

SÍNTESIS DE AZOBENCENO A PARTIR DE ANILINA SOBRE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS

Agüero Milton¹

¹Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Ing. José Miguel Parera, -INCAPE- (FIQ, UNL-CONICET)

Director: Trasarti, Andrés
Codirector: Bertero, Nicolás

Área: Ingeniería

INTRODUCCIÓN

El azobenceno es un producto de alto valor agregado, que se utiliza principalmente en la síntesis de colorantes. Su obtención involucra el uso de metales de transición o nitritos, todos ellos perjudiciales para el medio ambiente. Estudios recientes muestran que la síntesis de azobenceno a partir de la oxidación de anilina (Figura 1) puede llevarse a cabo empleando como catalizador nanopartículas de oro soportadas (Grirrane y col., 2008). Las nanopartículas de oro (partículas de tamaño menor a 100 nm), presentan propiedades únicas como catalizadores en diversas reacciones de química orgánica, que no se manifiestan cuando las partículas son de mayor tamaño (Hashmi y Hutchings, 2006; Corma y García, 2008). En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas de oro soportadas en diferentes óxidos, y los catalizadores resultantes se aplicaron en el estudio de la síntesis de azobenceno a partir de anilina. Se realizó un seguimiento de la cinética en cada caso, a fin de estudiar la influencia de los soportes utilizados.

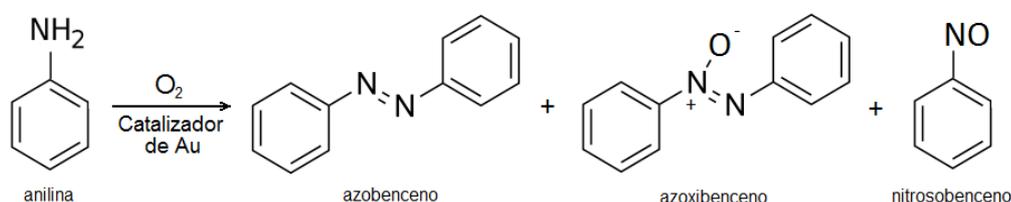


Figura 1: reacción de oxidación de anilina a azobenceno. Como productos secundarios, pueden obtenerse azoxybenzeno y nitrosobenceno

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo fueron: (i) realizar la síntesis de las nanopartículas de oro, soportándolas en tres materiales diferentes: titania, ceria y alúmina; (ii) analizar las propiedades de los catalizadores obtenidos: tamaño medio de partículas, distribución de partículas; (iii) aplicar las nanopartículas obtenidas como catalizadores en la reacción de oxidación de anilina a azobenceno; (iv) realizar un seguimiento de la cinética de la reacción para cada caso y analizar los rendimientos alcanzados.

METODOLOGÍA

Preparación de los catalizadores

Título del proyecto: Valorización y aprovechamiento de derivados de residuos agrícolas y forestales: obtención de productos valiosos a partir de ácido levulínico
Instrumento: Proyectos de Investigación Científica y Tecnológica (PICT)
Año convocatoria: 2015
Organismo financiador: Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT)
Director: Andrés F. Trasarti

Para la preparación de los catalizadores se siguió un método de precipitación-deposición. En un vaso de precipitados de 1 litro de capacidad, se agregaron 400 mL de agua ultrapura y 22,5 mL de solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de concentración 9,79 g Au/L. La solución se calentó a 70 °C bajo agitación. Luego, se agregó solución de NaOH 0,5 N hasta llegar a pH=7, a fin de producir la precipitación del oro como $\text{Au}(\text{OH})_3$. A continuación, se agregó la masa de óxido soporte necesaria para obtener un catalizador al 2 % en peso de Au, manteniéndose la mezcla a pH 7 y 70 °C durante 2 horas. Luego el catalizador se recuperó por filtración al vacío y se lavó dos veces con agua ultrapura a 70 °C en baño termostático. Finalmente, se secó en estufa a 80 °C durante 2 horas, se molió en mortero de porcelana y se calcinó en mufla a 400 °C durante 2 hs para su posterior utilización.

Caracterización

Se realizaron análisis por microscopía electrónica de transmisión y barrido (STEM) y por dispersión de energía de rayos X (EDX) para cada catalizador, a fin de determinar el tamaño de las partículas de oro sintetizadas. Por medio de las imágenes STEM se obtuvo la distribución de tamaños y el tamaño medio de partícula.

Ensayos de actividad catalítica

La oxidación de anilina a azobenceno se realizó en un reactor de vidrio (Schott) de 20 mL de capacidad. Se agregaron 10 mL de tolueno como solvente, 85 mg de n-dodecano (Aldrich) como estándar interno cromatográfico, 93 mg de anilina (Aldrich) como reactivo y 131 mg de catalizador. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 100 °C en baño de glicerina, una presión de 2 bar de oxígeno y con agitación magnética. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción cada 2 horas, hasta completar un tiempo total de reacción de 8 horas.

