

EPOKSYDACJA LIMONENU NA WYBRANYCH KATALIZATORACH TYTANOWO–SILIKALITOWYCH

LIMONENE EPOXIDATION ON SELECTED TITANIUM-SILICATE CATALYST

Alicja Gawarecka

Agnieszka Wróblewska

Robert Pelech

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

Instytut Chemii Organicznej

e-mail: Alicja.Gawarecka@zut.edu.pl

e-mail: Agnieszka.Wróblewska@zut.edu.pl

Abstract: The studies on limonene epoxidation over the titanium silicate catalysts such as: TS-1, Ti-MWW, Ti-MCM-41 and Ti-SBA-15 with methanol or acetonitrile as solvents and with 30 wt% hydrogen peroxide as an oxidant were carried out. Limonene epoxidation was performed in the water bath, under reflux, at the temperature range of 70-100°C and during 60-180 minutes. After the appropriate reaction time a sample was taken from the reaction mixture and it was analyzed by the GC method. The best from the studied catalysts was TS-1. During the epoxidation with TS-1 catalyst, only 1,2-epoxylimonene was formed, without by-product, such as 1,2-epoxylimonene diol. During the epoxidations over other titanium silicate catalysts 1,2-epoxylimonene and its diol or only 1,2-epoxylimonene itself were formed. The aim of these studies was to determine to which compounds may limonene react at the reaction conditions and in the presence of titanium-silicate catalyst - qualitative research.

Key word: limonene epoxidation, 1,2-epoxylimonene, hydrogen peroxide.

Wprowadzenie

Limonen - 4-izopropenylo-1-metylocykloheksen (inna nazwa karwen), posiada jedno centrum chiralności na 4 atomie węgla i w związku z tym może występować w postaci dwóch enancjomerów R(+) i S(-) (rys. 1) oraz w postaci mieszaniny racemicznej [1].

Limonen jest bezbarwną, oleista cieczą, dobrze rozpuszczalną w większości organicznych rozpuszczalników. Jest on też związkiem zapachowym, przy czym każdy z jego enancjomerów posiada inny zapach. R(+)-limonen jest składnikiem olejku pomarańczowego, kminkowego, cytrynowego i selerowego - jego zapach określany jest jako cytrusowy, natomiast S(-)-limonen występuje w olejku sosnowym i jodłowym, a jego zapach jest zbliżony do

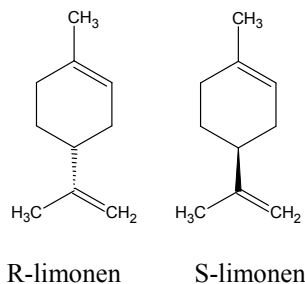
zapachu drzew i krzewów iglastych [2, 3]. Natomiast racemiczny limonen znaleziono w olejku kamforowym i bergamotowym.

R(+)-limonen na skalę przemysłową produkowany jest ze skórek pomarańczy, które są odpadem z przemysłu produkującego soki owocowe. Zawartość limonenu w olejku pomarańczowym uzyskiwanym ze skórek pomarańczy jest bardzo wysoka i wynosi około 97%. Do głównych metod pozyskiwania limonenu ze skórek pomarańczy należą: destylacja z parą wodną, ekstrakcja rozpuszczalnikami oraz tłoczenie na zimno.

Do interesującej metody otrzymywania dl-limonenu w dobie recyklingu można zaliczyć próżniową pirolizę zużytych opon samochodowych. Limonen powstaje w tym procesie jako produkt termicznego rozkładu

poliizoprenu, w temperaturze 440-510°C i pod zmniejszonym ciśnieniem około 20 kPa [4]. Limonen znalazł szerokie zastosowania w przemyśle jako środek do aromatyzowania

produktów spożywczych, komponent w perfumach, kosmetykach i środkach do czyszczenia. Zastępuje on również toksyczne rozpuszczalniki w reakcjach chemicznych.



Rys. 1. Struktura enancjomerów R(+) i S(-) – limonenu.

