

HIDROGENACIÓN DE CITRAL SOBRE Pd-Fe/MgO

T. Linares F.¹ y A. Garrido S.²

RESUMEN

El objetivo del trabajo es estudiar la reacción de hidrogenación del Citral sobre un catalizador de Pd-Fe/MgO y la selectividad de la reacción hacia los diferentes productos obtenidos. La hidrogenación de Citral se realiza en un reactor batch a 60°C con una solución con 2-propanol como solvente. Los resultados demuestran que el catalizador de Pd-Fe/MgO es muy activo en la hidrogenación del enlace doble adyacente al carbonilo en el Citral y que la actividad del catalizador decae fuertemente pasado los 10 minutos de reacción.

Palabras clave: hidrogenación, Citral, Paladio.

CITRAL HYDROGENATION OVER PD-FE/MGO

ABSTRACT

The aim of the study was the hydrogenation reaction on a catalyst Citral Pd-Fe/MgO and the reaction selectivity towards the different products obtained. Citral hydrogenation is performed in a batch reactor at 60°C with a solution of 2-propanol as solvent. The results show that the catalyst is Pd-Fe/MgO very active in the hydrogenation of the double bond adjacent to the carbonyl in the Citral and that catalyst activity sharply declines last 10 minutes of the reaction.

Keywords: hydrogenation, Citral, Palladium

I. INTRODUCCIÓN

La síntesis de un gran número de químicos finos, particularmente en el campo de las fragancias químicas y farmacéuticas involucra la hidrogenación selectiva de carbonilos insaturados intermediarios como un paso crítico. El estudio de la hidrogenación de enlaces C=C conjugados juega un papel importante en la industria debido a la obtención de productos de alto valor comercial como el citronelal y el citronelol. La reacción involucra que la hidrogenación se oriente hacia el enlace C=C conjugado y la dificultad radica que este grupo es menos reactivo que el enlace C=C aislado debido a su cercanía al enlace carbonilo lo que disminuye su actividad ^[1].

Los catalizadores de Pd-Fe sobre diversos soportes se muestran como catalizadores

bastante selectivos en reacciones de aldehídos insaturados ^[2] favoreciéndose la hidrogenación del carbonilo sobre el doble enlace carbono-carbono. El Paladio promovido con Hierro también se reporta como un sistema que favorece la hidrogenación selectiva del enlace conjugado ^[3].

Un esquema de las reacciones de hidrogenación del citral fue presentado por Apes-teguía y colaboradores ^[6] y se muestra a continuación en la figura 1.

En este trabajo se estudia la reacción de hidrogenación del Citral sobre un catalizador de Pd-Fe/MgO y la selectividad de la reacción hacia los diferentes productos obtenidos.