Análisis de la mezcla de reacción

El análisis de la composición de la mezcla de reacción se realizó mediante el uso de un cromatógrafo gaseoso (SRI 8610C). Cada muestra se inyectó por triplicado, promediándose luego los resultados. Se utilizó el método del estándar interno para cuantificar la anilina presente en cada muestra.

La conversión (x) de anilina se calculó a partir de la relación de áreas anilina/dodecano observada en el cromatograma al inicio de la reacción (R_i) y a un tiempo determinado (R_x), por medio de la ecuación (1).

$$x (\%) = \frac{R_i - R_x}{R_i} \cdot 100 \quad (1)$$

A su vez, mediante espectrometría de masas se confirmó la formación de azobenceno como producto de reacción, no detectándose productos secundarios.

Cálculo de la velocidad de reacción inicial

Para cada catalizador, se calculó la velocidad de reacción inicial (r^0) a partir del perfil de conversión en función del tiempo, de acuerdo a la ecuación (2), en la cual x es la conversión (en tanto por uno), t es el tiempo, W es la masa de catalizador utilizada y n^0 es el número de moles iniciales de anilina:

$$r^0 = \frac{n^0}{W} \cdot \left[\frac{dx}{dt} \right]_{t=0} \quad (2)$$

El valor de $\left[\frac{dx}{dt}\right]_{t=0}$ se obtuvo a través de un ajuste polinómico de los datos de conversión en función del tiempo.

RESULTADOS / CONCLUSIONES

Resultados de caracterización

En la Figura 2 se muestran las imágenes STEM para cada catalizador sintetizado, donde las partículas de oro se observan de color blanco. Dado que el tamaño de partícula fue menor a 100 nm, se puede decir que en todos los casos se obtuvieron nanopartículas de Au. Para el catalizador de Au/CeO₂, se obtuvieron nanopartículas de entre 3 y 12 nm, con un tamaño medio de 6 nm. Para el Au/TiO₂, las nanopartículas presentaron entre 1 y 8 nm, con un tamaño medio de 3,5 nm. En el caso del Au/Al₂O₃, los tamaños de nanopartículas se encontraron entre 1 y 7 nm, con un tamaño medio de 3,75 nm.

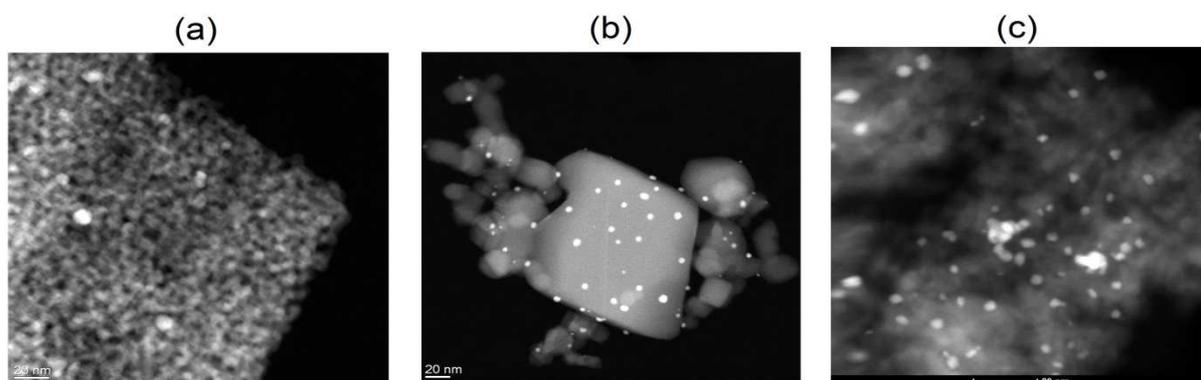


Figura 2: Imágenes STEM de los catalizadores: (a) Au/CeO₂; (b) Au/TiO₂; (c) Au/Al₂O₃

Resultados de ensayos de actividad catalítica

En la figura 3 se muestran los perfiles de conversión de anilina en función del tiempo para la reacción catalizada por Au/TiO₂, Au/CeO₂ y Au/Al₂O₃, mientras que en la Figura 4 se muestra la evolución de la concentración de reactivo y producto en función del tiempo en cada caso. En la Tabla 1 se muestran, para cada catalizador, los valores de velocidad de reacción inicial (r^0) y de conversión final alcanzada al cabo de 8 horas de reacción.

