



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA

**HETEROGENIZACIÓN DE CINCONIDINA EN LA  
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METÁLICOS DE Pt  
COMO UNA APLICACIÓN EN HIDROGENACIÓN  
ENANTIOSELECTIVA**

Profesor Guía: Patricio A. Reyes Núñez  
Dpto. de Fisicoquímica  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad de Concepción

Tesis para ser presentada a la Dirección de Postgrado de la Universidad de  
Concepción

CRISTIAN HUGO ALBERTO CAMPOS FIGUEROA  
CONCEPCIÓN-CHILE  
2011

## RESUMEN

La hidrogenación de compuestos carbonílicos en fase heterogénea considera el uso de una especie que actúa como inductor de quiralidad. Una forma novedosa de generar sistemas catalíticos heterogéneos reutilizables es anclar químicamente la molécula inductora a un sólido que sea capaz de actuar como soporte de una fase activa.

En este trabajo se propuso preparar sólidos que contengan heterogenizada en la superficie un inductor de quiralidad como: (-)cinconidina (CD) en soportes comerciales  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{SiO}_2$ , y (R,S)-4,5-dihidro-4,5-difenil-2-(6-cianopiridin)imidazolina (PyIm) en  $\text{SiO}_2$ . La heterogenización se realizó usando el *coupling agent* trimetoxisilano, preparando diferentes soportes a concentraciones nominales de inductor que varían entre 0.5 y 10 mmolCD/Lg. La síntesis del catalizador, al 1% en masa de Pt, se hizo por reducción de ácido hexacloroplatínico con  $\text{H}_2$  en un reactor Batch a 25°C y a 40 Bar en presencia del soporte modificado.

La caracterización de las etapas previas, soportes y catalizadores se llevo a cabo por análisis elemental de C, H y N, RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{29}\text{Si}$ ), DRIFT, TGA, adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  a 77K, DRX, TEM y XPS. Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor Batch a 40 Bar de  $\text{H}_2$ , 0.01 mol/L de sustrato, 0.050 g de catalizador a 25°C. El análisis de reacción se siguió por GC-MS. Se estudió la hidrogenación de 1-fenil-1,2-propanodiona (FPD) en ensayos de reciclo y la variación de condiciones de reacción en los catalizadores más selectivos por serie de soportes. También se estudió la hidrogenación de piruvato de etilo (EtPy), cetopantolactona (CPL), 2,3-butanodiona (2,3BD), 2,3-pentanodiona (2,3PD) y 1,2-indanodiona (InD) en la familia de soportes más selectiva.

Por medio de las técnicas de caracterización se logró seguir la síntesis de los intermedios, soportes y catalizadores, encontrándose que el inductor se ancló a los sólidos, en menor concentración a la nominal, confiriéndoles cambios en las propiedades fisicoquímicas en relación al soporte sin modificar. La actividad catalítica mostró que los catalizadores son activos y enantioselectivos al producto R-1-hidroxi-1-fenil-2-propanona (1R-FP)

mostrando una dependencia de la conversión y selectividad de la reacción con la concentración de inductor anclado en superficie y la naturaleza del soporte. En todos los casos se obtienen valores de exceso enantiomérico similares a los reportados en sistemas donde se trabaja con el inductor adsorbido *in situ*.

Los ensayos de reciclaje mostraron fluctuaciones de la conversión y selectividad de la reacción que depende de la naturaleza del soporte base en cada caso. La serie más selectiva de soportes fue  $\text{SiO}_2$  que contenía CD como inductor de quiralidad alcanzando valores de exceso enantiomérico del orden del 55% a 1R-FP. Las pruebas con los sustratos se encontraron que en todos los casos los catalizadores son selectivos a los productos con configuración absoluta R y muestran una dependencia de la actividad y selectividad de la reacción con respecto de la estructura del sustrato.