Limonen po raz pierwszy został zarejestrowany w Stanach Zjednoczonych jako środek owadobójczy w 1958 roku, w roku 1971 jako środek antybakteryjny a w 1983 roku jako repelent dla kotów i psów. W 1988 EPA ogłosiła, że limonen w środkach antybakteryjnych występuje raczej jako inert, a nie substancja aktywna. W 1994 Agencja żywności i leków umieściła limonen na liście środków uznanych za bezpieczne i mogą być stosowane jako dodatki smakowe lub zapachowe do żywności. Limonen ma relatywnie niską toksyczność ostrą, kiedy jest przyjmowany doustnie. Działa drażniąco na skórę, w wysokim stężeniu może powodować podrażnienia. Działa również drażniąco na oczy. Nie jest uważany za czynnik rakotwórczy, zagrażający rozwojowi czy mutagenny. Limonen naturalnie występuje w owocach, w warzywach, w mięsach i przyprawach. Jest również stosowany jako dodatek do produktów spożywczych i napojów, jak również jako dodatek do mydeł i perfum, aby nadać im cytrynowy smak i aromat. Limonen nie rozpuszcza się w wodzie. W środowisku wodnym ulega natomiast sedymentacji do osadu. Ponadto limonen jest silnie toksyczny dla ryb [5, 6, 7].

Obecnie, limonen cieszy się coraz większym zainteresowaniem naukowców. Głównie dlatego, że jest on związkiem naturalnym, cyklicznym należącym do grupy terpenów. Jego tlenową pochodną - 1,2-epoksylimonen poddaje się reakcji polimeryzacji przy użyciu dwutlenku węgla i katalizatora. Produkt reakcji polimeryzacji (węglan polilimonu) posiada

podobne własności co polistyren, który uzyskiwany jest z ropy naftowej [8].

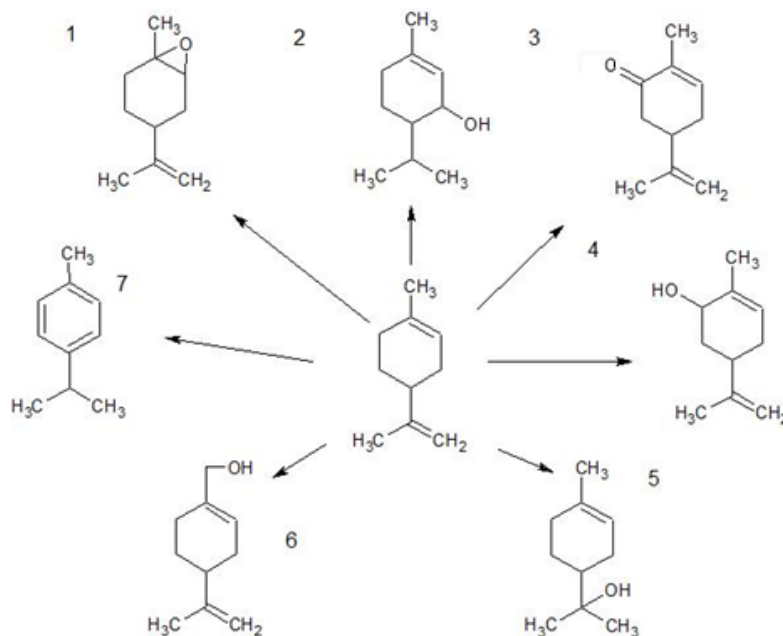
Limonen może być otrzymywany w dużej ilości z odnawialnych źródeł (z biomasay), stąd też duże zainteresowanie naukowców nim jako substratem do syntez innych, dużo cenniejszych związków posiadających ten sam szkielet węglowy. Należą do nich utlenione pochodne np.: 1,2-epoksylimonen, mentol, karwon, karweol, α -terpineol, alkohol perillowy oraz p-cymen, powstający na drodze odwodornienia limonenu (rys. 2, 3).

Związki te są o wiele bardziej cenne niż limonen, i wchodzi w skład wielu olejków eterycznych (oprócz epoksydu). Stosowane są one w przemyśle kosmetycznym, perfumeryjnym i spożywczym. Dodatkowo p-cymen jest stosowany do produkcji p-krezolu. 1,2-Epoksylimonen, jak większość oksiranów, jest bardzo aktywnym związkiem stosowanym w syntezie bardziej skomplikowanych struktur, np. składników leków oraz biodegradowalnych polimerów [3].

