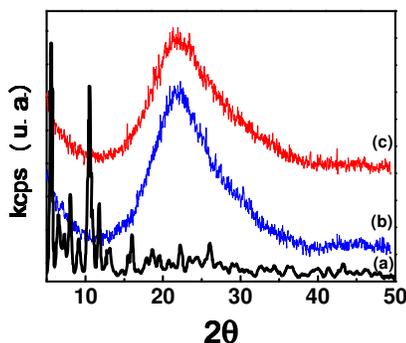


Figura 3: Difractogramas de rayos X (a) H-G; (b) SiO_2 ; (c) H-G/ SiO_2 .

Ensayos de actividad catalítica

La metátesis del oleato de metilo se llevó a cabo en un reactor de vidrio a presión atmosférica y atmósfera inerte (Ar). Se utilizó ciclohexano anhidro como solvente (10 ml), controlando la temperatura de reacción mediante un baño termostatzado. La evolución de productos y reactivos se monitoreó en el tiempo mediante cromatografía gaseosa utilizando una columna HP-1.

Resultados y discusión

Las medidas de DRX (Figura 3) mostraron la ausencia de patrones de difracción asociados a cristalitas del complejo H-G, apreciándose sólo el halo amorfo del soporte; esto resulta coherente con una muy alta dispersión del complejo sobre el soporte. Las señales del espectro DRIFT de la muestra H-G/ SiO_2 coinciden con las señales del complejo H-G libre, lo que es consistente con la conservación de la estructura del mismo luego de su inmovilización [4].

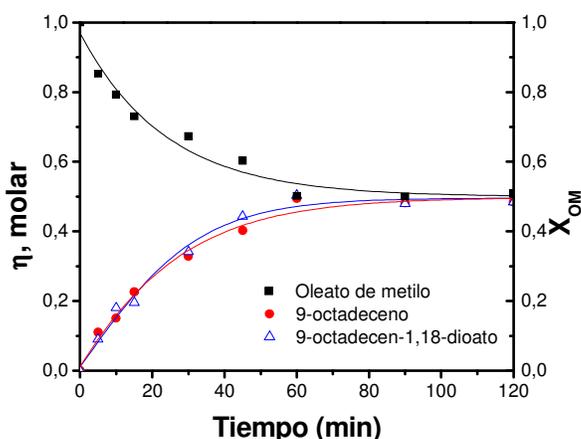


Figura 5: Fracción molar y rendimiento de oleato de metilo en función del tiempo en la metátesis de oleato de metilo sobre el catalizador H-G/ SiO_2 a 50°C.

($r^{\circ}_{\text{oleato}}$), fue mayor en el complejo disuelto en fase homogénea respecto a H-G/ SiO_2 . No se detectó actividad causada por lavado del complejo en las muestras soportadas.

En la Figura 5 se muestra, ilustrando los resultados obtenidos en todos los ensayos, la metátesis de oleato de metilo a 50°C sobre H-G/ SiO_2 (0,14%wt como Ru), representando la fracción molar de reactivo (X_{OM}) y rendimientos en productos (η) en función del tiempo, donde se puede observar la formación simultánea de 9-octadeceno y 9-octadecen-1,18-dioato de metilo a partir del oleato de metilo. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la metátesis del oleato de metilo para todos los catalizadores evaluados. Se encontró que la actividad, medida como velocidad inicial de reacción

A su vez, se observa que al incrementar la temperatura hasta los 50°C aumenta la actividad (r^0_{oleato}) y la conversión final (X_{final}) alcanzada. Con el incremento de la relación molar reactivo/metal ($R_{reactivo/metal}$), a concentración inicial de reactivo constante, la r^0_{oleato} y X_{final} disminuye, posiblemente por envenenamiento del catalizador con reactivo y o producto. También cae la actividad cuando disminuye la carga de complejo en el catalizador, aún a $R_{reactivo/metal}$ constante, indicando una influencia del cubrimiento sobre la actividad del complejo. Las muestras de MTO soportadas en $SiO_2-Al_2O_3$ mostraron una influencia negativa del incremento del porcentaje de Al_2O_3 del 12 al 24,3%, asociado a la disminución de la intensidad de la acidez con el incremento del contenido de aluminio, que da lugar a sitios de MTO menos activos. Resulta remarcable la importante diferencia de actividad, medida como r^0_{oleato} , entre las muestras de H-G/ SiO_2 y las de MTO/ $SiO_2-Al_2O_3$, entre cuatro y cinco órdenes superior para las muestras de H-G.

