

1. INTRODUCCION. –

1.1 Definiciones de sólidos porosos. -

Los materiales porosos han abarcado numerosas áreas de investigación debido a las aplicaciones que se pueden lograr con ellos. Estos materiales son usados como adsorbentes, sistemas de intercambio iónico, separaciones de compuestos y como catalizadores ó soportes catalíticos [1,2]. Aunque los sólidos porosos poseen una variada composición, ellos tienen en común el espacio accesible en el interior de su estructura. En otras palabras, la agregación de partículas pequeñas en las partículas del sólido resulta en la formación de poros dentro de estos granos y se define como intra-partículas ó porosidad textural. El diámetro de los poros texturales se encuentran directamente relacionados con el tamaño de los granos formando estos poros.

Los sólidos porosos son clasificados por la IUPAC por su promedio en el tamaño de poro [3]. Materiales con un diámetro de poro pequeño, aproximadamente de 2 nm son microporos, poros en un rango mayor a 50 nm son macroporos y poros con un rango comprendido entre 2 a 50 nm son mesoporos.

Una sub-categoría de los sólidos porosos consiste en materiales cuya red estructural se compone de una matriz de aluminosilicato, dentro de las cuales las zeolitas comprenden un amplio rango. Las zeolitas son materiales microporosos cristalinos con una formula general de $M_x[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot n(H_2O)$. Muchos de estos materiales son bastante robustos e hidrotermicamente estables debido a su naturaleza cristalina. La estructura de los poros se define muy bien dentro de estos sólidos cristalinos, sin embargo, el rango de poros en las zeolitas esta limitado a la región de microporos. Este limitado tamaño de los poros reduce el uso de tamices moleculares del tipo zeolítico en aplicaciones con moléculas relativamente grandes. Por otro lado, los geles tales como aluminosilicatos y sílice, poseen un diámetro de poro en el rango de los mesoporos [4]. La distribución del tamaño de mesoporo de estos geles es realmente amplia y al contrario de las zeolitas, la matriz inorgánica es amorfa. La gran distribución en el tamaño de poros limita la selectividad de estos

geles reduciendo así el uso en aplicaciones prácticas. Adicionalmente, la matriz amorfa es susceptible a un aumento de la inestabilidad cuando es comparada con zeolitas cristalinas.

1.2 Síntesis de tamices moleculares mesoporosos. –

1.2.1 Ruta electrostática (S^+T) para la formación de silicas mesoporosas

Un importante descubrimiento en el diseño y síntesis de sólidos porosos fue reportado en 1992 por investigadores de Mobil [5,6]. Estos investigadores detallan en una serie de patentes y publicaciones la preparación de una nueva familia de tamices moleculares óxidos llamados M41S. Estos aluminosilicatos son únicos ya que contienen un tamaño de poros uniforme (2 a 10 nm). Los investigadores de Mobil usaron especies direccionadoras de estructura en la ruta de obtención de la estructura porosa, tal como se hace en la síntesis de zeolitas microporosas, en cuya síntesis se utilizan especies individuales ó moleculares como direccionadores de estructura. Los investigadores de Mobil usaron como direccionadores moléculas de surfactante anfílicas con el objetivo de incrementar significativamente el diámetro de poro que el obtenido para las zeolitas. La clase específica de surfactantes usados posee una larga cadena alquílica hidrofóbica y un catión de amonio cuaternario hidrofílico y cuando se disuelven en solventes acuosos, espontáneamente se forman micelas, moléculas anfílicas tales como surfactante de amonio cuaternario $(C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N)^+Br$ pueden minimizar su energía en solución formando micelas con su cadena alquílica hidrofóbica colocada en el interior y la cabeza de grupo en el exterior de la micela [7,8]. Estos surfactantes tienen la capacidad de formar varias mesofases en solución dependiendo de diferentes factores tales como la concentración y naturaleza del surfactante. Una de estas fases consiste en micelas de surfactante cilíndricas ó en forma de tubo [9]. Por otro lado, la adición de especies básicas de silica tales como silicato de sodio a la solución de surfactante en condiciones hidrotérmicas de síntesis resulta en la formación de tamices moleculares a través de un ordenamiento de las micelas cationicas de surfactante

(S⁺) y las especies aniónicas de sílica (Γ) [7]. El resultado es una estructura porosa formada mediante una fase de cristal líquido conocida para estos surfactantes como se muestra en la Figura 1 [9].

Los investigadores de Mobil pudieron controlar el tamaño de mesoporo del tamiz molecular considerando los siguientes parámetros:

a) la longitud de la cadena (C_n) del surfactante [7]; b) la adición de agentes orgánicos auxiliares para obtener un buen arreglo micelar [7]; c) tratamiento de post-síntesis hasta reducir el tamaño de poro [10].

Los sólidos del tipo MCM-41 se identifican como una sub-clase de estas sílicas mesoporosas que contienen un empaquetamiento de poros cilíndricos de una dimensión en un arreglo hexagonal [7]. La mesofase cúbica MCM-48 y la laminar MCM-50 también han sido identificadas y son consistentes con la conocida fase de cristal líquido que existe en la mezcla pura surfactante/agua [9]. La caracterización de la mesofase formada en las sílicas M41S es verificada por difracción de rayos X (DRX). Los patrones de difracción de rayos X típicos de la sílica MCM-41 (Figura 2A) muestran 3 picos de difracción de los planos (100), (110) y (200) que pueden ser indexados en una celda unitaria hexagonal con un parámetro de celda unitaria $a_0=2d_{100}/\sqrt{3}$. La MCM-48 (Figura 2B) y la MCM-50 (Figura 2C) también muestran patrones de difracción de rayos X característicos de un rango amplio de simetría de la mesofase.

La preparación de mesoestructuras con poros ordenados, tales como hexagonal MCM-41 se ha efectuado empleando soluciones acuosas de surfactantes cationicos de amonio cuaternario, especies de silicato y aluminato, y ácido ó base dependiendo de la fuente de sílica utilizada en la reacción [7]. Los surfactantes de amonio cuaternario, tales como bromuro de cetiltrimetilamonio, (C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br, CTAB), son disueltos en agua, al cual se le adiciona una solución de silicato de sodio a una relación Γ/S⁺ específica, generalmente para la MCM-41 es alrededor de 4. Después, la solución es envejecida por un periodo corto de tiempo a temperatura ambiente, el pH de la solución básica es disminuido desde valores de 10-12 con la adición de una solución ácida, el vaso de reacción es cerrado y calentado bajo presión autógena a 100-150 °C por periodos desde 4 horas

hasta 4 días. El producto es un precipitado el cual es separado por filtración, secado en aire y calcinado a temperatura cercanas a 500 °C para remover completamente las especies de surfactantes [7].

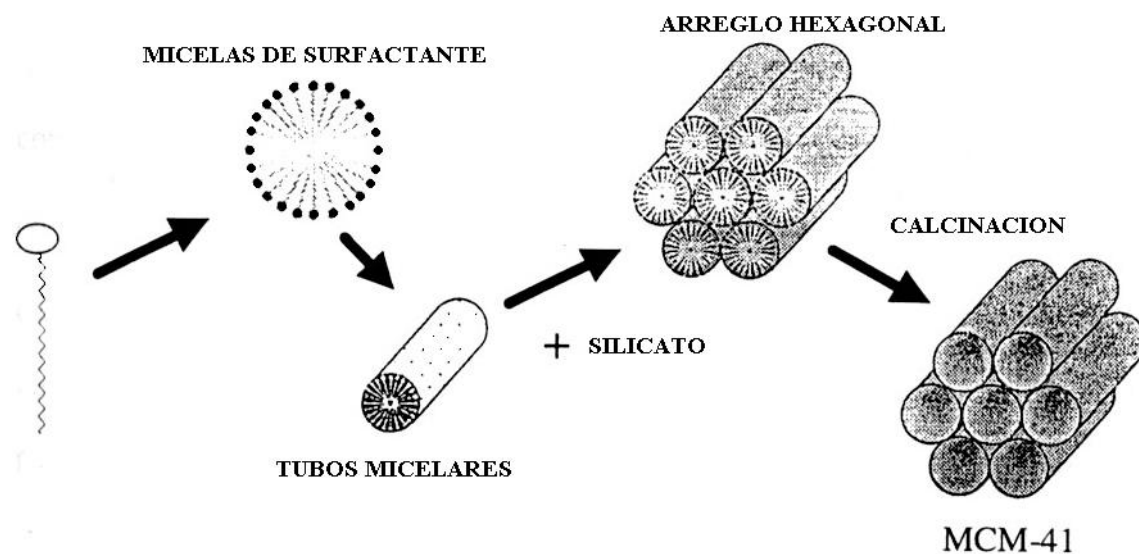


Figura 1. Mecanismo de ordenamiento inducido por el silicato de estructuras surfactante-silicato ordenadas hexagonalmente. La calcinación da como resultado la sílica MCM-41 [7].

La especie de sílica utilizada no se limita al uso de silicatos de sodio, también se puede incluir la sílica coloidal tal como LUDOX™, sílica fumante tal como la Cab-O-Sil™, ó incluso especies de sílicas moleculares en fase líquida tales como tetraetilortosilicato (TEOS). Sin embargo, el uso de especies de sílicas no básicas y no solubles en agua requiere de una base para disolver sílicas coloidales ó fumantes y para incrementar el pH hasta obtener un rango de “ensamble” apropiado. Cabe destacar la habilidad para sustituir por grafting heteroátomos tales como aluminio en la sílica, impartiendo carga y funcionalidad a la estructura amorfa [7].

Las isothermas de adsorción y desorción de N₂ de estas sílicas porosas (Figura 3) indican que son del tipo IV según la clasificación BDDT [11]. Las características de estos materiales mesoporosos son referidas al incremento en el volumen de gas adsorbido a presiones relativas entre 0.2 y 0.6. La adsorción a esta presión relativa es debido a la condensación capilar del gas dentro del espacio confinado de la estructura mesoporosa. La presión relativa a la cual este paso ocurre, es determinada por el tamaño de los poros y los desplazamientos a presiones relativas altas como el incremento del diámetro del poro. El área superficial BET [3] es estimada entre 800-1200 m²/g para las sílicas MCM-41, el rango del volumen de mesoporo va desde 0.7 hasta 1.2 cm³/g indicado por el volumen adsorbido debido al paso de condensación capilar y la distribución del tamaño de poro es calculada desde la zona de adsorción de la isoterma usando varios modelos. Originalmente, Mobil calculó el tamaño de poro usando el modelo de Horvath y Kawazoe [12], modelo (dentro de la Figura 3) diseñado para determinar con precisión el diámetro promedio de poro de mesoporos cilíndricos de menos de 5 nm aunque realmente fue propuesto en un principio como modelo para materiales microporosos con una geometría de poro definida [12].

La calcinación de las sílicas mesoestructuradas remueve el surfactante, obteniéndose una sílica de estructura estable con poros abiertos de diámetro uniforme. La estructura de red porosa es claramente visible en las micrografías de la sílica MCM-41 obtenidas con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) (ver Figura 4). El lado de la izquierda de la imagen muestra la estructura porosa

hexagonal de la silica y como los poros dentro de la partícula se encuentran orientados en forma paralela con respecto al eje

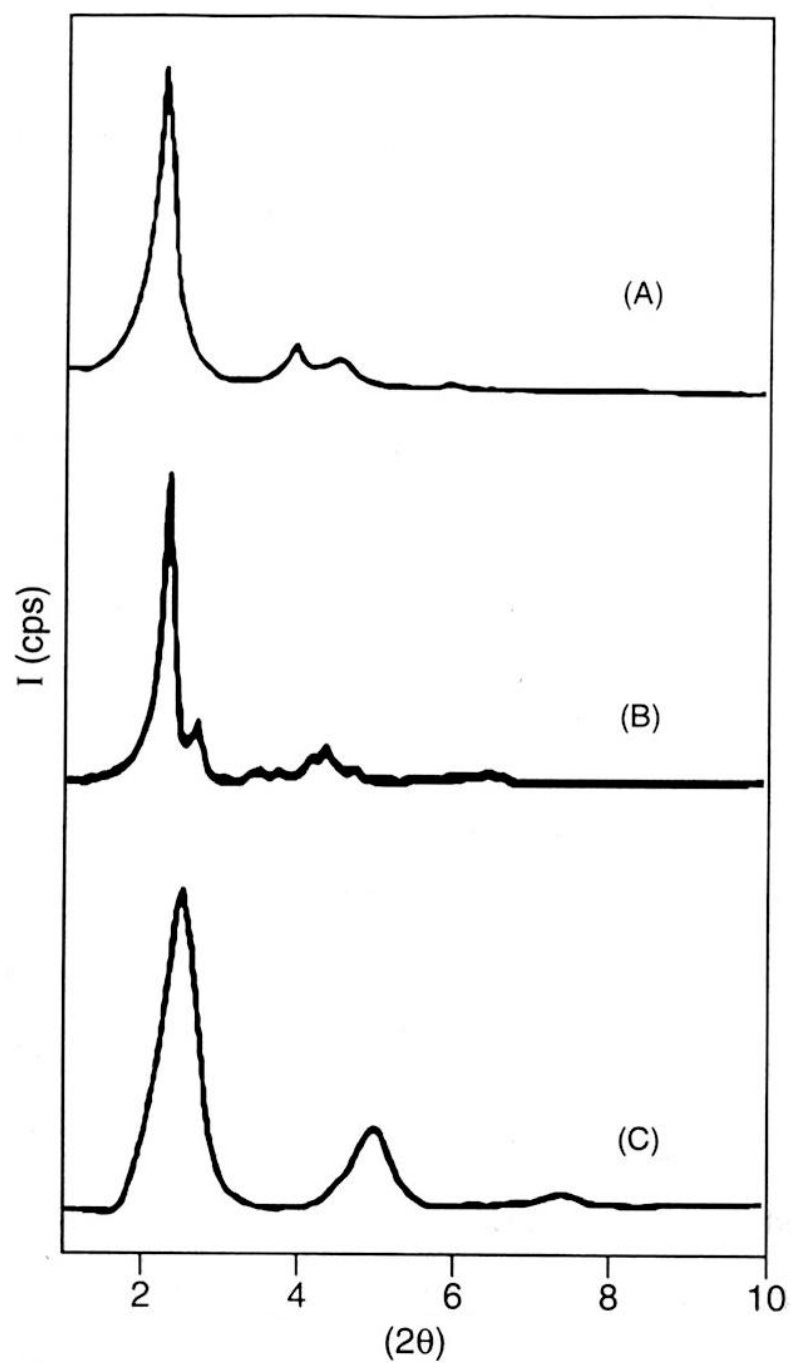


Figura 2. Patrones de difracción de rayos X de las silicas M41S. (A) MCM-41 hexagonal calcinada, (B) MCM-48 cúbica calcinada y (C) MCM-50 laminar [7].

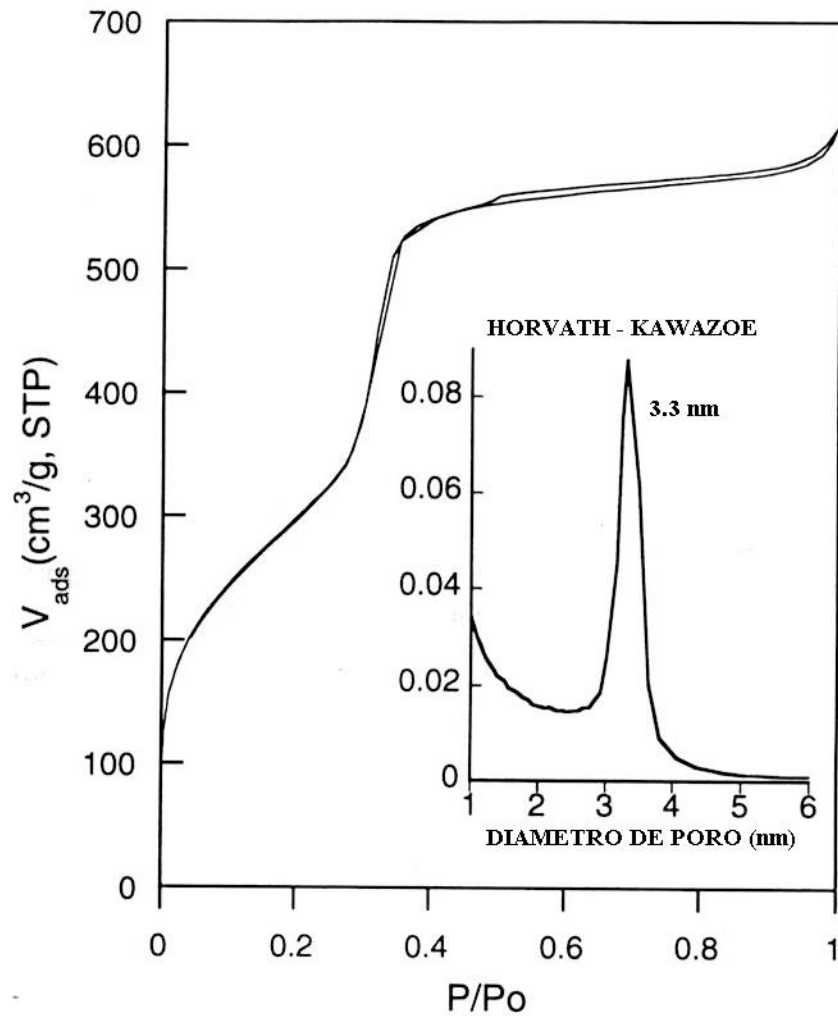


Figura 3. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de la MCM-41. (Interior) Corresponde a la curva de la distribución de poro de acuerdo a la ecuación de Horvath-Kawazoe [7].

del microscopio. Los patrones laminares en el lado derecho de la imagen muestran los poros en una dimensión perpendicular al eje del microscopio.