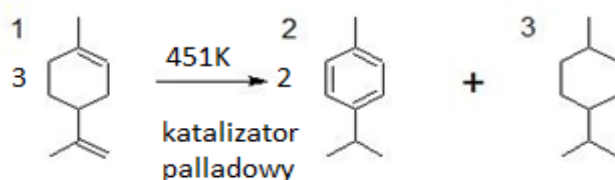
Epoksydacja limonenu do 1,2-epoksylimonenu nie jest procesem łatwym, gdyż wymaga doboru odpowiedniego katalizatora i odpowiednich warunków reakcji, aby ograniczyć ilość powstających produktów ubocznych. Oprócz produktu głównego, jakim jest 1,2-epoksylimonen, powstaje w tym procesie: diol 1,2-epoksylimonenu, 8,9-epoksylimonen i jego diol, diepoksyd, diol diepoksydu, karweol oraz karwon [7, 9, 10, 11, 12, 13]. Jednym z kierunków rozwoju współczesnej technologii organicznej może być, zastąpienie ropy

naftowej odnawialnym, tanim i ekologicznym źródłem związków organicznych którym może

być biomasa.



Rys. 2. Pochodne limonenu: 1- 1,2- epoksyliimonen, 2- mentol, 3- karwon, 4- karweol, 5- α -terpineol, 6- alkohol perylowy, 7- p-cymen.



Ryc. 3. Dysproporcjonowanie limonenu do: (2) - p-cymenu oraz (3) - p-mentanu.

Material i metody

Do epoksydacji limonenu zastosowano następujące katalizatory tytanowo-silikalitowe: TS-1, Ti-MWW, Ti-SBA-15 oraz Ti-MCM-41. Katalizatory te zostały otrzymane w Instytucie Technologii Chemicznej Organicznej ZUT w zespole prof. Wróblewskiej. W procesie epoksydacji stosowano takie rozpuszczalniki

jak: metanol (cz.d.a., firmy Chempur), dioksan (cz.d.a., PPH Polskie odczynniki Gliwice), tetrahydrofuran (cz.d.a., firmy Sigma Aldrich) oraz acetonitryl (cz.d.a., firmy Chempur). Jako utleniacz zastosowano 30-proc. roztwór nadtlenu wodoru (cz.d.a., firmy Chempur). Wykorzystano również odczynniki, które użyte były jako wzorce do chromatografii: limonen ((R)-(+)) 97% stab. firmy Alfa Aesar), 1,2-epoksyliimonen (limonene oxide mixture of cis

and trans, firmy Sigma Aldrich) oraz diol 1,2-epoksyimonenu ($PO \geq 97\%$ firmy SA.FC).

Do epoksydacji limonenu zastosowano aparaturę, która składała się z: kolby dwuszyjnej o pojemności 50 ml umieszczonej w łaźni grzejnej której temperaturę regulowano przy pomocy termostatu. Kolba była zaopatrzona w chłodnicę zwrotną oraz mieszadło magnetyczne.

Proces epoksydacji limonenu prowadzono w następujący sposób: w cylindrze miarowym odmierzano odpowiednią objętość rozpuszczalnika, który później wprowadzano do reaktora. Następnie odmierzano odpowiednią ilość limonenu przy pomocy strzykawki, odważano odpowiednią ilość katalizatora i 30-proc. H_2O_2 i również te substraty wprowadzano do reaktora.

Kolba dwuszyjna znajdowała się w łaźni wodnej o regulowanej temperaturze. Reakcje prowadzono w zakresie temperaturowym 70-100°C i w czasie reakcji od 60 do 180 minut. Po upływie odpowiedniego czasu reakcji pobierano z mieszaniny reakcyjnej próbkę i przeprowadzano analizę metodą GC.

Przeprowadzono reakcje z użyciem następujących katalizatorów TS-1, Ti-MWW, oraz Ti-MCM-41. Ilościowy skład mieszaniny był następujący: 4,32 mmol limonenu, 2,7 g acetonitrylu, 1,17 mmol 30-proc. nadtlenku wodoru i 40 mg katalizatora.

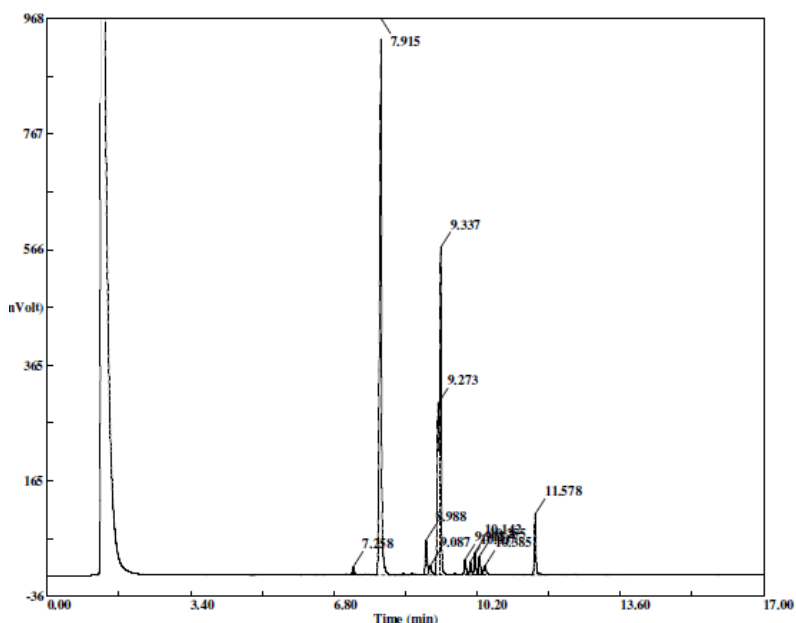
Analizy jakościowe wykonywano metodą chromatografii gazowej na aparacie Thermo GC 8000 wyposażonym w komputerowy system zbierania i obróbki danych.