Tabla 1: Resultados de la metátesis de oleato de metilo sobre los catalizadores sintetizados

| Catalizador | $R_{reactivo/metal}$ (molar) | T (°C) | r^0_{oleato} ($mol\ g^{-1}\ h^{-1}$) | X_{final}^a (%) | $\eta_{diester}^b$ (%) | Balace de carbono (%) |
|-----------------------------------|---------------------------------|-----------|---|----------------------|---------------------------|--------------------------|
| H-G (disuelto) | 1460 | 30 | 2,18 | 100 | 50 | <5 |
| | 1460 | 50 | 4,68 | 100 | 50 | <5 |
| H-G(0,07%)/ SiO_2 | 1460 | 30 | 0,26 | 56 | 23 | <10 |
| | 2807 | 30 | 0,21 | 20 | 10 | <5 |
| H-G(0,14%)/ SiO_2 | 1460 | 30 | 1,06 | 88 | 44 | <5 |
| | | 40 | 1,20 | 100 | 50 | <5 |
| H-G(0,2%)/ SiO_2 | 1460 | 50 | 1,34 | 100 | 50 | <5 |
| | | 30 | 1,23 | 100 | 50 | <5 |
| H-G(0,26%)/ SiO_2 | 767 | 30 | 1,67 | 100 | 50 | <5 |
| | 1460 | 30 | 1,29 | 94 ^c | 47 | <5 |
| MTO | 14,7 | 50 | 0,00 | 0,0 | 0,0 | 0 |
| MTO(2,5%)/ $SiO_2Al_2O_3$ (12%) | 14,7 | 50 | $1,0 \times 10^{-4}$ | 50 | 25 | - |
| MTO(2,5%)/ $SiO_2Al_2O_3$ (24,3%) | 14,7 | 50 | $3,0 \times 10^{-5}$ | 16 | 8 | - |

^a $t=180$ min. X_{final} expresada en función al equilibrio ($X_{eq}=50\%$)

^b Rendimiento en 9-octadecen-1,18-dioato de metilo

^c Conversión máxima a los 240 min.

Conclusión

La metátesis de oleato de metilo para obtener 9-octadecen-1,18-dioato, precursor de la civetona, puede ser conducida a bajas temperatura tanto sobre catalizadores de complejo H-G inmovilizado sobre sílice como MTO sobre sílice-alúmina. Para las muestras H-G/ SiO_2 , la actividad se incrementa con la temperatura y el descenso de la relación reactivo/metal, así como con el aumento del cubrimiento del catalizador. Las muestras de MTO/sílice-alúmina mostraron más actividad a bajas relaciones Si/Al del soporte, como consecuencia del incremento de la presencia de sitios de acidez fuerte. Los catalizadores de H-G/ SiO_2 , mostraron en todos los casos mayores actividades por mol de metal activo que los de MTO soportado.

Referencias

1. Mol J. C. *Green Chemistry* 4, 5 (2002).
2. Van Berlo B., Houthoofd K., Sels B., and Jacobs P. *Adv. Synth. Catal.* 350, 1949 (2008).
3. Oikawa T., Masui Y., Tanaka T., Chujo Y., Onaka M. *Journal of Organometallic Chemistry* 692, 554 (2007).
4. Garber S., Kingsbury J., Gray B., and Hoveyda A. *J. Am. Chem. Soc.* 122, 8168 (2000)