Mobil originalmente planteó dos posibles mecanismos para la formación de las silicas mesoestructuradas M41S [7]. El primer mecanismo describe la formación de una fase de cristal líquido en solución antes de la adición de las especies inorgánicas. Durante la adición de las especies orgánicas, las especies aniónicas de silicato penetran en las regiones del solvente entre las micelas ordenadas y condensadas de surfactante y la polimerización de la superficie catiónica, formando paredes de sílica y una réplica inorgánica de cristal líquido del surfactante. El surfactante podría ser removido desde los canales porosos, resultando así un sólido con un volumen de poro accesible y de diámetro uniforme. El segundo mecanismo (Figura 1) ilustra un efecto cooperativo en el cual el surfactante en solución existe como moléculas individuales ó micelas. Durante la adición del silicato, la interacción entre el silicato y el surfactante, acoplado a la polimerización y condensación de las especies de silicato en la interfase, induce la formación orgánica-inorgánica de la fase de “Cristal Líquido”. Posteriormente la condensación del silicato resulta en la formación de la fase inorgánica con un volumen de poro accesible durante la remoción del surfactante.

Stucky y colaboradores [13] elaboraron mecanismos al mismo tiempo que los elaborados por Mobil para la formación de la MCM-41, en los cuales se identifican tres procesos importantes. En solución existe un ligando multidentado entre los oligómeros de silicato y los grupos catiónicos del surfactante (primer proceso) obteniendo como resultado la polimerización de las especies de silicato en la interfase micelar (segundo proceso). Por último, en las etapas de polimerización, la densidad de carga ocurre entre las fases orgánicas e inorgánicas obteniéndose una curva dependiente de la superficie interfacial en la relación fase orgánica/sílica. Inicialmente, cuando la sílica interacciona con las micelas cationicas, la interfase micelar decrece superficialmente debido al efecto de protección que la sílica imparte a la cabeza de grupo del surfactante y el decrecimiento de las fuerzas de repulsión entre los grupos de cabeza de la interfase. Como la densidad de carga decrece, las fuerzas de repulsión entre los grupos de cabeza aumentan, lo que

acoplado con el incremento en tamaño de la interacción de las especies oligoméricas de la silica con el surfactante, da como resultado una ganancia superficial.

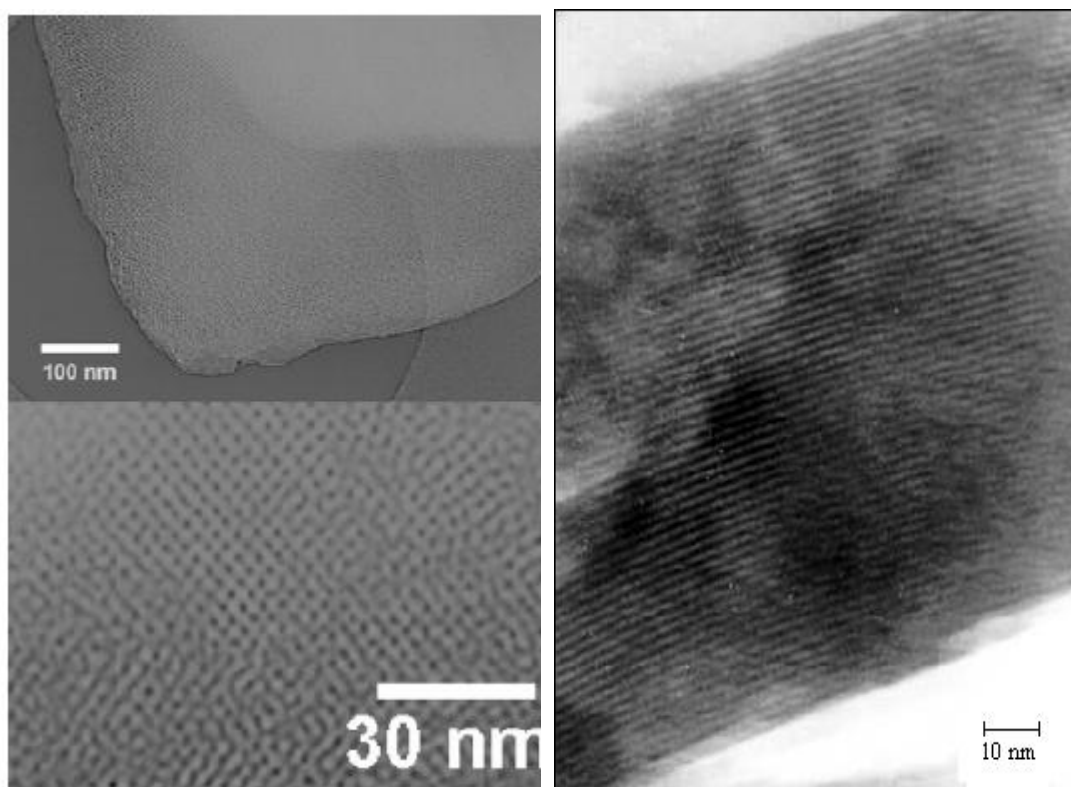


Figura 4. Imagen de TEM de la MCM-41 calcinada.

Finalmente, la mesofase formada es directamente dependiente de la relación existente entre la silica y el surfactante, I/S^+ .

El trabajo realizado por Davis [13,14] mostró que durante la formación de la MCM-41, el mecanismo de formación no incluye la formación de la fase de cristal líquido antes de la adición del silicato, por eso fue rechazada la primera de las dos rutas propuestas por Mobil como un potencial mecanismo de formación. Basado en resultados de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{14}N , ellos propusieron que los aniones de silicato interaccionan al azar con las micelas catiónicas del surfactante a través interacciones electroestáticas. La polimerización ocurre en la superficie de las micelas y estas espontáneamente forman paquetes dentro de un arreglo silicato-surfactante bastante ordenado. Muchísimas evidencias soportan el mecanismo ordenado de inducción del silicato el cual es asignado para la síntesis de la MCM-41 desde soluciones en las cuales la concentración del surfactante de amonio cuaternario se encuentra por debajo de la concentración crítica micelar (ccm).

1.2.2 Rutas Electroestáticas Alternativas para la Formación de óxidos Inorgánicos.

Stucky aclaró y sugirió la ruta electroestática como un posible acercamiento al mecanismo de materiales mesoestructurados por cuatro pasos específicos [15]. El paso 1 (S^+T) incluye la interacción electroestática entre las micelas catiónicas del surfactante (S^+) y las especies inorgánicas aniónicas, (I^-), propuestas por Mobil [7]. El paso 2 (ST^+) involucra un sistema invertido en el cual un surfactante aniónico tal como un alquilfosfato (S^-) que interacciona con las especies inorgánicas catiónicas (I^+). Los pasos 3 ($S^+X^+T^+$) y 4 ($S^+M^+T^+$) utilizan un ión en el proceso de formación. Por ejemplo, en el paso 3 pueden usarse halógenos como inductores (X^-) de la interacción entre las especies de silica catiónicas, las cuales ocurren a $\text{pH} < 2$, y las especies de surfactante catiónico [15]. Las silicas mesoporosas sintetizadas por estos pasos son designadas como SBA [16]. El paso 4 utiliza cationes metálicos alcalinos como ión inductor.

1.2.3 Ruta neutra para la formación de tamices moleculares mesoporosos.

Tanev y Pinnavaia introdujeron rutas adicionales en la formación de sílicas mesoporosas utilizando los enlaces de hidrógeno no electrostáticos en las interacciones existente entre las micelas del surfactante y las especies de silica como la estructura que dirige las fuerzas involucradas en dicha interacción ($S^{\circ}I^{\circ}$) [17]. En esta ruta, micelas eléctricamente neutras y largas cadenas alquílicas de aminas primarias (S°) son usadas como direccionadores de estructura para lograr la formación de las sílicas mesoporosas desde precursores orgánicos moleculares tales como tetraetilortosilicato (TEOS). El enlace vía hidrógeno entre el precursor inorgánico neutro y el grupo cabeza de la amina primaria (Figura 5) da como resultado la formación de materiales mesoestructurados designados como HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) [17]. El diámetro de poro de las HMS puede ser controlado con el uso de aminosurfactantes de diferente longitud en su cadena alquílica ó por la adición de agentes orgánicos en una manera análoga a las rutas electrostáticas [17].

Los patrones de difracción de rayos X de las sílicas HMS (Figura 6) difieren de las sílicas MCM-41 debido a que muestran de manera consistente una sola reflexión de rayos X representado por un pico ancho con hombro a ángulos 2θ muy bajos, contrarios, a los observados comúnmente para la mesofase hexagonal. El ensanchamiento y el hombro del primer pico son atribuidos a la movilidad de los poros empaquetados hexagonalmente [8,17,18,19]. Aunque el ordenamiento de los poros disminuye comparado con la MCM-41, el tamaño de poro, volumen de poro y área superficial son comparables [20]. Las isothermas de adsorción y desorción de N_2 de las sílicas HMS (Figura 7) revelan características de las isothermas de tipo IV según la clasificación BDDT [11] para materiales mesoporosos con un consumo de nitrógeno a presiones relativas cercanas a ~ 0.3 . Nuevamente, el consumo a esta presión relativa es debido a la condensación capilar del gas dentro del espacio confinado de la red mesoporosa. Sin embargo, una importante diferencia entre las sílicas MCM-41 y HMS, es el significativo consumo de nitrógeno a presiones relativas cercanas a 0.90 de la MCM-41.

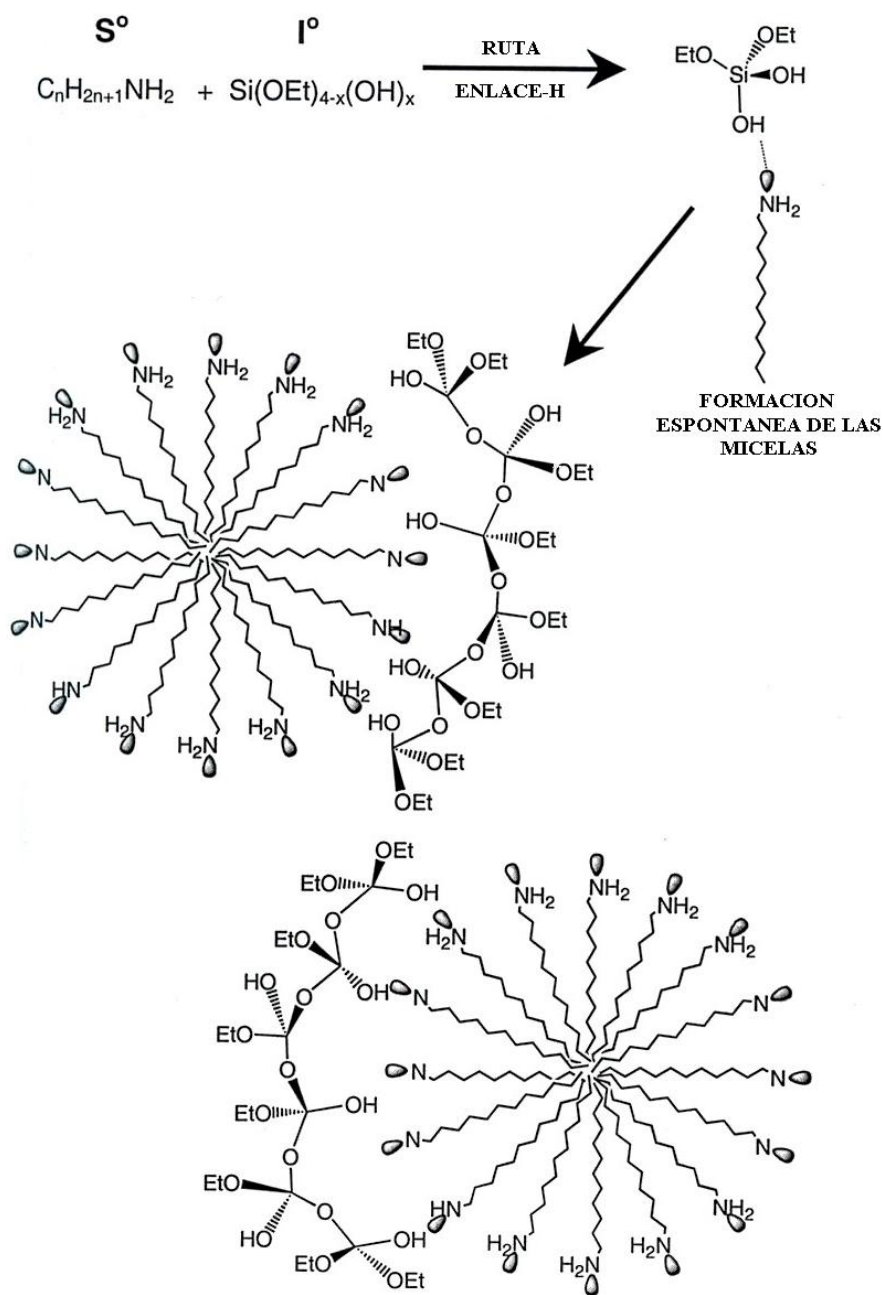


Figura 5. Mecanismo propuesto originalmente para la ruta neutra ($\text{S}^{\circ}\text{I}^{\circ}$) en la formación de sílicas HMS. La sílica hidrolizada interactúa con moléculas isotrópicas de surfactantes resultando en una formación espontánea de las micelas. La sílica condensada forma en la superficie una mesoestructura estable [17].

Este consumo de gas corresponde a la condensación capilar de nitrógeno dentro de los poros formados entre los agregados de las partículas de la sílica HMS y el crecimiento interno de las partículas con una textura muy parecida a la de una esponja. Estas intra-partículas de los poros son designados como poros texturales y el consumo de N₂ a presiones relativas realmente altas es asignado a porosidad textural. La Figura 8 muestra claramente la porosidad intra-partícula de las sílicas HMS determinado por TEM. Evidentemente en la Figura 8 se puede observar como una esponja lo cual es característico de estos materiales mesoestructurados y el resultado es un espacio vacío debido al crecimiento interno de los granos pequeños. La Figura 8 muestra la red estructural de diámetro de poro uniforme y el desorden creciente comparado con las sílicas MCM-41. En las sílicas HMS sintetizadas a temperatura ambiente se obtiene una mayor condensación de la red de la sílica, y por lo tanto se obtiene una mayor conectividad de la red estructural que las sílicas sintetizadas por la ruta electroestática [17]. La conectividad de la red es definida como la relación de los sitios completamente condensados de la sílica (Q⁴ = Si(OSi)₄) respecto a los sitios incompletamente condensados de la sílica (Q³ = SiO(OSi)₃⁻, Q² = SiO₂(OSi)₂²⁻), Q⁴/(Q³ + Q²).

1.2.4. Ruta no iónica N^oI^o para la formación de tamices moleculares mesoporosos.

La ruta propuesta por enlaces de hidrógeno fue extendida para incluir el enlace producido entre el surfactante (S^o) a base de óxido de polietileno no iónico (PEO) y de las especies de sílica molecular (I^o) en la formación de las sílicas MSU-X (N^oI^o) [20, 21]. Los surfactantes anfílicos PEO tales como BrijTM ó TergitolTM (N^o) contienen segmentos hidrofílicos de -(CH₂CH₂O)-(EO) conectados a grupos alquílicos hidrofóbicos (R) de longitud variable y con una fórmula general R_n-O(EO)_xH de un surfactante del tipo Alquil-PEO. Los enlaces H son los direccionadores estructurales responsables de las interacciones que llevan a la formación de la red estructural. Las sílicas mesoporosas y las aluminas, ambas pueden ser preparadas por esta vía [21,22].

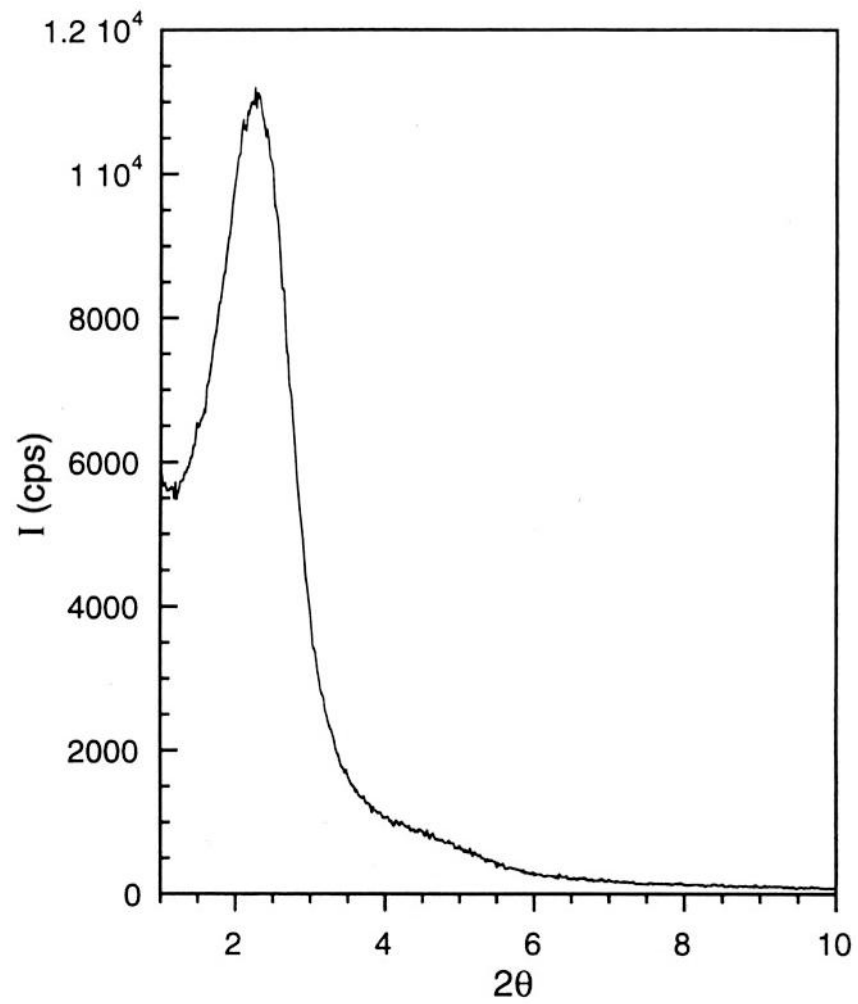


Figura 6. Patrones de difracción de rayos X de la silica HMS calcinada. Mostrando un pico correspondiente a 3 nm [19].