Warunki pracy chromatografu gazowego:

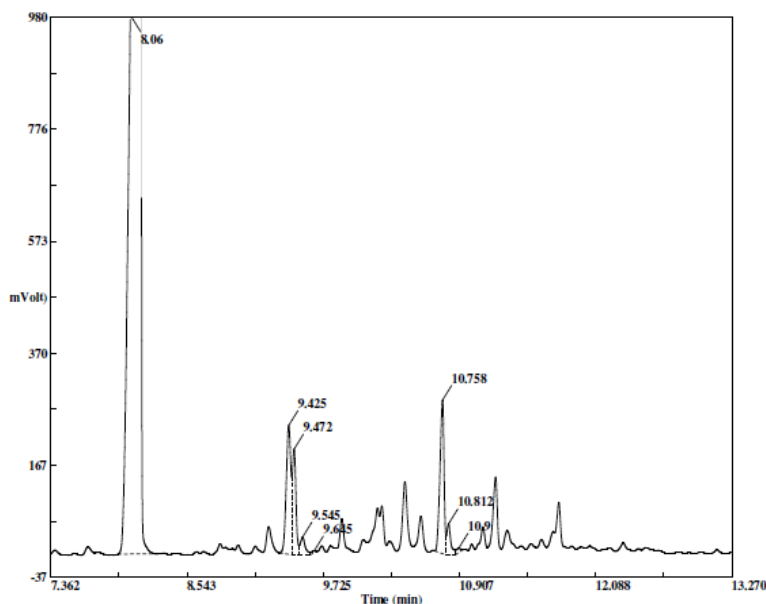
- kolumna – QUADREX 007WAX– 0,32 mm, 30m, 0,5 μ m film (glikol polietylenowy),
- detektor – płomieniowo-jonizacyjny 250°C,
- dozownik – 250°C,
- program temperaturowy – 60°C przez 3 min., 15°C – 1 min., 200°C – 5 min.,
- przepływ wodoru – 50 kPa,
- przepływ helu – 45 kPa,
- przepływ powietrza – 70-80 kPa,
- wielkość nastrożki – 0,1 μ l.

Wyniki

Podczas reakcji z użyciem katalizatora TS-1, 30-proc. nadtlenku wodoru oraz acetonitrylu jako rozpuszczalnika, powstawał tylko 1,2-epoksyimonen (rys. 4, 5). Analiza GC nie wykazała obecności diolu tego związku. Zaobserwowano natomiast zmianę wielkości pików pochodzących od 1,2-epoksyimonenu. Wzorcowy 1,2-epoksyimonen, użyty do identyfikacji tego związku wykazywał na chromatogramie dwa piki dla tego związku (różniące się intensywnością – rys. 4, 5).



Rys. 4. Wzorcowy 1,2-epoksyimonen - czas retencji 9,273 oraz 9,337.