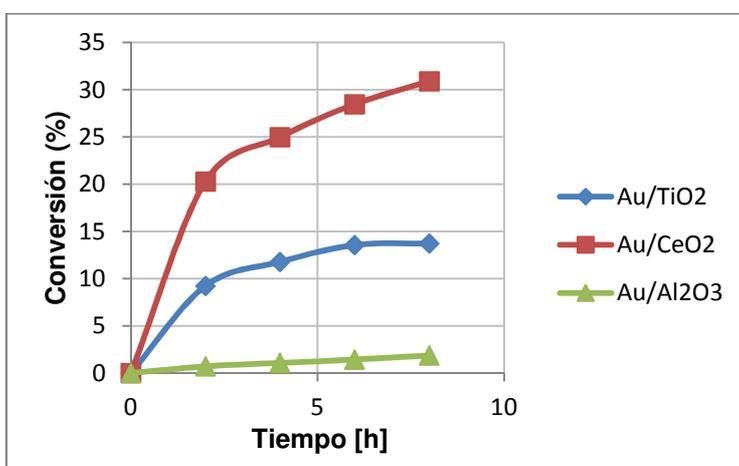


Figura 3: perfil de conversión-tiempo para cada catalizador

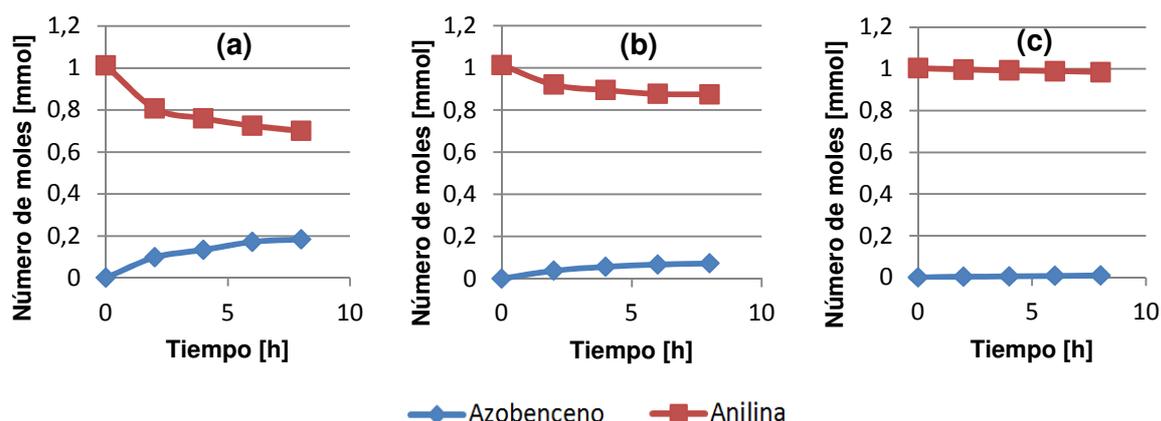


Figura 4: evolución de la cantidad de moles de reactivo y producto en función del tiempo (a) Au/CeO₂; (b) Au/TiO₂; (c) Au/Al₂O₃

Catalizador	$r^0 [mmol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}]$	Conversión final (%)
Au/TiO ₂	0,62	13,7
Au/CeO ₂	1,40	30,9
Au/Al ₂ O ₃	0,03	1,9

Tabla 1: velocidades de reacción iniciales y conversiones finales para cada catalizador

Los resultados muestran una marcada influencia del soporte en la actividad de las nanopartículas de Au en la reacción de oxidación de anilina a azobenceno. El catalizador de Au/CeO₂ mostró la mayor actividad inicial, produciendo en 6 horas casi el doble de conversión que el catalizador de Au/TiO₂ en 8 horas. Por otro lado, con Au/Al₂O₃ la velocidad inicial de reacción fue dos órdenes de magnitud menor que con Au/CeO₂. La conocida capacidad redox de la CeO₂ parece determinante a la hora de producir una interacción fuerte con las partículas de Au. La Al₂O₃, un óxido con menos capacidad de interacción óxido-metal, produjo el catalizador con menor actividad catalítica, dando cuenta de un efecto benéfico cuando la nanopartícula de Au pierde densidad electrónica como consecuencia de su interacción con el soporte.

Conclusiones

La oxidación de anilina a azobenceno es promovida por catalizadores de Au soportado sobre óxidos de Ce, Ti y Al a temperaturas moderadas (100 °C) y presiones de O₂ moderadas (2 bar). La reacción procede selectivamente hacia la formación de azobenceno sobre los tres catalizadores, no detectándose productos indeseados formados por reacciones laterales. La actividad catalítica es fuertemente influenciada por la naturaleza del soporte. La mayor actividad catalítica (1,4 mmol.g⁻¹.h⁻¹) es alcanzada sobre el oro soportado en CeO₂, mientras que la menor actividad (0,03 mmol.g⁻¹.h⁻¹) se alcanza con un soporte de Al₂O₃, que es el óxido con menor capacidad para interactuar con las nanopartículas de Au.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Corma A., García H.,** 2008. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. *Chemical Society Reviews*, 37, 2096-2126.
- Girrane A., Corma A., García H.,** 2008. Gold-catalyzed synthesis of aromatic azo compounds from anilines and nitroaromatics. *Science*, 322, 1661-1664.
- Hashmi A. S. K., Hutchings G. J.,** 2006. Gold catalysis. *Angewandte Chemie – International Edition*, 45, 7896-7936.