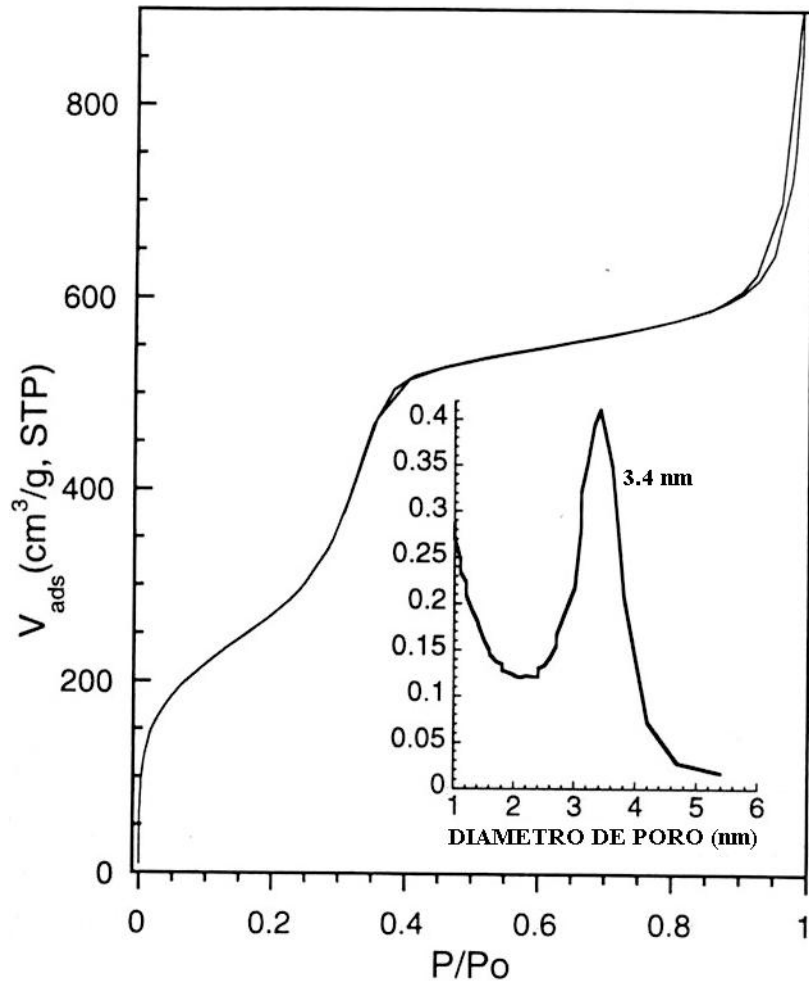


Figura 7. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ de la silica HMS calcinada. (Adentro) Corresponde a la curva de la distribución de poro de acuerdo a la ecuación de Horvath-Kawazoe [19].

Los patrones de DRX y las isothermas de adsorción y desorción para las HMS y MCM-41 presentan resultados similares. La imagen de TEM de la sílica MSU-X muestra una estructura porosa desordenada como agujeros de gusanos (wormhole) [21]. Este tipo de estructura wormhole es formada desde micelas de diámetro uniforme con ningún orden de empaquetamiento en la matriz inorgánica.

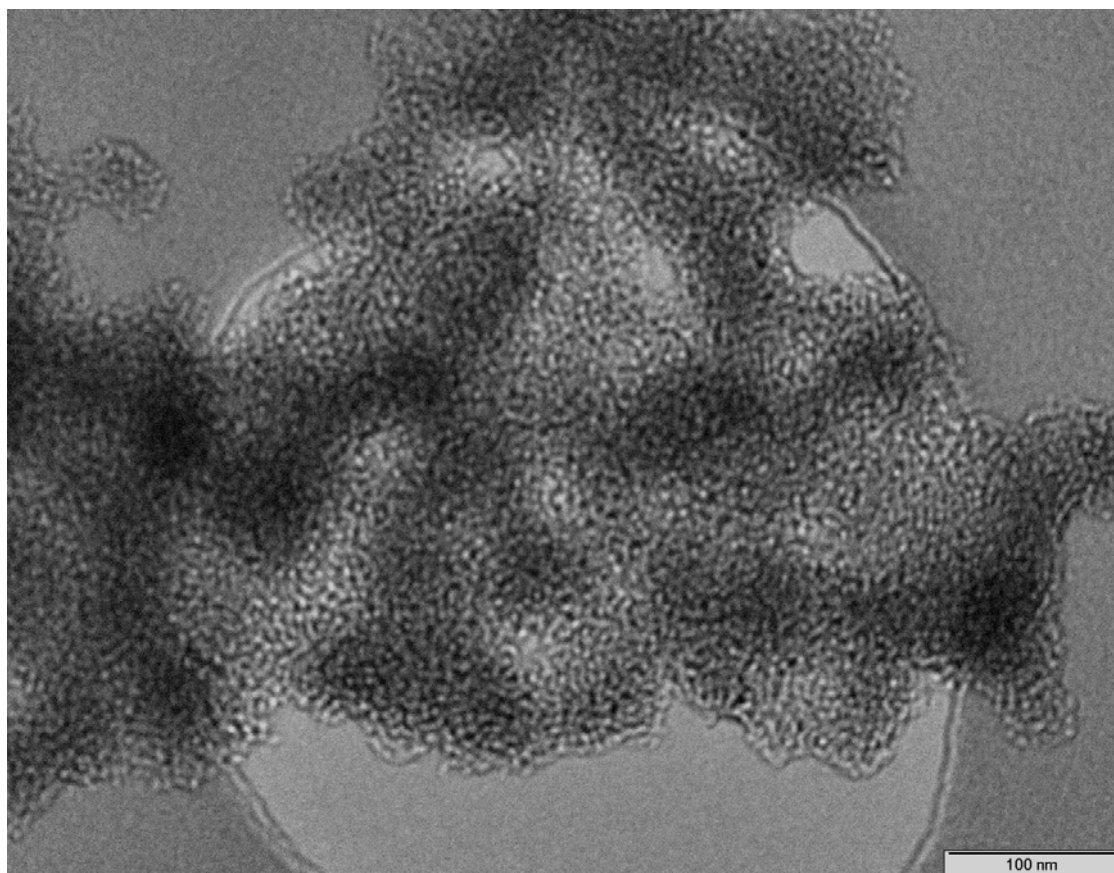


Figura 8. Imagen de TEM de la sílica HMS. En ella se observa el crecimiento interno de pequeños granos mesoporosos dentro de las partículas en forma de esponja con intra-partículas con porosidad textural.

Se ha logrado sintetizar estructuras porosas “wormhole” usando las interacciones de los enlaces de hidrógeno entre las especies de sílica molecular y otros surfactantes del tipo PEO (óxido de polietileno no iónico) [23]. Además de surfactantes alquil-PEO, alquil-fenil-PEO con fórmula molecular $R_n\text{-Ph-O}(\text{EO})_m\text{H}$,

se han utilizado IGEPAL-RCTM y TRITONTM, el ensemble de la estructura de estos últimos surfactantes es de similar red de estructuras porosas que los surfactantes alquil-PEO. Otros surfactantes del tipo PEO muy usados son los surfactantes que contienen tres bloques de copolímeros tales como el PluronicTM. Estos surfactantes presentan una fórmula molecular PPO_m-PEO_n-PPO_m donde PPO representa al segmento hidrofóbico de óxido de propileno y puede ser cambiado por Pluronic-RTM, el cual es un copolímero de tres bloques PEO_n-PPO_m-PEO_n.

Un cuarto surfactante básico del tipo PEO es derivado desde la sustitución de los hidrógenos de la etilen diamina por unidades de óxido de etileno y óxido de propileno a la forma X producida; moléculas como TETRONICTM con fórmula molecular ((EO)_n-(PO)_m)₂NCH₂CH₂N-((PO)_m-(EO)_n)₂.

El orden de los grupos PEO y PPO en estas moléculas pueden ser cambiados a la forma TETRONIC-RTM. Mucho de estos surfactantes del tipo PEO se comportan de la misma forma que los surfactante de amonio cuaternario cuando se encuentran en solución. Estos surfactantes pueden minimizar su energía en soluciones acuosas por la formación espontánea de micelas con segmentos hidrofóbicos orientados a la base de la micela y grupos de cabeza hidrofílicos interaccionando con la fase acuosa en la interfase [24,25]. Las fases de cristal líquida son muy comunes para un número de surfactantes PEO, bajo las condiciones de una ruta neutra e interacciones con enlaces de hidrógeno entre las especies de la silica y el surfactante formando mesofases que invariablemente es la estructura del tipo wormhole.

1.2.5. Ruta de enlaces dativos para la formación de tamices moleculares mesoporosos.

Los enlaces dativos ó covalentes entre las especies inorgánicas y las orgánicas direccionadoras de la estructura dan como resultado una ruta de formación adicional. El enlace dativo entre los átomos de nitrógeno de la amina primaria del surfactante y los alcóxidos de los metales de transición han sido los responsables de las fuerzas ejercidas en la formación de los óxidos de niobio y

tantalio mesoestructurados [26-27]. La organización dentro de la mesoestructura del óxido poroso ocurre bajo condiciones hidrotérmicas de síntesis a 100 – 180 °C por 4-7 días. Bajo estas condiciones, la cadena alquímica hidrofóbica dirige la formación de la estructura a través de interacciones del tipo van der Waals con otras cadenas alquímicas, formando las micelas. Las silicas mesoestructuradas HMS no pueden ser sintetizadas a estas temperaturas con los mismos surfactantes, debido a las interacciones relativamente débiles entre los enlaces de hidrógeno. Por consiguiente, el enlace entre el nitrógeno y las especies inorgánicas deben ser más fuertes que los enlaces de hidrógeno evidenciado por enlaces del tipo covalente. Una evidencia adicional para este tipo de enlaces dativos es que solamente el surfactante puede ser removido desde el óxido mesoestructurado por extracción con un solvente orgánico solamente después de que el enlace nitrógeno-especie inorgánica es eliminado [26]. No obstante, la extracción simple con solvente no es eficaz y la calcinación puede causar un colapso de la estructura.

1.2.6 Obtención de tamices moleculares a partir de polioxicaciones (PILC).

Los filosilicatos como la montmorillonita, poseen la propiedad de que los cationes interlaminares que compensan la deficiencia de carga de las láminas pueden ser intercambiados por casi cualquier especie catiónica. Estos cationes compensadores se hidratan fácilmente, produciendo un hinchamiento de la estructura, con la consecuente apertura de las láminas, que posibilitan el intercambio de estos con cationes más voluminosos. Así cuando estos cationes de compensación son sustituidos por cationes de mayor tamaño y de forma adecuada, las láminas se separan y la estructura se mantiene abierta. Los materiales así producidos, presentan un área superficial y un volumen de poros más desarrollados que la arcilla de partida, constituyendo lo que en la literatura se denomina arcillas intercaladas o pilareadas (PILC).

Las arcillas pilareadas (PILC), se definen como sólidos ácidos microporosos con una presencia importante de mesoporos, los cuales son

preparados por intercalación de un óxido metálico entre las capas de una arcilla mineral expandible, las cuales, después de calcinadas, pueden adoptar una estructura bidimensional tipo zeolitas, pero con poros un poco mayores que aquellos presentes en zeolitas convencionales. Se han preparado PILC usando especies policatiónicas de Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Al, Ga y Si. De estos, los materiales obtenidos usando Al (III) y Zr(IV) parecen ser los más promisorios por su estabilidad térmica (hasta 500°C) y superficies específicas (hasta 200 m²/g). El tamaño de poros de las arcillas pilareadas, depende del tamaño y del número de cationes pilareantes y puede ser controlado variando el método y las condiciones de preparación. Entre los factores que influyen en las propiedades físico-químicas (porosidad, estabilidad térmica, acidez residual) del material pilareado están: el tipo de hidroxilación utilizado, la concentración del mismo, el pH del medio de reacción, la relación oligocación/arcilla, y los tratamientos térmicos del mismo.

1.3 Avances en Tamices Moleculares Mesoporosos

1.3.1 Condiciones bajas de pH con surfactantes del tipo PEO.

Recientemente Stucky y colaboradores sintetizaron materiales mesoporosos por la vía S^+X^- utilizando surfactantes del tipo PEO y precursores inorgánicos como el tetraetilortosilicato (TEOS) en condiciones de pH cercanas al punto isoeléctrico de la sílica (pH~2) [28,29]. A estos valores de pH, la fuente de sílica se hidroliza en ácido silícico y el surfactante PEO tiene un ión hidrónio asociado con el al momento de dirigir la formación de una variedad de mesofases vía la ruta electrostática (N^+H^+)(X^-) dependiendo del surfactante usado [29].

La síntesis en condiciones bajas de pH y en presencia de surfactantes con alto peso molecular como los copolímeros de tres bloques, en el mercado conocidos como PluronicTM, da como resultado la formación de los materiales designados como SBA-15. Los materiales mesoporosos SBA-15 tienen simetría hexagonal y un diámetro de poro en el rango de 25 nm, los cuales son muchos más largos que otros materiales mesoporosos discutidos anteriormente [28]. La adición de agentes

orgánicos resulta en la formación de materiales en forma de espuma designados como Células Espumantes Mesoestructuradas (MCF) con diámetro de poros mayores que 35 nm. El secreto de esta síntesis es la formación de una microemulsión, la cual actúa como direccionador de la estructura [30].

1.3.2 Síntesis de sílicas mesoestructuradas estables desde surfactantes PEO y fuentes de sílica solubles.

Guth y colaboradores reportaron la síntesis de sílicas mesoestructuradas usando soluciones acuosas de silicato de sodio de bajo costo, como fuente de silicio y el surfactante Triton-X 100 como la especie encargada de direccionar la estructura [31,32]. Las mesoestructuras formadas poseen patrones de difracción de rayos X y estructuras porosas similares a las sílicas MSU-X. La estructura fue estable a temperaturas de calcinación mayores de 480 °C, y por lo tanto la remoción de surfactante a 600 °C llevó a una reestructuración de la sílica ó la formación de un material amorfo por la pérdida de mesoporosidad.

Pinnavaia y colaboradores han reportado la formación de sílicas mesoporosas con diferentes topologías desde la estructura *wormhole* desordenada [33], estructuras hexagonales con poros ordenados [34] sintetizadas usando surfactantes PEO y soluciones solubles de silicato de sodio. En contraste, con los materiales sintetizados por Guth, estos materiales son estables hasta la remoción completa del surfactante por calcinación dejando un volumen de poro accesible. El éxito de este método se basa en el uso de ácidos para neutralizar el contenido de hidróxidos del silicato en la presencia del surfactante utilizado como direccionador de estructura, obteniéndose un material mesoestructurado en condiciones de pH cercanas a la neutra. La topología de la red porosa obtenida puede variar de la *wormhole* desordenada llamada como sílicas MSU-X sintetizada por la ruta N^oI^o y designadas como MSU-X', ó la fase cristalina ordenada similar a las sílicas sintetizadas por la ruta electrostática y designadas como sílicas MSU-H [21]. La topología final del poro depende del surfactante, agentes auxiliares y las temperaturas usadas en la síntesis.

1.4 Aplicaciones catalíticas de los tamices moleculares mesoporosos.

1.4.1 Fundamentos de la Catálisis.

La catálisis es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. Los metales de transición Ni, Pt, Pd, etc. son buenos catalizadores en reacciones que incluyen hidrógeno e hidrocarburos (hidrogenación, deshidrogenación, hidrogenólisis). Esto se debe a que esas moléculas interactúan fácilmente con la superficie de esos metales.

Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior del sólido.

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su formulación), pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

Las reacciones químicas catalizadas exigen que la fase activa, esté localizada en un soporte que posea una porosidad adecuada, para permitir el acceso de reactantes al sitio y la desorción de los productos después del evento catalítico, para que el proceso no presente un control difusional. Por este motivo, la mayoría de los soportes comerciales empleados como SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ son sólidos con áreas superficiales moderadas que presentan una amplia distribución de mesoporos (20-500 Å).

La Química Fina es un área emergente de la química que intenta la producción de compuestos químicos de alto valor agregado requeridos en la

industria farmacéutica, agroquímica y de alimentos, de elevada pureza a partir de materias primas de fácil disposición. Para muchas de las reacciones de interés en Química Fina, es necesario disponer de un catalizador de porosidad controlada que permita efectuar reacciones en que la selectividad sea controlada por el tamaño de los poros [35-36]. En los últimos años, se ha desarrollado una nueva generación de sólidos con mesoporosidad controlada. Ellos han sido denominados *sólidos mesoestructurados del tipo M41S, HMS y MSU*.