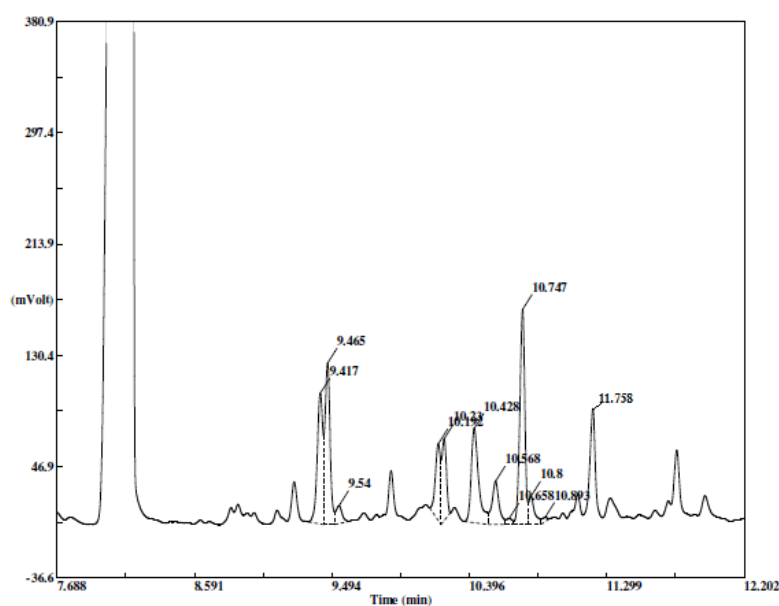


Rys. 5. Epoksydacja limonenu przy użyciu katalizatora TS-1 – 1,2-epoksyylimonenu czas retencji 9,425 oraz 9,472.

Wynika z tego, że 1,2-epoksyylimonenu zastoso- wany jako wzorzec składał się z dwóch izomerów. Pierwszy izomer tlenku limonenu wykazywał mniejszy sygnał a drugi większy. Natomiast w wypadku 1,2-epoksyylimonenu otrzymanego podczas badań na katalizatorze TS-1, pik pochodzący od pierwszego izomeru był większy natomiast od drugiego izomeru mniejszy. Może to świadczyć o tym, że reakcja

na katalizatorze TS-1 zachodzi stereose- lektywnie.

Katalizator Ti-MWW również okazał się aktywny, podczas epoksydacji z jego udziałem uzyskano 1,2-epoksyylimonenu oraz produkt uboczny w postaci diolu tego 1,2-epoksyli- monenu (rys. 6). W obecności katalizatora Ti- MCM-41 również otrzymano te dwa pro- dukty: 1,2-epoksyylimonenu oraz jego diol.



Rys. 6. Epoksydacja limonenu przy użyciu katalizatora T-MWW – 1,2-epoksyylimonenu czas retencji 9,417 i 9,465 oraz jego diol czas retencji 11,758.

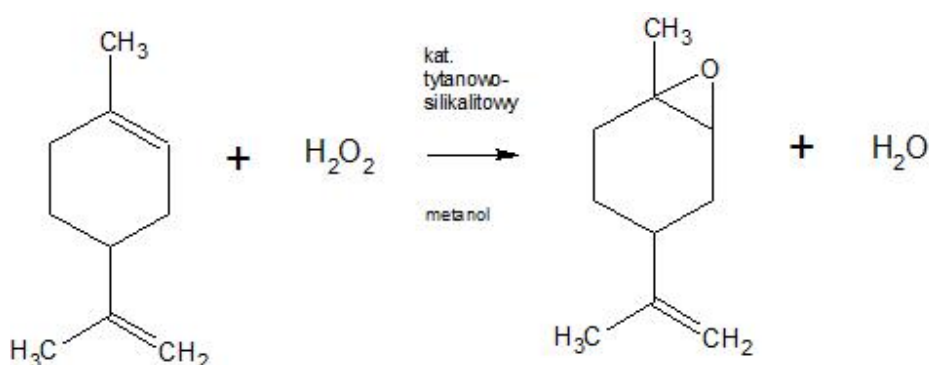
W kolejnym etapie sprawdzono, czy reakcja zajdzie przy zmianie rozpuszczalnika z acetonitrylu na metanol. Molowe ilości substratów nie zostały zmienione. Przy użyciu katalizatora TS-1 reakcja zaszła, powstał 1,2-epoksylimonen – brak było natomiast produktu ubocznego to znaczy diolu 1,2-epoksyylimonenu. Reakcje z katalizatorami Ti-MWW, Ti-MCM-41 oraz Ti-SBA-15 nie dawały oczekiwanego produktu w postaci epoksydu, powstawał natomiast produkt uboczny diol 1,2-epoksyylimonenu. Spowodowane to było hydrolizą pierścienia epoksydowego, która

zachodziła na kwasowych centrach aktywnych obecnych w badanych katalizatorach.

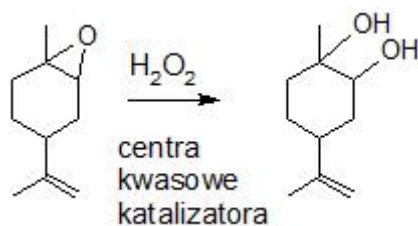
Dyskusja

Prowadzone badania pozwalają na opisanie procesu epoksydacji limonenu przy udziale nadtlenu wodoru za pomocą następującej reakcji głównej - rys. 7.