1 T. Linares F. Departamento de Química Orgánica, FQIQ-UNMSM, tlinaresf@unmsm.edu.pe

2 A. Garrido S. Departamento de Operaciones Unitarias, FQIQ-UNMSM, cgarridos@unmsm.edu.pe

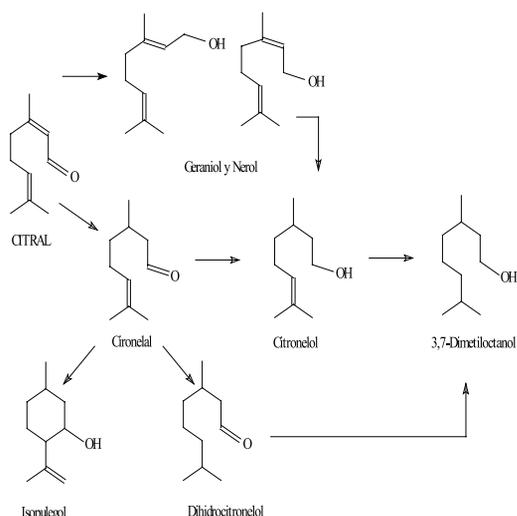


Figura N.º 1. Mecanismo de Reacción de la Hidrogenación del Citral

II. PARTE EXPERIMENTAL

El catalizador bimetálico de Pd–Fe se preparó con un 2% de porcentaje en peso en Pd y 1% en peso de Fe el cual fue soportado MgO (98%, Merck). Se usó para la impregnación soluciones acuosas $7,5 \times 10^{-4}$ M de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (99.9%, Riedel de Hæn) y $3,6 \times 10^{-3}$ M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (98%, Merck), en las cantidades adecuadas para lograr los porcentajes en peso mencionados anteriormente (2/1 de Pd/Fe). La impregnación se realizó en un rotavapor al vacío a una temperatura de 353

K, secándolos luego por 2 horas a 373 K y calcinándolas posteriormente por 3 horas a 823 K.

Para la medida de actividad, se colocó 0,5 gramos de catalizador el cual fue inicialmente reducido a 300°C con un flujo de H_2 de 50 ml/min. En el reactor se colocan 0,5 ml de Citral (99% Merck y con una relación E/Z de 0,6) con 100 ml de 2-propanol. La reacción se lleva a cabo a 60°C por espacio de 5 horas. La primera muestra es tomada a los 5 min. de iniciada la reacción y así sucesivamente.

Los productos de reacción, así como el Citral no reaccionado se analizaron inyectando manualmente las muestras tomadas (0,4 mL) en un cromatógrafo de gases VARIAN 3350. Las condiciones de operación son las siguientes: Columna capilar a 120°C, temperatura de inyección 250°C y 300 °C en el detector (TCD).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura N.º 2 muestra los resultados de la composición a la salida del reactor en función del tiempo.

La figura N.º 3 muestra los resultados de actividad con respecto al tiempo.

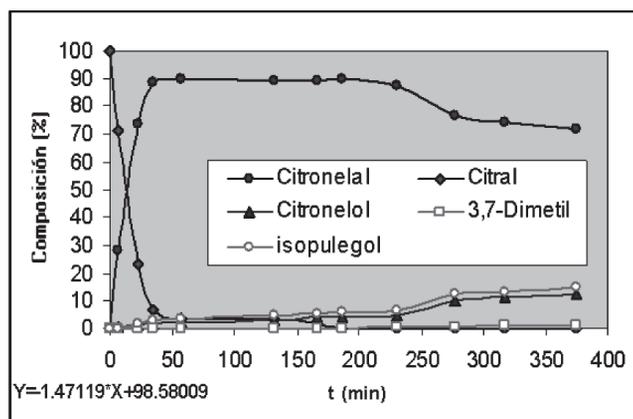


Figura N.º 2. Composición de salida vs. tiempo

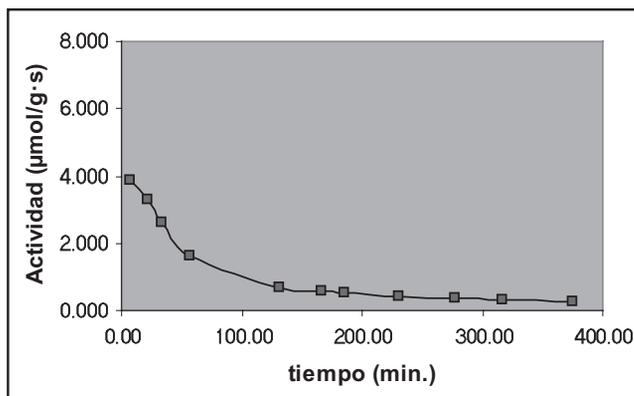


Figura N.º 3. Actividad versus tiempo (Pd-Fe/MgO)

Por último, la figura N.º 4 muestra los resultados de la selectividad E/Z en función del tiempo en el catalizador Pd-Fe/MgO.