1.4.2 Aspectos relevantes de la catálisis estereoselectiva de alquinos

Mucho más interesante aún desde el punto de vista académico e industrial es el estudio de la hidrogenación selectiva de alquinos a alquenos, donde los reactivos de partida son hidrocarburos que contienen triples enlaces carbono-carbono (acetilenos). La presencia de un triple enlace $C \equiv C$, da a un alquino cuatro hidrógenos menos que el alcano correspondiente, por tanto, el triple enlace es equivalente a dos elementos de insaturación [37]. El alquino de mayor importancia comercial es el acetileno, su empleo principal es como combustible en sopletes oxiacetilénicos. El acetileno tradicionalmente, se ha preparado por la acción del agua sobre carburo de calcio, CaC_2 , que se obtiene, a su vez, por reacción entre el óxido de calcio y el coque, a altas temperaturas. Por su parte, el óxido de calcio y el coque se obtiene de la caliza y del carbón, respectivamente. Debido al elevado costo del acetileno, ha disminuido mucho su antiguo y vasto mercado y la mayoría de los productos químicos que antes se sintetizaban del acetileno se obtienen en la actualidad del etileno. No obstante, el acetileno sigue siendo la fuente de algunos compuestos utilizados en la manufactura de polímeros.

La reducción parcial de un alquino no terminal hasta la etapa de obtener un *cis*- o un *trans*- alqueno, a menos que el triple enlace se encuentre en un extremo de la cadena. El isómero predominante que resulte depende de la elección del agente reductor. Uno de los catalizadores utilizados es el catalizador de Lindlar que está compuesto de sulfato de bario cubierto con paladio y envenenado con quinolina. En la hidrogenación catalítica, la cara de un enlace pi hace contacto con el catalizador

sólido, y este debilita el enlace π , permitiendo que se agreguen dos átomos de hidrógeno. Esta adición simultánea (o casi simultánea) de dos átomos de hidrógeno en la misma cara del alquino asegura la estereoquímica cis [37-38].

Este tipo de reacciones requiere de catalizadores selectivos, ya que de lo contrario la hidrogenación procedería hasta obtenerse alcanos. Se requiere también estereoselectividad para obtener el isómero deseado (cis o trans) cuando se hidrogenan alquinos no terminales. Diversos procesos industriales emplean catalizadores de paladio soportado para desarrollar la semi-hidrogenación de alquinos a alquenos; actualmente las investigaciones de este tipo de sistemas se han orientado a modificar estos catalizadores para incrementar la selectividad. Así, como se mencionó anteriormente catalizadores como el de Lindlar (5 % Pd/CaCO₃ envenenado con Pb), Pd depositado sobre películas de tungsteno [39], Pd/C [40], Pd/C₆₀ [41] y bimetálicos Pd-Pb y Pd-Cu depositados sobre diferentes soportes [42,43] se usan con este propósito. Otros autores han investigado catalizadores alternativos en fase homogénea, particularmente complejos de los siguientes metales de transición: Rh [44], Pd [45]. Ellos demostraron poseer mayor selectividad que catalizadores metálicos y bimetálicos soportados, pero con los inconvenientes de los sistemas catalíticos homogéneos. Sharma y colaboradores [46] estudió el comportamiento de complejos interlamelares montmorillonita-difenilfosfinapaladio(II) soportados sobre polímeros. Estos autores informan actividades y selectividades superiores a las obtenidas con el catalizador de Lindlar [47,48,49], incluso en reacciones en fase homogénea.

Un aspecto muy importante relacionado con la semi-hidrogenación de alquinos es la estereoselectividad. De hecho, la semi-hidrogenación cis-selectiva de alquinos conducida sobre catalizadores heterogéneos es uno de los métodos más importantes para la generación de cis-olefinas [37,38]. Catalizadores altamente estereoselectivos en la hidrogenación de alquinos son también muy utilizados en síntesis orgánica, principalmente en la obtención de compuestos biológicamente activos [38]. Sin embargo, a pesar de su importancia científica e industrial, no existen muchas publicaciones que estudien el uso de sólidos mesoestructurados del tipo M41S, HMS y MSU en semi-hidrogenaciones estereoselectivas de alquinos a

alquenos conducidos en sistemas heterogéneos. Además, la variedad de trabajos publicados se concentra en la hidrogenación selectiva de alquinos lineales, existiendo relativamente pocos estudios dedicados a alquinos internos no lineales [50-57].

Como, cada una de estas reacciones es fuertemente estereoselectiva, es de suponer que esta misma estereoquímica vale para la hidrogenación de alquinos terminales, $RC=CH$, que no pueden dar alquenos cis y trans.

Varias veces se ha tratado la estereoespecificidad: organismos que discriminan entre isómeros geométricos. Algunos ejemplos de esto es la respuesta de insectos hacia a las feromonas. Para que los materiales sintéticos sean efectivos en organismos vivos, la estereoespecificidad de la acción biológica exige una estereoselectividad en la síntesis de estos materiales. Se han creado nuevos métodos para generar selectivamente dobles enlaces, pero el más sencillo, y a la vez el más usado, es la hidrogenación de alquinos. Sin embargo, estos alquenos pueden ser los productos finales deseados, como sucede con algunas feromonas, pero a menudo son una etapa intermedia. Los alquenos sufren varias reacciones, muchas de ellas diastereoselectivas e incluso enantioselectivas; por lo tanto, si ha de utilizarse esta estereoselectividad a fondo, debe comenzarse con un alqueno estereoquímicamente puro [38].

En el presente trabajo se ha elegido la hidrogenación estereoselectiva de alquinos internos sustituidos con un grupo fenil y una cadena alquílica de diferente longitud sobre catalizadores de Pd soportados sobre sólidos mesoestructurados del tipo M41S, HMS y MSU, para la obtención preferencial de los correspondientes cis-alquenos sobre su otro estereoisomero y determinar así las condiciones óptimas de reacción, los efectos de la dispersión del metal y la mesoporosidad. También se estudiarán las ventajas de utilizar soportes MCM-41 con respecto a diferentes soportes utilizados en la hidrogenación estereoselectiva de alquinos (Catalizador de Lindlar, arcillas pilareadas, alúmina, sílice, etc. [50-59]).

1.4.3 Hidrogenación asimétrica de cetonas activadas.

La habilidad de un catalizador de proporcionar una alta selectividad hacia los productos deseados es de gran importancia, y el rol que cumple el catalizador se ha investigado durante décadas. Recientemente, se ha presionado para adoptar tecnologías más limpias, ya que la industria química requiere de rutas sintéticas para la obtención de productos óptimamente puros. Esta situación actual tiene implicaciones importantes para cada una de las tres ramas tradicionales de catálisis, es decir heterogénea, homogénea y catálisis enzimática. La situación para la catálisis heterogénea es difícil en el sentido que pocas reacciones son conocidas ya que ella proporciona rendimientos altos hacia productos ópticamente puro, y en ningún caso los principios que gobiernan la enantioselectividad de la superficie del sólido han sido bien establecidos.

La ventaja intrínseca de la catálisis enantioselectiva ó asimétrica se basa en el efecto de multiplicar la quiralidad: cantidades pequeñas de la fuente de quiralidad seleccionada (catalizador) pueden producir grandes cantidades de compuestos quirálicos. Existen numerosos, catalizadores asimétricos altamente selectivos en fase homogénea utilizados en diferentes transformaciones químicas, incluidas las hidrogenaciones [60-63]. En catálisis heterogénea enantioselectiva se ha tratado de enfocar en su mayoría en reacciones de hidrogenación, mientras que en otras reacciones la investigación ha sido escasa [64,65].

El creciente interés por la catálisis selectiva se encuentra en el campo de estudio de las hidrogenaciones asimétricas. En la última década nuevos sistemas catalíticos heterogéneos selectivos se han reportado [66-86]. Algunos de estos nuevos sistemas catalíticos han proporcionado muy buenos resultados, valores de enantioselectividad alrededor del 95 % fueron reportados con mucha frecuencia. En el campo de estudio de las hidrogenaciones asimétricas heterogéneas de compuestos pro-quirales que fueron hidrogenados en diferentes estudios se encuentran en el siguiente orden: (I) α -ceto esterés (y compuestos relacionados), (II) β -ceto esterés (y compuestos relacionados), (III) cetonas activadas, (IV) α , β - esterés insaturados, (V) iminas secundarias.

En muchas de las hidrogenaciones asimétricas heterogéneas la adición de una molécula direccionadora quiral es requerida para la inducción asimétrica [67,70]. Estas moléculas por lo general son llamadas modificadores. Estos modificadores interaccionan con el catalizador sólido en la superficie metálica [67,70] ó con el sustrato en la fase líquida [81-84]. En el caso de cualquiera de los dos sistemas formados son generalmente llamados catalizadores modificados quiralmente ó superficies modificadas quiralmente [69].

En muchos de los enfoques usados se cree que la inducción asimétrica tiene lugar exclusivamente en la superficie del catalizador [67,71,74,76]. En este tipo de enfoque las interacciones sustrato – modificador que tienen lugar en el grueso de la fase líquida han sido totalmente descuidadas. La situación nombrada anteriormente es la principal causa que en muchos sistemas catalíticos heterogéneos el origen de la especificidad del sustrato no es realmente conocida. Lo contrario es cuando se sugiere que la interacción sustrato – modificador tienen lugar en la fase líquida jugando un rol muy importante en la enantiodiferenciación [79-86].

Con respecto a los modificadores utilizados se resume en forma general todos los estudios que se han realizado en este último tiempo. El ácido tartárico ó sus derivados se han utilizado en la hidrogenación de β -cetoesteres y compuestos relacionados [70]. Históricamente esta fue la primera reacción de hidrogenación asimétrica heterogénea estudiada en detalle. En esta reacción la adsorción del modificador sobre el níquel ha sido evidenciada experimentalmente [71,72]. En resumen, la formación de complejos solubles de níquel en la fase líquida fueron detectados [71,72]. Desde este punto de vista el debate ha sido permanente con respecto al rol de la superficie en el paso de la enantiodiferenciación.

1.4.3.1 Alcaloides Cincona y Compuestos Relacionados.

La cinconidina y sus derivados fueron usados por primera vez en la hidrogenación de α -ceto esterres y compuestos relacionados [66-73]. Últimamente estos alcaloides fueron utilizados en la hidrogenación asimétrica de cetonas activadas, tales como trifluoroacetofenona [74] y α,β -esterres insaturados [75].

Recientemente nuevos direccionadores quirállicos fueron utilizados en las reacciones nombradas anteriormente [76] y el uso de alcaloides cincona ha sido reportado en la hidrohlogenación asimétrica [77]. La fórmula general de los alcaloides cincona y de los nuevos direccionadores aminoalcohólicos quirállicos son mostrados en la Figura 9. Estos aminoalcoholes quirállicos, en algún grado, son semejantes a la estructura general de los alcaloides cincona. En la hidrogenación de α -cetoesteres se han obtenido altos valores para el exceso enantiomérico (ee), valores alrededor de ee = 95 % fueron reportados. En esta reacción el modificador induce no solamente la enantiodiferenciación sino sustancialmente influye en la velocidad de reacción [68,69]. Sin embargo, en la hidrogenación asimétrica de α , β -esteres insaturados [75], y en la hidrohlogenación de diclorobenzazopinona (DCBA) [77] se han obtenido enantioselectividades moderadas.

Con respecto a los catalizadores usados en las reacciones de hidrogenación asimétrica heterogénea se han utilizado catalizadores de níquel soportado y han sido los mejores catalizadores para la hidrogenación de β -cetoesteres [70]. En la hidrogenación enantioselectiva de α -cetoésteres los mejores resultados fueron obtenidos sobre catalizadores de platino soportado [67,73]. El paladio soportado apareció como el mejor catalizador para los α , β -ésteres insaturados [75] y la hidrohlogenación [77].

En muchos casos se ha mencionado que estas reacciones se encuentran enfocadas exclusivamente a la interacción fase activa (Pt) – modificador en el paso de la enantiodiferenciación uno de los más importantes los cuales han sido ignorados completamente, los direccionadores quirállicos (tales como alcaloides cincona) han sido usados en química orgánica para inducir la enantiodiferenciación en una variedad de reacciones orgánicas [78]. Muchas de estas reacciones orgánicas son no-catalíticas. Esto es muy importante ya que indica que la enantiodiferenciación se atribuye exclusivamente a un fenómeno de superficie. Esto esta sujeto a que la enantiodiferenciación, en presencia de catalizadores heterogéneos, es un fenómeno que puede ser controlado generalmente por el rol que cumple la química orgánica.

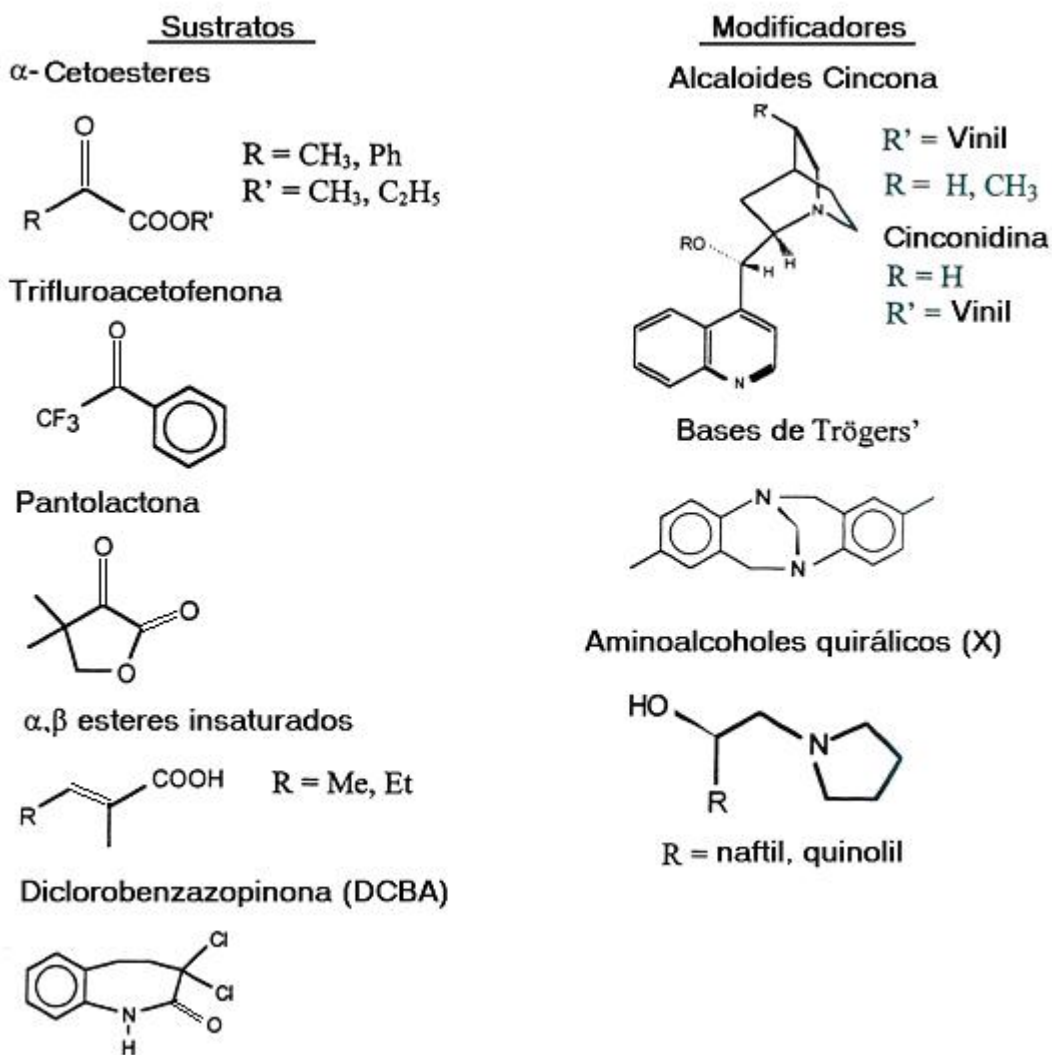


Figura 9. Fórmula general de los diferentes modificadores y sustratos discutidos en esta introducción.

1.4.3.2 Características de los Sustratos.

Los *α -cetoesteres* son considerados como cetonas muy reactivas. La reactividad del grupo cetónico aumenta con la presencia del grupo carbonilo-ester en la posición α . Los dos grupos carbonilo adyacentes forman un sistema de dobles enlaces conjugados. Este sistema conjugado puede ser atacado nucleofílicamente

por diferentes compuestos entre los dos átomos de carbono del sistema conjugado. Los dos grupos carbonilos adyacentes son capaces de rotar en torno al eje formado entre los dos átomos de carbono del sistema. La barrera de energía entre los conformeros syn y anti es de 2-5 Kcal/mol. En la presencia de ácidos carboxílicos los α -cetoesteres son protonados, esto es sugerido ya que la forma protonada es más activa en la reacción de hidrogenación.