Reakcją uboczną tego procesu jest hydroliza 1,2-epoksyylimonenu do diolu, co przedstawiono na rys. 8.



Rys. 7. Utlenianie limonenu do 1,2-epoksyylimonenu.



Rys. 8. Diol 1,2-epoksyylimonenu pozyskany w wyniku hydrolizy pierścienia epoksydowego.

Podsumowanie

Podczas epoksydacji stosowano katalizatory tytanowo-silikatowe takie jak: TS-1, Ti-MWW, Ti-SBA-15, Ti-MCM-41 oraz 30-proc H_2O_2 jako utleniacz. Najlepszym katalizatorem okazał się tytanowy silikat TS-1. Podczas reakcji z jego udziałem powstawał tylko 1,2-epoksyylimonen bez produktu ubocznego – w

postaci diolu tego związku. Badania wykonane metodą GC wykazują ponadto, że katalizator ten może być katalizatorem stereoselektywnym. Natomiast przy udziale katalizatora Ti-SBA-15 powstawały piki podobnej wielkości od 1,2-epoksyylimonenu i od diolu. Na katalizatory Ti-MWW oraz Ti-MCM-41 powstawał jedynie diol 1,2-epoksyylimonenu.

Literatura

1. Trytek, M., Paduch, R., Fiedurek, J., Kandefler-Szerszeń, M., Monoterpeny – stare związki, nowe zastosowania i biotechnologiczne metody ich otrzymywania, *Biotechnologia*, 2007, 1(76), s. 135-155.
2. Kasprzykowska, R., Kołodziejczyk, A.S., Stachowiak, K., Jankowska, E., Preparatyka i analiza związków naturalnych, Gdańsk, 2014, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego.
3. Szczepanik, A., Sobkowiak, A., Utlenianie limonenu tlenem cząsteczkowym i nadtlenkiem wodoru, *Wiadomości Chemiczne*, 2009, 63(7-8), s. 601-634.
4. Pakdel, H., Pantea, D.M., Roy, C., Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2001, 57, pp. 91-107.
5. Matura, M., Sköld, M., Börje, A., Andersen, K. E., Bruze, M., Frosch, P., Goossens, A., Johansen, J. D., Svedman, C., White, I. R., Karlberg, A.T., Selected oxidized fragrance terpenes are common contact allergens, *Contact Dermatitis*, 2005, 52(6), pp. 320-328.
6. United States Environmental Protection Agency, R.E.D. Facts, Limonene, EPA-738-F-94-030 September 1994.
7. Cagnoli, M.V., Casucelli, S.G., Alvarez, A.M., Benogoa, J.F., Gallegos, N.G., Samaniego, N.M., Crivello, M.E., Ghione, G.E., Perez, C.F., Herrero, E.R., Marchetti, S.G., “Clean” limonene epoxidation using Ti-MCM-41 catalyst, *Appl. Catal. A*, 2005, 287, pp. 227-235.
8. Coates, G., Byrne, C., Allen, S., Lobkovsky, E., Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide, *J. A. Chem. Soc.*, 2004, 126, pp. 11404-11405.
9. Corma, A., Iborra, S., VIELTY, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.*, 2007, 107, pp. 2411-2502.
10. Thomas, A.F., Bessiere, Y., Limonene, *Natural Product Reports*, 1989, I. 3, pp. 291-309.
11. Oliviera, P., Rojas-Carvantes, M.L., Ramoms, A.M., Fonesca, I.M., Botelho de Rego, A.M., Vital, J., Limonene oxidation over V2O5/TiO2 catalysts, *Catal. Today*, 2006, 118, pp. 307-314.
12. Pena, A., Viga, S., Sapelli, M., Martinez, N., Marquez, V., Dellacassa, E., Bussi, J., Limonene oxidation by molecular oxygen under solvent-free conditions: The influence of peroxides and catalysts on the reaction rate, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2012, 107, pp. 263-275.
13. Strassberg, Z., Ramos-Fernandez, E.V., Boonstra, A., Jorna, R., Tanase, S., Rotjenberg, G., Synthesis, characterization and testing of a new V2O5/Al2O3-MgO catalyst for butane dehydrogenation and limonene oxidation, *Dalton Trans.*, 2013, 42, pp. 5546-5553.