El catalizador Pd-Fe/MgO se presenta muy activo en la reacción de hidrogenación mos-

trando una actividad máxima de 4 mmol/g.s para decaer con el tiempo, tal como se muestra en la figura 3. Esto se debe generalmente por la sinterización de las partículas metálicas que migran sobre la superficie del soporte.

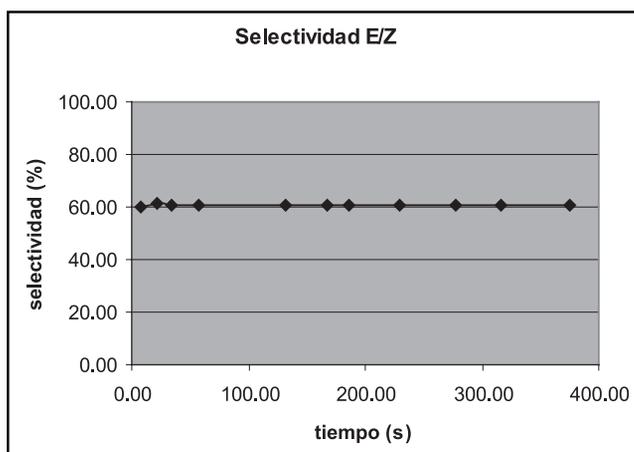


Figura N.º 4. Selectividad E/Z versus tiempo

La reacción del Citral hacia Citronelal es bastante rápida tal como se observa en la pendiente tan pronunciada que muestra la figura N.º 1. En este caso la hidrogenación se lleva en el doble enlace conjugado y no en el aislado lo que se explicaría por la presencia del Fe^{+3} tal como reportan Aramendia y Selahattin¹, quienes obtuvieron una alta

actividad hacia Citronelal en la hidrogenación líquida de Citral.

En esta misma figura se observa que las reacciones consecutivas a partir de Citronelal, es decir hacia Citronelol e Isopulegol, se llevan a cabo en la misma proporción y siguen un comportamiento similar por lo que

la selectividad hacia estos productos a partir del Citronelol es prácticamente la misma. La pequeña diferencia entre ambos se explica por la presencia del 3,7-dimetiloctanol que se origina por la hidrogenación parcial del Citronelol y confirma el mecanismo de reacción⁶ mostrado en la Figura N.º 1. Finalmente en la Figura N.º 4, se muestra que el catalizador muestra la misma selectividad para los dos isómeros del Citral y muestran la misma proporción de los isómeros E y Z presentes en el reactivo inicial.

IV. CONCLUSIONES

El catalizador de Pd-Fe/MgO se mostró muy activo en la hidrogenación del enlace doble adyacente al carbonilo en el Citral. Las reacciones secundarias de ciclación e hidrogenación hacia isopulegol y citronelol se llevan a cabo casi con la misma selectividad. El catalizador no muestra selectividad hacia alguno de los isómeros del Citral. La actividad del catalizador decae fuertemente pasado los 10 minutos de reacción.

V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aramendia M., Borau V., Jiménez C., Marinas J., Porras A. y Urbano J., *Journal of Catalysis*, 1997, 172: 45-54.
- [2] Linares F. Estudio de Catalizadores del Sistema Pd-Fe sobre diferentes Soportes en la Reacción de Hidrogenación de Crotonaldehído. Tesis de Maestría. EPG-FQIQ-UNMSM. 2000.
- [3] Yilmaz S., Ucar S., Artok L. y Gulec H., *Applied Catálisis A: General*, 2005, 287: 261-266.
- [4] Ravasio N., Poli N., Psaro R., Saba M. y Zaccheria F., *Topics in Catalysis*, 2000, 13:195-199.
- [5] Milone C., Gangemi C., Minicó S. y Galvagno S., Neri G. *Catalysis of Organic Reactions*, 1998, 571-576.
- [6] Apesteguía C., Padró C., Diez V., Di Cosimo J., Trasarti A y Marchi A. Congreso Conamet/SAM. 2004.