La pantolactona es un derivado cíclico de un α -cetoester, esta molécula es rígida y sus dos grupos carbonilos conjugados se encuentran en la posición syn. La hidrogenación enantioselectiva de α -cetoesteres ha sido estudiada siguiendo las siguientes características generales [67,69,73-74,79-86]: (i) los mejores modificadores (alcaloides cincona) inducen a la enantiodiferenciación y aceleran la velocidad de reacción, (ii) la alquilación del nitrógeno de la quinuclidina ó la hidrogenación del anillo de la quinolina produce la pérdida completa ó parcial de la enantiodiferenciación y aceleración de la reacción, respectivamente, (iii) el remplazo del anillo de la quinina por un fenilo para la pérdida completa de la enantiodiferenciación, (iv) la aceleración de la velocidad de reacción inducida por aminas terciarias, (v) reacciones del sustrato con diferentes tamaños de aminas terciarias, (vi) la velocidad de reacción y el exceso enantiomérico (ee) depende fuertemente en la concentración de modificador y sustrato, (vii) la dependencia del exceso enantiomérico vs. la conversión tienen un carácter lineal, (viii) la adición de ácido acético, ácido trifluoroacético incrementa remarcadamente el exceso enantiomérico y suprime la formación de productos secundarios, (ix) a temperaturas mayores a 40 °C el exceso enantiomérico es muy bajo, (x) presiones moderadas de hidrógeno (50 bar) y bajas temperaturas (0-25 °C) son requeridas para obtener altas enantioselectividades, (xi) diferentes tipos de catalizadores de Pt soportado se han utilizado, el tamaño de poro utilizado se encuentra en el rango de 5-15 nm y el tamaño de partícula óptimo es de 2.5-5.0 nm.

Por otro lado, los α,β -esteres insaturados también tienen un sistema de dobles enlaces conjugados. En este caso el grupo olefinico y el carbonilo están conjugados. Debido a la presencia del grupo carbonilo, la reactividad del doble enlace C = C se incrementa [75]. Se puede esperar que este tipo de conjugación sea

similar en el caso de la hidrohlogenación asimétrica de DCBA [77]. En presencia de catalizadores de Pd el DCBA es transformado muy fácilmente a amidas cíclicas α , β insaturadas, las cuales también tienen grupos olefinicos y carbonilos conjugados. El sustrato DCBA no es el compuesto de partida en la inducción asimétrica, pero es un derivado, y una amida cíclica α , β insaturada es formada.

Recientemente las cetonas activadas, como es el caso de la trifluoroacetofenona puede ser hidrogenada asimétricamente en presencia de alcaloides cincona [74]. Se ha intentado hidrogenar trifluoroacetofenona en presencia de cinconidina con resultados satisfactorios, sin embargo, en la hidrogenación de acetofenona ó trifluoroacetona los intentos han fallado. Estos resultados indican que para este tipo de compuestos, la atracción de electrones del grupo CF_3^- y la presencia del anillo aromático es esencial para la activación del grupo ceto carbonilo y la inducción de la enantiodiferenciación.

En el caso de anillos aromáticos provistos de dobles enlaces requeridos para la formación del sistema de dobles enlaces conjugados con la presencia de grupos ceto pro-quirales (Figura 10).

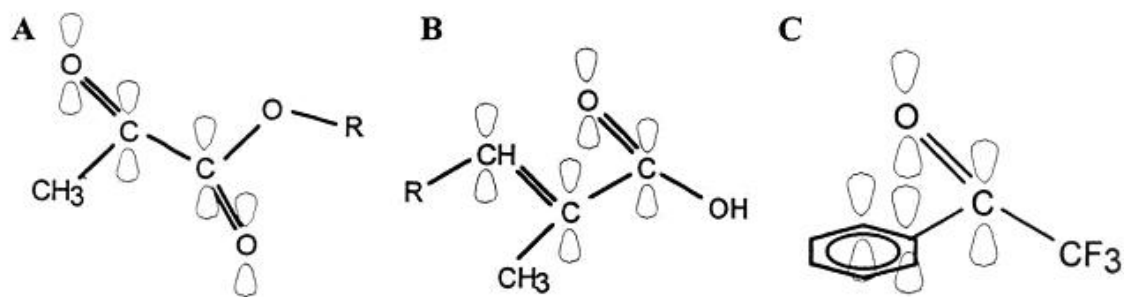


Figura 10. Sistemas de dobles enlaces conjugados de los diferentes sustratos utilizados en la hidrogenación enantioselectiva. A: α -cetoesteres, B: α , β -esteres insaturados, C: Trifluoroacetofenona.

Basados en el análisis anterior en el sistema catalítico alcaloide cincona – Pt (Pd) soportado el principal requerimiento para los sustratos a utilizar en la inducción asimétrica son los siguientes:

(i) La presencia de grupos dadores de electrones en la posición alfa al centro pro-quiral, (ii) Formación de un sistema de dobles enlaces conjugados con la participación de un centro pro-quiral. Esto también significa que en la hidrogenación de α -cetoesteres, α , β -ésteres insaturados y cetonas activadas es seguro que el tipo de interacción π - π entre el sustrato y el modificador se encuentra participando. Estas interacciones son fundamentales en la inducción asimétrica [86].

1.4.3.3 Modificadores Eficientes.

La cinconidina y sus derivados (Figura 9) no sólo son los primeros y más investigados de los modificadores para catálisis asimétrica, sino también es el modificador de Pt más eficiente en la hidrogenación de cetonas. Varios compuestos naturales [87, 88-90] y sintéticos [91-97] han sido probados, principalmente en la hidrogenación de α -cetoesteres, pero sólo uno de todos fue capaz de producir buenos excesos enantioméricos (ee). Los modificadores sintéticos (R)-2-(1-pirrolidinil)-1-(naftil) etanol (PNE) y el (R)-1-(1-naftil) etilamina (NEA) (ver figura 11) y algunos de sus derivados han producido alrededor de 97 % de ee en la hidrogenación de piruvato de etilo a lactato [91,92,98]. Discutir en una investigación sistemática la baja eficiencia de los modificadores sintéticos comparados con los alcaloides cincona, ayudaría a revelar los requerimientos estructurales de los modificadores quirales [93,94].

Las reglas empíricas que consideran a la estructura de un modificador eficiente se pueden resumir en los siguientes pasos:

- Los tres elementos cruciales de un modificador son el sistema de anillos aromáticos y un átomo de nitrógeno cerca de un centro estereogénico.
- La importancia de un centro estereogénico para la inversión de la enantioselectividad cuando se trabaja con cinconidina (CD) y cinconina (CN), estos alcaloides poseen una configuración absoluta distinta en los átomos de carbono estereogénicos C₈ y C₉. En efecto, dentro de los cinco

centros estereogénicos de los alcaloides cincona solamente el carbono C₈ determina la enantioselectividad [99].

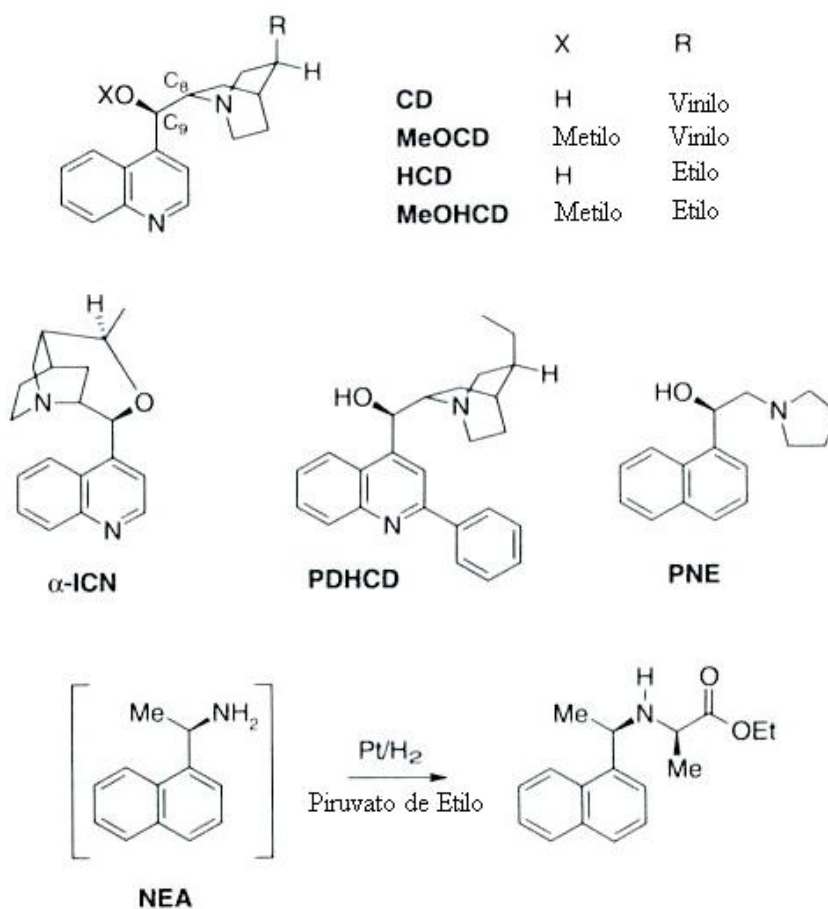


Figura 11. Algunos modificadores quirales naturales y sintéticos para las hidrogenaciones enantioselectivas sobre Pt.

- El sistema de anillos aromáticos es el responsable del anclaje del modificador en la superficie metálica. La adsorción es debilitada por una hidrogenación parcial ó completa, la cual conduce a un decrecimiento dramático en la enantioselectividad [99,100]. Solamente en la forma plana y extendida, el sistema aromático es eficiente: el fenil y el piridil (anillo simple) ó tripticenil (sistema de anillos no plano) derivados de PNE producen valores de ee insignificantes [76,101,102]. La presencia de heteroátomos tales como N en el anillo aromático no tiene una influencia

significativa en el ee, esta observación excluye la importancia de este átomo en el control de la geometría de adsorción del modificador [76,103]. La adsorción paralela del anillo aromático en la superficie de Pt es soportada por los excelentes valores de ee obtenidos con 2-fenil-9-dioxi-10,11-dihidrocinconidina (PDHCD); la geometría de adsorción perpendicular ó inclinada es excluida por el grupo fenilo [104].

- La interacción entre el átomo de nitrógeno alicíclico ó alifático terciario ó secundario del modificador con el reactante es crucial para la enantiodiferenciación. La alquilación del átomo de nitrógeno de la quinuclidina de la CD resulta en una pérdida completa de la enantioselectividad con todos los reactantes investigados [99,105]. Los grupos alifáticos amino primario no son convenientes como centros interactivos porque estos reaccionan con las cetonas activadas usadas como sustratos [91,98].
- El rol de los grupos OH en los alcaloides cincona y algunos modificadores sintéticos es muy complejo. La metilación de los grupos hidroxilo de la CD (MeOCD) no es perjudicial para la hidrogenación del piruvato de etilo, incluso mejora el ee alrededor de un 20 % en la hidrogenación de la trifluorometilcetona [106]. Muchos derivados alquílicos de 1-(1-naftil)etilamina (NEA), han sido eficientes en la hidrogenación del piruvato de etilo [91,92,98], los cuales no contienen grupos OH. Esto indica que la interacción reactante-modificador vía grupos OH del alcaloide no es un requerimiento para la enantiodiferenciación. Otras evidencias indirectas para esta conclusión es una observación reciente que las aminas quirales pueden mejorar el ee por la interacción del grupo OH de la CD, previniendo de esta manera la dimerización del modificador [107]. En contraste, ambos grupos los OH y el N de la quinuclidina de la CD involucra el paso de la enantiodiferenciación sobre Pd en la hidrogenación de ácidos carboxílicos α , β -insaturados, mientras que para la hidrogenación de piruvato de etilo no es efectiva [108,109].

El comportamiento de las conformaciones de la CD en solución es muy importante para entender la posible interacción reactante-modificador. Se ha demostrado por Resonancia Magnética Nuclear [110] que la población de las supuestas conformaciones abierta [111,112] ó anti-abierta [113] de la CD es beneficiosa para la enantioselectividad. Bartok y colaboradores han confirmado esta conclusión demostrando que la α -iso-cinconina [113,] y β -iso-cinconina [115] produce la misma inducción quirállica que la cinconina CN, aunque la conformación fijada fue la anti-abierta.

1.4.3.4 Mecanismos propuestos para las hidrogenaciones asimétricas.

En la última década se ha realizado un considerable esfuerzo para poder entender la enantiodiferenciación en la superficie de Pt [116]. Muchos de los mecanismos propuestos se han limitado a la inducción quirállica vista en las hidrogenaciones de α -cetoesteres, tales como piruvato de etilo ó metilo. Debido a la carencia de investigaciones espectroscópicas *in situ*, los modelos propuestos se basan principalmente en la variación sistemática de la estructura del reactante y la del modificador, y para ambos casos sobre cálculos teóricos. Muchos de estos modelos han sido refinados durante estos últimos años. La siguiente discusión se enfoca en todos los modelos propuestos anteriormente reflejando el estado actual de dichos modelos.

1.4.3.4.1 Modelo de Wells.

En primera instancia en 1990 Wells y colaboradores propusieron que la enantiodiferenciación se debe a la formación de un arreglo ordenado (Figura 12A) (“direccionador de estructura”) de las moléculas de CD en la superficie de Pt. Las interacciones del tipo no enlazantes entre el reactante y el modificador fueron supuestas [117]. Estudios de adsorción [118] sobre la superficie de un cristal de Pt revelaron que el arreglo ordenado propuesto no era satisfactorio. Estudios de Microscopía de Efecto Tunel (STM) observados por Raval [119] han

proporcionado la evidencia necesaria para afirmar la formación de estructuras ordenadas, pero para la adsorción de aminoácidos y de moléculas hidroxiquirales sobre Cu.

Paralelamente al aumento de una cantidad considerable de observaciones experimentales, el modelo ha sido refinado constantemente. En su última versión en 1994 los autores han rechazado la importancia de un arreglo ordenado y la interacción 1:1 propuesta entre el reactante y el modificador que asumen todos los otros modelos [118]. Como se muestra en la Figura 12A, ellos asumen que el enlace de hidrógeno del tipo N-H-O entre la cinconidina, siendo su conformación abierta (3) la más estable, y el piruvato se produce en una conformación anti. La estabilización del estado intermedio hidrogenado se debe a la base quiral [120] y puede ser interpretado como una aceleración de la velocidad inducida por el modificador.

1.4.3.4.2 Modelo de Baiker.

En paralelo a los esfuerzos de Wells, el grupo de Baiker desarrolla en 1993-1994 un modelo (Figura 12B) para la enantioselectividad utilizando como solvente el ácido acético, el cual es el mejor solvente para la hidrogenación de α -cetoésteres. En ácido acético, el nitrógeno de la quinuclidina es protonado [121], lo cual fue corroborado por cálculos teóricos, proponiendo que el nitrógeno protonado de la quinuclidina en la CD interactúa con el átomo de oxígeno del grupo ceto-carbonilo del piruvato [122,123]. Cálculos comparativos [124] revelaron que los estados de transición diastereoisómeros en ácido acético, son similares a los propuestos por Wells [118] para solventes apróticos (Figura 12A). En ambos casos las interacciones del tipo hidrógeno en el enlace N-H-O representan una interacción atractiva entre el reactante y el modificador. La diferencia principal es que en AcOH la CD protonada puede interactuar directamente con el reactante, mientras que en tolueno y etanol el rol del modificador está relacionado solamente después que ha sido formado el estado intermedio de hidrogenación de los α -cetoésteres [93,116].

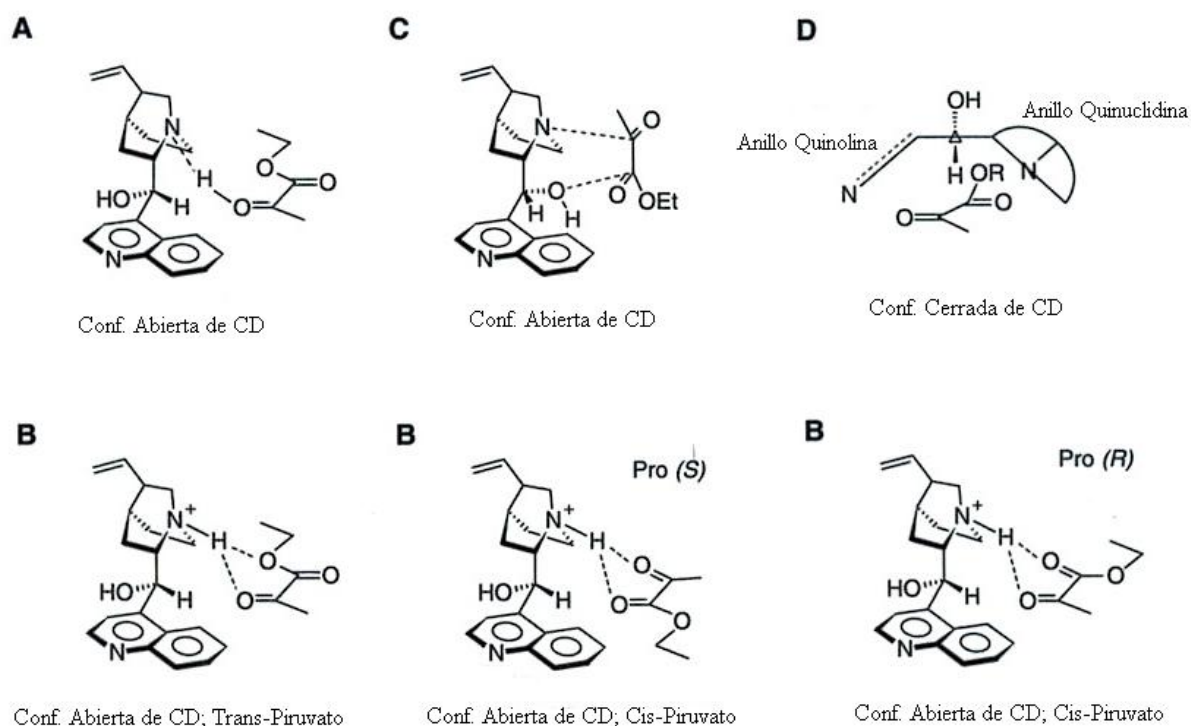


Figura 12. Interacciones propuestas entre el reactante y el modificador (intermediarios de reacción) para la hidrogenación heterogénea enantioselectiva de piruvato de etilo sobre platino modificado con cinconidina. Se propone que la superficie de Pt se encuentra debajo de los complejos.

Cálculos más refinados [125] revelaron que el enlace bifurcado de hidrógeno es formado en los dos complejos diastereoisómeros pro-(*S*) y pro-(*R*) (Figura 12). Ambas conformaciones *syn* y *anti* del piruvato de etilo pueden interactuar con el nitrógeno de la quinuclidina en la CD como se muestra en la Figura 12B; el último complejo fue propuesto por ser menos activo pero es el más reactivo de todos. Más que una interacción atractiva con el nitrógeno de la quinuclidina, existe una interacción repulsiva entre el complejo pro-(*S*) y el sistema de anillos de la quinolina de la CD.

La repulsión conduce a una diferente estabilización de los complejos pro-(*R*) y pro-(*S*) y así racionaliza la enantiodiferenciación y la aceleración de la

velocidad. Para la conformación trans del piruvato de etilo los cálculos para la diferencia de energía son de 1.8 Kcal/mol correspondiente a un ee del 92 %, los cuales concuerdan muy bien con los valores observados experimentalmente. Recientemente, el modelo ha sido aplicado con éxito para los valores de ee experimentales en la hidrogenación de piruvato de etilo en la presencia de varios modificadores quirállicos, no solamente con alcaloides cincona [116]. Este estudio indica claramente que éste modelo ha proporcionado una interesante herramienta en la búsqueda de nuevos reactantes y modificadores.

1.4.3.4.3 Modelo de Augustine.

En 1993 Augustine propuso un modelo completamente diferente, el cual incluye la adsorción por el borde de la CD vía el átomo de nitrógeno de la quinolina [103]. La geometría de adsorción del anillo quinolínico, fue cambiada de forma paralela a la superficie metálica, considerando como sitio activo para la hidrogenación, el metal coordinado insaturadamente [126]. La idea principal de ambas propuestas es un complejo bidentado entre la CD y el α -cetoester el cual conduce a un anillo de seis miembros (Figura 12C). El par de electrones de los átomos de N y O de la CD interactúan con los átomos de carbono de la cetona ó ester del grupo carbonilo del ester piruvato, respectivamente. Esta afirmación se basa en la siguiente observación: los reactantes tales como alcoholes y amins con las cetonas activadas atacan al grupo carbonilo en un camino similar a las interacciones propuestas.

El defecto de esta proposición es que no pueden explicar el resultado de la estereoquímica de la reacción cuando el nitrógeno del modificador quirállico es protonado; por ejemplo, los buenos resultados obtenidos para el ee cuando la CD es reemplazada por CD-HCl [127]. Otro punto crítico es el observado constantemente ó aún el ligero aumento en el ee después de la metilación del grupo C₉-OH de la CD (como en MeOCD ó MeOHCD [127]). Con estos modificadores una interacción bidentada se muestra en la Figura 12C la cual es estericamente imposible. Finalmente, el excelente ee obtenido con cualquiera de los coloides de

Pt conteniendo pequeñas partículas esféricas [128,129,130] ó con Pt/Al₂O₃ tratada a alta temperatura, las cuales poseen superficies relativamente planas [131,132], es atribuido a la coordinación de los átomos que bordean la superficie.

1.4.3.4.4 Modelo de Margitfalvi.

Este modelo se basa en un efecto “escudo” en la formación en solución de un complejo 1:1 reactante-modificador por una interacción electrónica del anillo aromático de la CD con los orbitales π del reactante [85,133]. El reactante puede ser adsorbido sobre la superficie de Pt solamente por el lado que no se encuentra protegido como se muestra en la Figura 12D favoreciendo la formación predominante de un enantiómero. Para permitir una interacción que pueda activar el nitrógeno de la quinuclidina con los átomos de carbono del grupo carbonilo del ester piruvato, la cinconidina tiene que existir en su conformación cerrada.

Aunque la interacción en solución del reactante y el modificador es muy probable, este complejo no puede influenciar la enantiodiferenciación en la superficie de Pt. El modelo escudo según el grupo de Baiker se contradice en una serie de observaciones experimentales:

- Similarmente a lo propuesto por Augustine, el modelo escudo no puede explicar en forma general el resultado obtenido en la hidrogenación de α -cetoesteres (altos valores de ee), sobre la protonación del átomo de nitrógeno de la quinuclidina en la CD.
- El reemplazo del anillo naftilo de PNE (Figura 11) por un anillo fenilo ó piridilo conduce a un pequeño valor de ee en la hidrogenación de piruvato de etilo [91,92,98,102]. La pérdida de enantioselectividad puede ser explicada por la desaparición del impedimento estérico para la formación del complejo pro-(S) reactante-modificador visto en la Figura 12B [125]. En contraste, cuando el anillo naftilo en forma de escudo fue reemplazado por un anillo fenil en α -(arilsulfoamino)borneol usado como auxiliares en la reducción asimétrica homogénea de α -cetoesteres, el resultado obtenido en la estereoquímica de la reacción fue insignificante (ee=96 % en vez de 98 %

[134]). Esto indica que este efecto es realmente fuerte, incluso con la presencia de un anillo aromático.

- Bartok y colaboradores [113,114] reportaron que ningún decrecimiento en la enantioselectividad fue observado en la hidrogenación del piruvato de etilo cuando el alcaloide cincona fue fijado en la conformación abierta. El modificador α -ICN (Figura 11), existe solamente con la conformación anti-abierta, produciendo un ee alrededor de 76 % [97]. En contraste, las predicciones del modelo escudo donde se afirma que solamente la conformación cerrada del alcaloide cincona produce la enantiodiferenciación; la conformación abierta del alcaloide cincona si produce el lactato racémico.
- Según Baiker y colaboradores la base cinética de este modelo es errónea como lo han observado recientemente en dos estudios independientes [135,136].
- El modelo escudo no concuerda con la aceleración de la velocidad observada en presencia de cantidades pequeñas del modificador quiral [116]. Por ejemplo, Margitfalvi y colaboradores obtuvieron un ee = 56 % para el (R)-lactato con una relación molar piruvato/CD 1.5×10^5 , y una velocidad de reacción de 5.5 veces más rápida comparada con una reacción no modificada [107]. La concentración del complejo propuesto CD-piruvato en solución, es limitada por la extremadamente baja concentración del modificador (6.8×10^{-6} M). La velocidad de adsorción del complejo reactante-modificador se espera que sea muy baja y limite la velocidad de sobrehidrogenación asumiendo un mecanismo Langmuir-Hinshelwood [84]. Para obtener el doble del valor observado, la velocidad intrínseca de reacción debe ser mas alta que el factor de 8×10^5 , comparado con la reacción no modificada, obviamente un panorama poco realista para algunos investigadores.

2. PARTE EXPERIMENTAL. –

2.1 Síntesis de los soportes.

2.1.1 Preparación de la MCM-41.

Según se describe en la patente original [6] y a semejanza de las zeolitas, la estructura MCM-41 se obtiene mediante síntesis hidrotermal a partir de geles cuya composición de forma generalizada puede expresarse como:



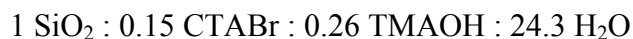
Donde $n = 8, 10, 12, 14, 16$, $X = \text{Cl, Br, OH}$ y $m = 1, 2, 3$.

Las fuentes de sílice que se emplean son la sílice fumante. El hidróxido de tetrametilamonio ((CH₃)₄NOH), hidróxido de alquiltrimetilamonio que se emplea frecuentemente, se suele adicionar como fuente de OH. El haluro de alquiltrimetilamonio (especie surfactante), molécula orgánica que por su naturaleza puede formar cristales líquidos, es el componente clave para la obtención de este tipo materiales [6].

La temperatura de síntesis puede variarse entre 25°C y 150°C y el tiempo de cristalización entre algunas horas y 10 días.

La naturaleza del surfactante, especialmente la longitud de la cadena alquílica y su concentración en el gel, junto con la relación surfactante/sílice y las condiciones de reacción: pH, temperatura y tiempo son las variables que determinan la naturaleza del producto (fase formada, tamaño de poro, espesor de las paredes, etc.).

La relación molar utilizada para el gel de síntesis fue [5-7]:



La eliminación de los cationes, CTA^+ , que compensan los grupos silanoles de la estructura MCM-41, se ha realizado mediante calcinación. El método de calcinación general empleado en este estudio ha sido el siguiente: en un reactor las muestras de MCM-41 (~ 2 g de muestra sin calcinar) se calientan hasta una temperatura de 540 °C con una velocidad de 3 °C/min y bajo flujo de N_2 . Después de estar 1 hora a la temperatura de calcinación en nitrógeno se hace pasar, a la misma temperatura, una corriente de aire durante 6 horas para quemar el coke formado. En ambos casos el flujo fue de 100-130 ml/min [5-7,137].

2.1.1.1 Sililación de la MCM-41.

Una porción del material tipo MCM-41 fue sililado con 1,1,1,3,3,3-hexametildisilano (HMDS). A la solución se le adicionó tolueno en una relación molar HMDS:Tolueno = 1:20 luego la muestra calcinada fue mezclada con la solución al vacío. La mezcla junto con el sólido se sometió a reflujo por dos 2 horas a 120 °C bajo una constante agitación en atmósfera de argón.

Los compuestos volátiles fueron extraídos en un rotavapor y el sólido blanco obtenido fue lavado con tres porciones de tolueno, para luego ser secado y calcinado de la misma forma descrita anteriormente.

2.1.2 Preparación de la MSU.

El surfactante no iónico utilizado fue el Brij 56, el cual fue suministrado por Aldrich. Las soluciones de silicato de sodio fueron también proporcionados desde Aldrich. Todos los reactivos fueron utilizados como se recibieron sin previa purificación.

1.2 g del surfactante fue disuelto en 2.5 ml de etanol y 0.6 g de ácido acético glacial. El ácido adicionado fue equivalente a la cantidad necesaria para neutralizar el contenido de hidróxido del silicato de sodio. Luego de la disolución del surfactante, la mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente por 1

hora. Después de una hora se le adicionó a la mezcla de reacción una solución de silicato de sodio disuelto en 35 ml de agua desionizada.

La mezcla fue agitada por 20 horas a 60 °C en un shaker [138]. El producto fue filtrado y secado a temperatura ambiente y fue sometido a una extracción “shoxlet” con etanol como solvente para remover el surfactante. La reacción estequiométrica utilizada fue la siguiente:



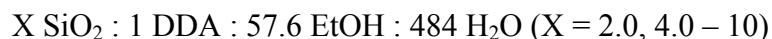
2.1.3 Preparación de la HMS.

La Síntesis de la sílica del tipo HMS consiste en disolver 0.6 g (síntesis diluida) ó 1.8 g (síntesis concentrada) del surfactante dodecilamina (DDA, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$) en 10 ml de etanol (EtOH) [20]. Luego 85 ml de agua (H_2O) fue adicionado a la solución surfactante/etanol con vigorosa agitación. Tetraortosilicato (TEOS) fue adicionado a la solución de surfactante después de 10 min de agitación. La cantidad adicionada de TEOS puede variar dependiendo de la relación I^0/S^0 deseada 2.0, 4.0, 5.0, 7.0 y 10. Si se utiliza cantidades pequeñas de TEOS se debe incrementar los moles de etanol adicionado, esto se debe hacer para mantener un factor de dilución entre el TEOS y el etanol constante. La reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 20 horas, en un frasco plástico. La estequiometria inicial de la reacción fue la siguiente:

Síntesis diluida:



Síntesis Concentrada:



El sólido resultante fue recogido por filtración, lavado con agua y secado en aire a temperatura ambiente por 24 horas. La eliminación del surfactante se realizó por calcinación a 630 °C por 4 horas. Si en el proceso de calcinación no fueron completamente removidas las moléculas de surfactante, es posible realizarle al soporte sintetizado una extracción con etanol para recoger cantidades pequeñas del surfactante usado.

2.1.4 Preparación del PILC.

La Arcilla pilareada con aluminio (PILC) fue preparada a partir de una montmorillonita comercial ($S_g = 60 \text{ m}^2/\text{g}$) utilizando una razón $\text{OH}/\text{Al} = 2.0$, $\text{Al}/\text{g}(\text{arcilla}) = 5 \text{ mmoles}$. Se agregó la solución de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0.2 M a un matraz al cual se le agregó lentamente y bajo vigorosa agitación la solución de NaOH 0.2 M hasta obtener la relación OH/Al deseada.

Posteriormente la temperatura se aumentó a 50° C y se mantuvo por 1 hora, terminado este tiempo se agregó la arcilla con un tamaño de partícula aprox. de 2 μm , la temperatura se subió a 80 °C y se mantuvo por 3 horas bajo constante agitación, se detuvo la agitación, se bajó la temperatura a 25 °C y se dejó por 16 horas. Posteriormente la suspensión fue filtrada y lavada con agua desionizada hasta obtener una conductividad menor a 20 μS . Por último, la arcilla obtenida fue secada a 60 °C por 12 horas y calcinada a 500 °C por 3 horas a una velocidad de calentamiento de 1 °/min.

2.2 Preparación de los catalizadores.

Se preparó una serie de catalizadores utilizando como soporte sólidos mesoestructurados y PILC. Los catalizadores fueron preparados por impregnación a llenado de poro utilizando una solución de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ó $\text{Pt}(\text{acac})_2$, para obtener un contenido del 1 % en peso de metal respectivo. El procedimiento de impregnación se realizó durante 2 horas en un rotavapor a 25 °C. El solvente utilizado fue tolueno.

Los sólidos precursores fueron secados 80 °C por 12 horas y luego ser calcinados a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta 400 °C manteniendo esta temperatura durante tres horas, bajo un flujo constante de aire, obteniéndose los catalizadores en su forma oxidada.

2.2.1 Envenenamiento con Pb.

Los catalizadores de Pd preparados fueron envenenados por adsorción de una solución de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en tolueno, en cantidad suficiente para depositar un 1 y 0.5% en peso de Pb. El procedimiento de impregnación se realizó durante 2 horas en un rotavapor a 25 °C.

Los sólidos precursores fueron secados 80 °C por 12 horas y luego ser calcinados a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta 400 °C manteniendo esta temperatura durante tres horas, bajo un flujo constante de aire, obteniéndose los catalizadores bimetalicos.

2.3 Actividad catalítica.

2.3.1 Hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos.

La actividad catalítica en la hidrogenación estereoselectiva de los catalizadores de Pd preparados se midió en un reactor tipo Batch de vidrio (Figura 13), a presión atmosférica y temperatura ambiente. Los productos de la reacción se identificaron por cromatografía de gases, usando un cromatógrafo de gases star VARIAN 3400-CX provisto con una columna capilar DB-Wax, de 30 m de largo y 0.53 mm de diámetro interno, operando entre 70 – 160 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min.

Los precursores oxidados fueron reducidos in situ a 300 °C durante una hora, bajo flujo constante de hidrógeno, obteniéndose los catalizadores en su estado reducido. La cantidad de catalizador utilizada fue de 25 mg (tamaño de partícula 75

μm). Se utilizó una relación molar reactivo: Pd = 5000, similar a la utilizada por Mastalir y colaboradores [58,59].

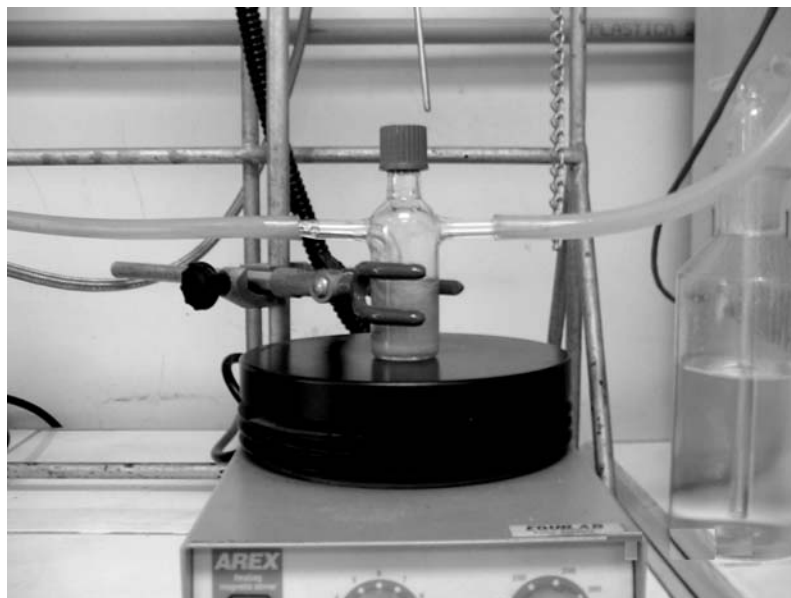


Figura 13. Sistema de reacción en fase líquida a presión ambiente.

El solvente usado fue tetrahidrofurano (THF), el cual fue secado con sodio metálico. El THF fue inyectado al reactor seguido por el fenil alquil acetileno. La agitación utilizada fue de 1300 rpm.

2.3.1.1 Hidrogenación competitiva de fenil alquil acetilenos.

La actividad catalítica en la hidrogenación competitiva de los catalizadores de Pd preparados se midió en un reactor tipo Batch de vidrio (Figura 13), a presión atmosférica y temperatura ambiente. Los productos de la reacción se identificaron por cromatografía de gases, usando un cromatógrafo de gases star VARIAN 3400-CX y un GC-MS Shimadzu GC-MS QP5050A provisto con una columna capilar

DB-Wax, de 30 m de largo y 0.53 mm de diámetro interno, operando entre 70 – 160 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min.

Los precursores oxidados fueron reducidos in situ a 300 °C durante una hora, bajo un flujo constante de hidrógeno, obteniéndose los catalizadores en su estado reducido. La cantidad de catalizador utilizada fue de 25 mg (tamaño de partícula del catalizador fue de 75 µm). Se utilizó una relación molar mezcla reactivos: Pd = 5000, similar a la utilizada en las hidrogenaciones individuales. Las relaciones molares de los fenil alquil acetilenos en las mezclas fue 1:1 para mezclas de dos y 1:1:1 para mezclas de tres fenil alquil acetilenos, respectivamente. El solvente usado fue tetrahidrofurano seco (THF). El THF fue inyectado al reactor seguido por la mezcla de fenil alquil acetilenos. La agitación utilizada fue de 1300 rpm.

2.3.2 Hidrogenación enantioselectiva del piruvato de etilo, 3,4-hexanodiona, 2,3-butanodiona.

La actividad catalítica en la hidrogenación enantioselectiva de los catalizadores de Pt preparados se midió en un reactor tipo Batch de acero inoxidable (Figura 14), a 50 bar de presión y temperatura ambiente. Los productos de la reacción se identificaron por cromatografía de gases, usando un cromatógrafo de gases marca Erbo Carlo provisto con una columna quiral, Chiraldex B-TA de 30 m de largo y 0.25 mm de diámetro interno, operando entre 40 – 105 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min.

Los precursores oxidados fueron reducidos in situ (Figura 15) a 300 °C durante una hora, bajo un flujo constante de hidrógeno, obteniéndose los catalizadores en su estado reducido. La cantidad de catalizador utilizada fue de 363 mg (tamaño de partícula del catalizador fue de 75 µm). Se utilizó una concentración de modificador (CD) comprendida entre 1×10^{-3} – 1.2×10^{-5} M. La concentración de reactivo fue de 1 M. El solvente usado fue tolueno secado previamente. Se utilizaron dos técnicas para introducir el modificador quiral por pre-mezclado e inyección [139].



Figura 14. Sistema de reacción en fase líquida a presiones moderadas.

2.3.3 Hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona.

La actividad catalítica en la hidrogenación enantioselectiva de los catalizadores de Pt preparados se midieron en un reactor tipo Batch de acero inoxidable (Figura 14), a 20 bar de presión y temperatura ambiente. Los productos de la reacción se identificaron por cromatografía de gases acoplada a un detector de masas (GC-MS), usando un GC-MS Shimadzu GC-MS QP5050A provisto con una

columna quiral β dex 225, de 30 m de largo y 0.25 mm de diámetro interno, operando entre 120 – 220 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min.

Los precursores oxidados fueron reducidos *in situ* (Figura 15) a 300 °C durante una hora, bajo un flujo constante de hidrógeno, obteniéndose los catalizadores en su estado reducido. La cantidad de catalizador utilizada fue de 100 mg (tamaño de partícula del catalizador fue de 75 μ m). Se utilizó una concentración de modificador (CD) comprendida entre 1×10^{-3} – 1.2×10^{-5} M. La concentración de reactivo fue de 0.05 – 0.1 M. El solvente usado fue diclorometano.



Figura 15. Sistema de reducción *in situ*.

2.4 Técnicas de Caracterización.

2.4.1 Caracterización de Los Soportes.

2.4.1.1 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X se ha empleado sistemáticamente para la identificación de las fases formadas en las muestras sintetizadas.

Para una red hexagonal ($\alpha=\beta=90^\circ$; $\sigma=120^\circ$; $a=b\neq c$) el valor del espaciado viene expresado como:

$$1/d^2 = 4(h^2 + hk + k^2)/3a^2 + (l^2/c^2) \quad (1)$$

donde a es el parámetro de celda, hkl son los índices de Miller de una reflexión dada y d es el valor del espaciado al cual aparece la referida reflexión. Por lo tanto, conociendo espaciado y reflexiones a partir de los difractogramas, puede determinarse el parámetro de celda a . En el caso particular de la reflexión (100) la ecuación anterior queda reducida a la forma:

$$a_0 = 2d_{100}/\sqrt{3} \quad (2)$$

Las medidas se realizaron en un difractómetro Rigaku X-ray Geigerflex, usando el método de polvo, empleando la radiación del K_α del Cu, 40 KV y 2 mA. Las condiciones de operación fueron: modo de barrido continuo a una velocidad de 0.5 °/min y rango de 2θ 1-20°. Los análisis fueron efectuados sobre las muestras calcinadas y no calcinadas.

2.4.1.2 Análisis Térmico.

Conjuntamente mediante TGA (Análisis Térmico Gravimétrico) y DTA (Análisis Térmico Diferencial) se puede estudiar la variación de peso así como los

procesos endotérmicos y exotérmicos que se producen durante el calentamiento de una muestra a una temperatura programada.

Las medidas se realizaron en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851 utilizando 10 mg de muestra, una velocidad de calentamiento de 5 °C/min en presencia de un flujo de aire hasta 600 °C.

2.4.1.3 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

A partir de la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), en un rango de presión relativa de 0.05 – 0.995 y aplicando el modelo de B.E.T [11], se ha determinado la superficie específica de las muestras MCM-41 y MSU. El volumen de poro, la distribución de poro y el diámetro medio de los poros se ha obtenido aplicando el método de Horvath-Kawazoe [11,12].

Se ha considerado sistemáticamente como volumen de poro de los soportes preparados en este trabajo, el volumen correspondiente al llenado de poros con diámetros menores de 50 Å.

Los resultados de adsorción y desorción de N₂ fueron obtenidos en el equipo Micromeritics modelo ASAP 2010.

2.4.1.4 Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido (RMN-²⁹Si).

Se ha empleado esta técnica, para determinar la concentración relativa de especies de silicio no-condensadas, (SiO)₃SiR (Q³) y (SiO)₂SiR₂ (Q²), en las muestras de MCM-41 y MSU puramente silíceas.

Los espectros de ²⁹Si se obtuvieron en un espectrómetro Varian 400 VRX a 79,5 MHz. Se usó una sonda Doty de alta velocidad para sólidos, con rotor de óxido de zirconio (7 mm de diámetro). Se empleó un pulso de 4.0 μm, equivalente a un giro de magnetización de π/5 rad y un tiempo entre pulsos de 40 s. La muestra fue girada a 6.0 KHz y los desplazamientos químicos de Si se refirieron al

tetrametilsilano (TMS). Los espectros de RMN de ^{29}Si han sido deconvolucionados ajustándolos a curvas del tipo gaussianas y lorentzianas.

2.4.1.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopía electrónica de transmisión se empleó puntualmente para observar las estructuras de los soportes preparados en este trabajo. Las fotografías se tomaron en un microscopio JEOL JEM 100-CX II para las muestras MSU, HMS y JEOL JEM 1200-EX II para las muestras MCM-41. Las fotografías de la MSU, HMS y MCM-41 fueron realizadas en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Estatal de Michigan, Lansing-Michigan. Las muestras fueron preparadas por réplica extractiva y dispersión alcohólica según el caso. En el procedimiento por réplica extractiva la muestra después de reducida es finamente molida y dispersa en solución de etanol/agua 50/50 % V/V. Esta dispersión es mantenida durante 30 minutos en ultrasonido. La siembra en placas de vidrio se realiza con mucho cuidado para obtener una muestra lo más fina posible. A continuación se efectúa el depósito de carbón en un lapso de media hora aproximadamente. Luego se deja durante varias horas en una mezcla de ácidos HF/HClO₄ hasta separar la muestra de la placa de vidrio. Enseguida, la muestra es lavada en agua destilada durante media hora y se procede a sembrar en grillas de cobre.

En el método de dispersión alcohólica, la muestra después del tratamiento con ultrasonido se siembra en grillas de cobre cubiertas con carbono.

2.4.2 Caracterización de los catalizadores.

2.4.2.1 Quimisorción de H₂ y CO.

Esta adsorción química selectiva de H₂ y CO sobre el metal, permite conocer la superficie metálica de los catalizadores, para lo cual se requiere conocer la cantidad total de gas que es quimisorbido por la superficie metálica, en un

recubrimiento de monocapa. Reportando, los valores obtenidos de la relación H/metal ó CO/metal y el tamaño de partícula metálica.

Para las determinaciones de quimisorción se utilizó un equipo Micromeritics ASAP 2010. Las muestras fueron desgasificadas a una temperatura de 150 °C para eliminar el contenido de agua de las mismas.

2.4.2.2 Estudios de reducción térmica programada (TPR).

Esta técnica permite determinar el grado de reducibilidad del metal en el soporte, además de conocer el estado de oxidación y la posible interacción entre el metal y el soporte. La finalidad es reducir el metal a su estado de oxidación más bajo, para lo cual la muestra es tratada con un flujo de hidrógeno, mientras la temperatura es elevada linealmente hasta la temperatura deseada.

Para realizar este estudio de reducción a temperatura programada, se usó un equipo Micromeritics TPD/TPR 2900, acoplado a un sistema de detección basado en una celda de conductividad térmica.

2.4.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Esta técnica para análisis de superficies es utilizada para identificar los elementos presentes en un catalizador y conocer su estado de oxidación. Los análisis de XPS de las muestras fueron realizados en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Madrid – España. Se utilizó un espectrómetro Fisons Escalab 200R, con un analizador hemisférico, radiación monocromatizada de rayos X y como fuente de excitación se utilizó Mg K_α (hν = 1253.6 eV), operada a 10 mA y 12 kV. El espectrómetro estaba equipado con una celda de reacción a alta presión para realizar el pre-tratamiento in situ.

3. RESULTADOS Y DISCUSION. -

3.1 Caracterización de los soportes.

3.1.1 Caracterización MCM-41.

3.1.1.1 Difracción de rayos X.

Los materiales descritos en el presente trabajo pueden ser sintetizados desde una variedad de precursores de sílica, logrando preparar cualquiera de las dos formas ya sea como silicato ó aluminosilicato. En este caso, se discutirá la formación de la fase hexagonal de los materiales MCM-41 a partir de un precursor de silicio, obteniéndose el respectivo silicato, el cual fue preparado bajo condiciones de temperatura y tiempo definidos.

En la Figura 16 se muestran los patrones de DRX para el soporte MCM-41 calcinado, sililado y sin calcinar. La Figura 16A, representa el patrón de difracción del soporte MCM-41 calcinado, preparado a temperatura ambiente por la ruta $S^+ \Gamma$. El patrón observado indica que el material mesoporoso del tipo MCM-41 ha sido obtenido por la ruta $S^+ \Gamma$, debido a la identificación de sus picos relativos de difracción, característicos de este tipo de materiales. Los planos de difracción observados para índices (h,k,l), d(100), d(110), d(200) y por último el d(210), son los correspondientes a una estructura hexagonal con simetría P6 para los planos de difracción (hk0), indicando que no existen planos para $l \neq 0$ [7-8].

La sustitución de los grupos silanoles por reacción con cloruro de trimetilsililo ha sido reportada para un gran número de materiales que contienen en su estructura grupos silanoles, incluidas las silicas amorfas [140-142], kenyaita, y magadaita [143-146]. La Figura 16B muestra el patrón de difracción del soporte MCM-41 sililado, observandose que la sustitución de los grupos silanoles por grupos trimetilsilano no afecta la forma de los canales de la estructura del soporte sin sililar. En los análisis de DRX se observa un patrón de rayos X muy simple, que se caracteriza por cuatro picos a ángulos muy bajos que pueden ser asociados a un sistema de simetría hexagonal al igual que la MCM-41 sin sililar.

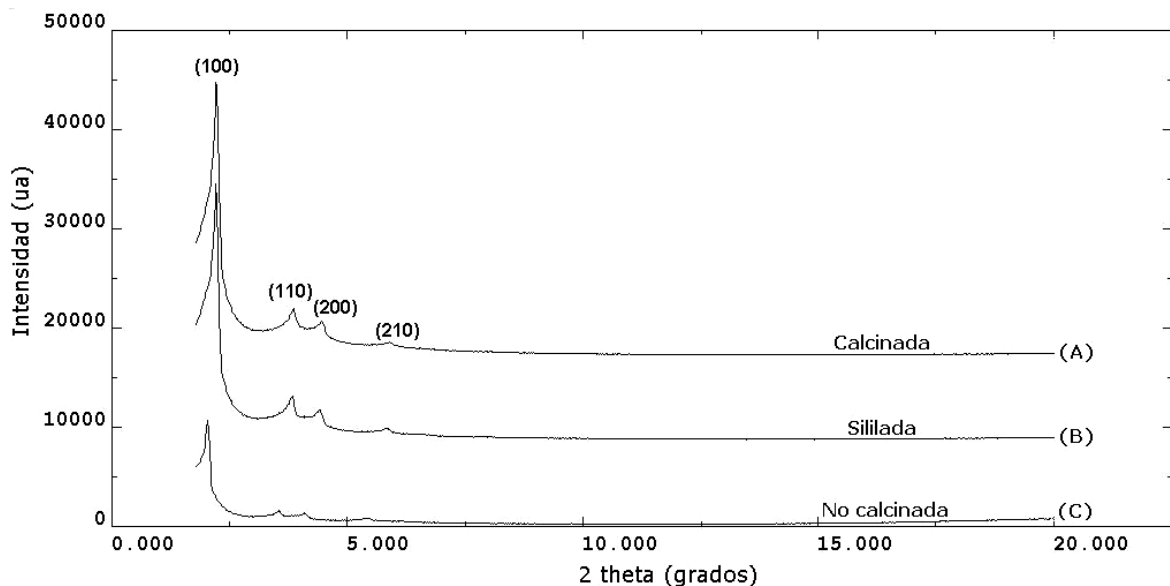


Figura 16. Patrones de difracción de rayos X del soporte MCM-41: (A) MCM-41 calcinado, (B) MCM-41 sililado, y (C) MCM-41 sin calcinar.

Por otro lado, una indicación del carácter amorfo de sus paredes, al igual que el soporte sin sililar es que no aparecen reflexiones a mayores ángulos de difracción. Con respecto al soporte sin calcinar (Figura 16C), se observa que el pico de difracción relacionado con el plano (100), es menos intenso que el soporte calcinado, lo que puede ser interpretado como un bajo ordenamiento de los canales mesoporosos, observándose un aumento del arreglo hexagonal de los mesoporos al ser calcinado el soporte.

Los valores de parámetros de celda a_0 para un arreglo hexagonal de poros, de los soportes sintetizados son resumidos en la Tabla 1. Estos valores son calculados a partir de la ecuación (los valores de $d(h,k,0)$ se calculan desde los datos experimentales):

$$d(h,k,0) = a_0(2(h^2 + k^2 + hk))^{1/2} \quad (3)$$

Tabla 1. Parámetros de celda a_0 para las muestras MCM-41.

Muestra	a_0 (Å)
MCM-41 sin calcinar	50
MCM-41 calcinada	46
MCM-41 sililada	47

Los valores obtenidos en la Tabla 1 son comparables con los valores reportados por otros autores, los cuales utilizan el mismo tipo de surfactante [7,147-148]. La disminución del a_0 entre la MCM-41 sin calcinar y el material calcinado ó sililado puede ser atribuido a la disminución del espesor de la pared de los mesoporos [149].

Estos valores fueron reportados por Beck y colaboradores [7], donde el $d(h,k,0)$ es atribuido al espaciado calculado del pico de difracción, el cual generalmente se encuentra relacionado con el tamaño de poro y el espesor de la pared. Por lo tanto, si se observa (Tabla 1) el valor obtenido para el soporte sililado, se puede afirmar que dicho soporte no sufrió ninguna variación en el tamaño de sus poros y/o sus paredes.

3.1.1.2 Análisis termogravimétrico.

El análisis termogravimétrico del precursor de la MCM-41 presenta la curva típica de estos materiales (Figura 17) [7]. Por lo general, el precursor presenta aproximadamente un 50 % de la fase hexagonal de la MCM-41 y un 50 % corresponde a material orgánico proveniente del surfactante. En el termograma, se observan tres pérdidas de masa: (a) entre 50-100 °C es asignada a la pérdida de agua, (b) entre 100-285 °C, corresponde a la descomposición del surfactante [7]; (c) entre 285-400 °C, asignada a la ruptura de la cadena del hidrocarburo, y (d) entre 500-700 °C, a la combustión total del surfactante y la pérdida de agua asociada con la condensación de los grupos silanoles [150]. Estos resultados concuerdan muy bien con los obtenidos para DRX, debido a que la calcinación del soporte a 540 °C, es la ideal para eliminar todo resto de surfactante dentro de los canales, y así obtener aproximadamente un 100 % la fase hexagonal ordenada.

Se ha reportado, que la cantidad de cationes CTMA⁺ enlazados con las especies de sílica, durante el segundo y tercer día de síntesis es mayor en comparación, con la cantidad de cationes enlazados el primer día de síntesis [151]. Por su parte, Landmesser y colaboradores [152] evaluaron la cantidad de grupos silanoles en muestras basadas en sílica del tipo MCM-41, determinando que en el

rango entre 340 y 800 °C, la cantidad de grupos silanoles observados fue de 4.4 mmol/g, este tipo de resultados también han sido reportados por otros autores para soportes basados en sílice MCM-41 [153].

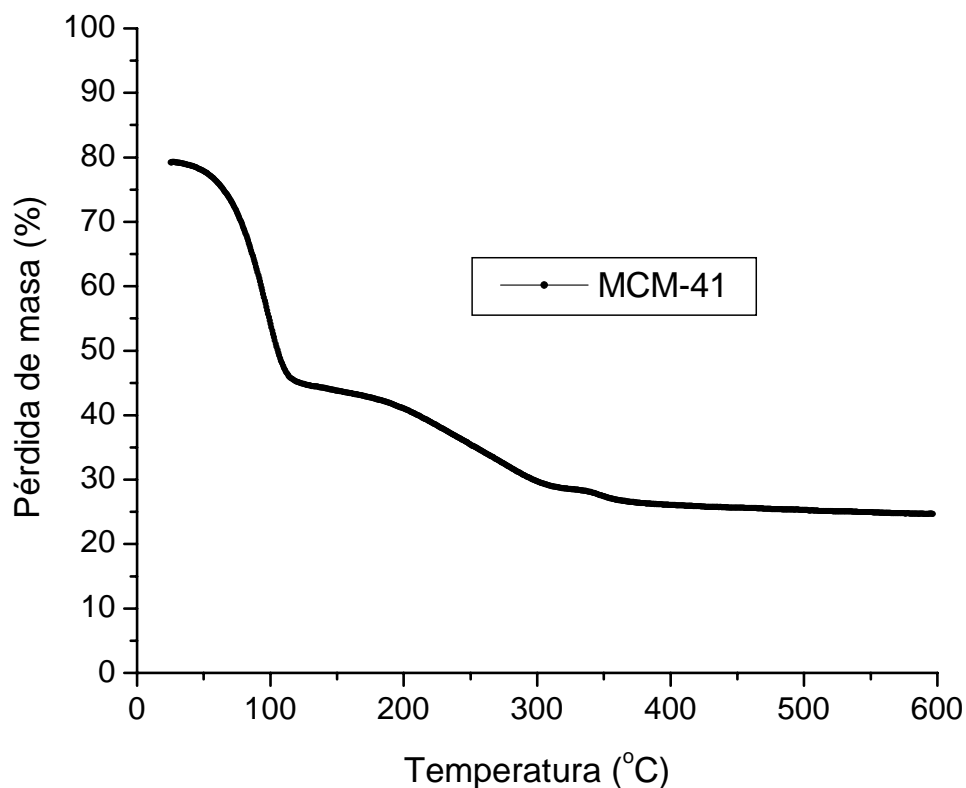


Figura 17. Curva TG para el soporte MCM-41 fresco.

El análisis termogravimétrico, fue una de las principales técnicas en la cual se logró un camino satisfactorio para monitoriar la efectiva participación del surfactante en la fase de la mesoestructura MCM-41, lo que hace posible la determinación de los rangos relativos de temperatura de la desorción de agua (30 hasta 170 °C), la temperatura de descomposición del surfactante utilizado (160 hasta 340 °C) y la condensación de los grupos silanoles (340 hasta 550 °C).

3.1.1.3 Isotermas de adsorción-desorción de N₂.

Las isotermas de adsorción/desorción de N₂ de la MCM-41 calcinada y sililada se muestra en la Figura 18. La superficie química del soporte MCM-41 puede ser modificada, para obtener más hidrofobicidad por la sustitución química con especies orgánicas (por ejemplo el proceso de sililación). Los grupos silanoles libres y geminales sobre la superficie de la MCM-41 son los posibles sitios donde pueden ocurrir dichas modificaciones. Las curvas de la Figura 18, son las típicas isotermas de adsorción y desorción de N₂ de los soportes MCM-41 antes y después de la sililación. Un incremento notable en la capacidad de adsorción de N₂ a presiones relativas de 0.3 para el soporte calcinado, indica que la condensación capilar de los primeros mesoporos (dentro de los canales) ha sido completa.

La presión relativa para la condensación en el soporte sililado, se encuentra cercana a 0.3. Un aumento subsecuente en la cantidad de N₂ adsorbido, puede ser atribuido a la adsorción de multicapas en la superficie externa de los soportes, seguido por la condensación capilar en los mesoporos secundarios a presiones relativas cercanas a 0.9. El loop de histéresis para la MCM-41 se puede observar a partir de presiones relativas alrededor de 0.3 los cuales pueden atribuirse a la condensación capilar de N₂ dentro de los granos y/o algunas fases incompletas, tales como mesoestructuras laminares frecuentemente generadas por la síntesis vía cristal líquido [16]. Para el soporte sililado, no se observa un loop de histéresis asociado con la agregación de las partículas durante la sililación.

En la Figura 19, es posible observar el decrecimiento en el diámetro de poro después de la sililación del soporte, el cual es cercano a 0.4 nm. Este comportamiento también ha sido observado por Zhao y colaboradores [155], para soportes del tipo MCM-41 sin sililar y sililados, obteniendo un decrecimiento de 0.5 y 0.65 nm, para el soporte MCM-41 parcial y completamente sililado, con respecto al soporte sin sililar.

Se observaron además picos secundarios en el rango de 1.0 a 2.3 nm para el soporte MCM-41 sin sililar. Estos picos son considerados como microporos generados en el proceso de síntesis, donde los cambios que se producirían en la

cantidad de nitrógeno adsorbida en la region P/P_0 correspondientes en las isotermas de la Figura 18, no son observadas con claridad.

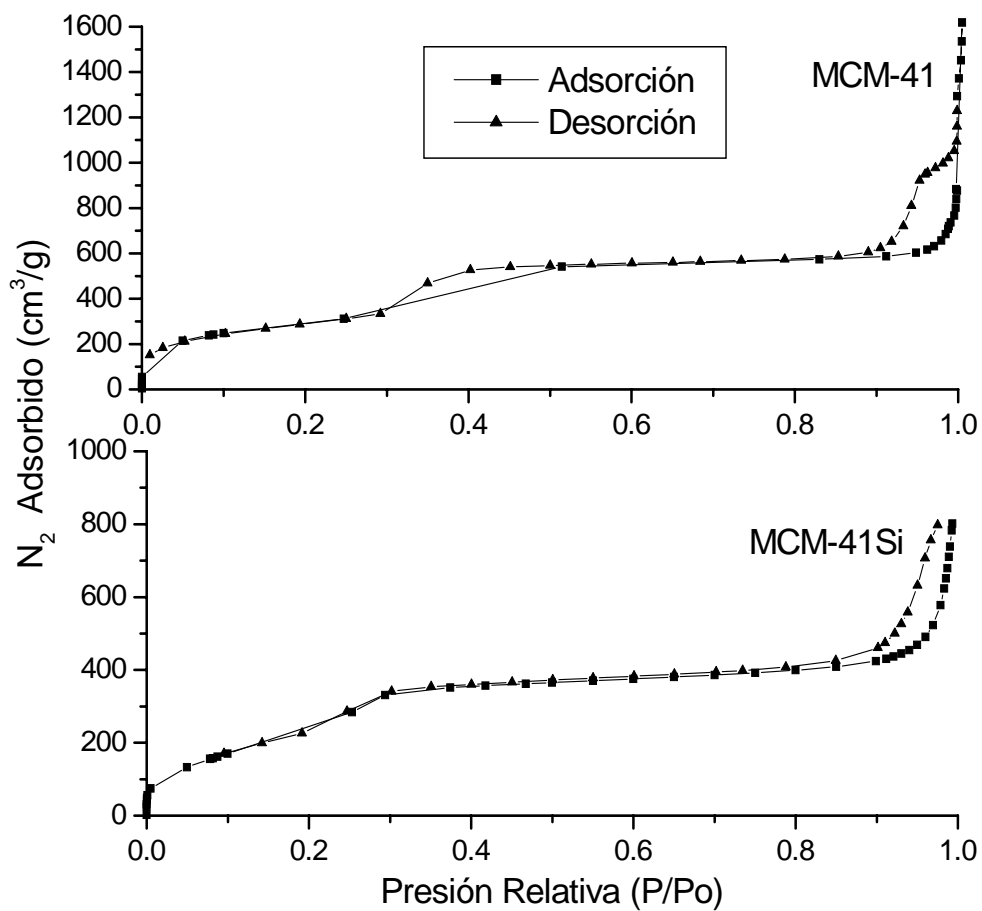


Figura 18. Isotermas de Adorción/Desorción de N₂ para los soportes MCM-41 calcinado y MCM-41 sililado.

El descenso en el diámetro de poro para el soporte sililado es consistente con las predicciones teóricas, y se puede afirmar que durante el proceso de sustitución de los grupos silanoles por grupos trimetilsilano, es posible obtener una estructura más estable, con menor mesoporosidad debido al bloqueo de los poros debido al gran tamaño de estos grupos. Se ha reportado [140], que la máxima extensión lateral de los grupos trimetilsilano es cercana a 0.37 nm. Asumiendo que

se ha formado una monocapa de los grupos trimetilsilano sobre la superficie de la MCM-41 despues de ser sililada, la reducci3n del diámetro de poro debe ser cercano a 0.74 nm. La diferencia de 0.34 nm entre los cálculos de la ecuaci3n de Harkins-Jura [11] y las predicciones te3ricas, esta asociado con la heterogeneidad de los grupos trimetil silanos sustituidos [140].

Tabla 2. Caracterizaci3n textural de la muestras MCM-41 calcinada y sililada.

Muestra	d₁₀₀ (nm)	BET (m²/g)^a	Diámetro de poro (nm)^b	Espesor de la pared (nm)^c	V_T (cc/g)^d
<i>MCM-41</i>	4.1	1469	3.3	0.8	2.4
<i>MCM-41Si</i>	4.0	1016	2.4	1.6	1.2

^aArea especifica calculada por el método de BET. ^bDeterminado por método de Horvath-Kawazoe. ^cDeterminado por la diferencia entre d₁₀₀ y el diámetro de poro. ^dVolumen de poro determinado a P/Po = 0.99.

Se ha demostrado que la superficie química en la MCM-41 juega un papel importante en la adsorci3n de nitr3geno, donde la configuraci3n de los poros es importante en la adsorci3n de nitr3geno, cuando es sustituida la superficie de la MCM-41 por especies orgánicas. Los resultados de este estudio demostraron que la modificaci3n de la superficie por sililaci3n, es una t3cnica efectiva para proveer hidrofobicidad a los soportes MCM-41.

Las caracteristicas texturales tales como: superficie especifica (BET), medida del diámetro de poro, volumen total de poro (V_T) y el espesor de la pared obtenidos para las muestras MCM-41 calcinada y la MCM-41 sililada se muestran en la Tabla 2, los cuales concuerdan muy bien con lo publicado por otros autores [148,154] para este tipo de soportes.

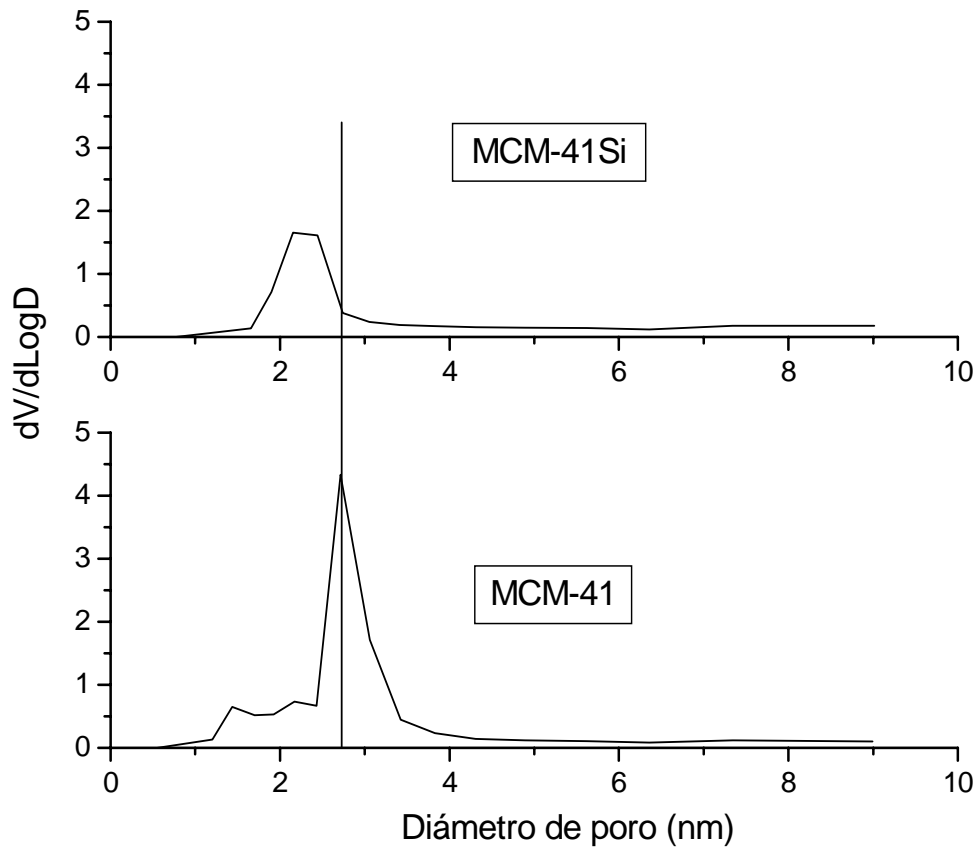


Figura 19. Distribución del tamaño de poro del soporte MCM-41 antes y después de la sililación.

3.1.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La micrografía de la Figura 20b, muestra un arreglo hexagonal de canales uniformes de puntos correspondientes a los canales rectos característicos de las silicas MCM-41. Se puede observar como cada poro se encuentra rodeado de otros seis. El parámetro de celda a_0 fue calculado de forma simplificada a partir de los datos obtenidos en el patrón de difracción de rayos X (Tabla 1) y sustituidos en la ecuación 2 (sección 2.4.1.1), donde d_{100} corresponde al espaciado relacionado con el tamaño de poro y espesor de la pared. Esto indica que variaciones en las

posiciones de los picos de difracción de la MCM-41, y por tanto un parámetro de celda distinto, posiblemente se deba a variaciones en el tamaño de sus poros y/o de sus paredes.

Para la muestra descrita anteriormente, se ha observado un espacio interplanar $d_{100} \approx 40 \text{ \AA}$. En el correspondiente patrón de difracción de rayos X de la muestra MCM-41 (Figura 16), cuatro picos fueron observados a bajos ángulos 2θ los cuales son asociados a una celda unitaria hexagonal con un $a_0 = 46 \text{ \AA}$, lo que nos confirma la obtención de la estructura hexagonal deseada. Generalmente, los patrones de difracción de rayos X y de electrones, solamente muestran algunas reflexiones (hk0) del conjunto de reflexiones hexagonales características de este tipo de materiales [8].

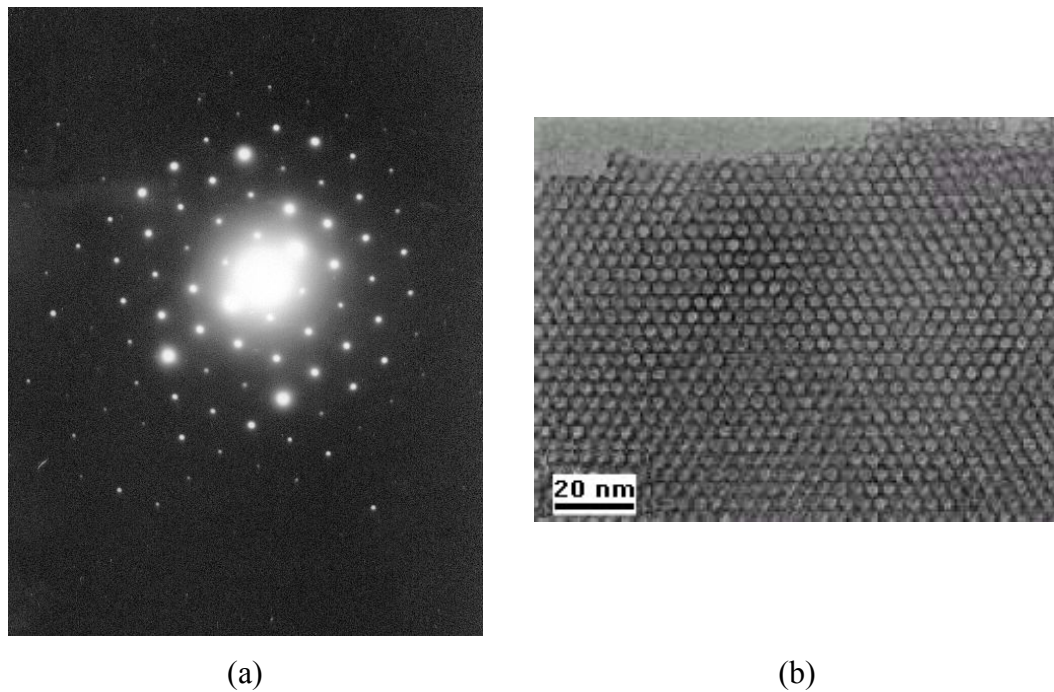


Figura 20. (a) Micrografía de difracción de electrones de la MCM-41, (b) Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de la MCM-41.

El patrón de difracción de electrones (Figura 20a), muestra claramente que la onda incidente se encuentra en la dirección del plano (001), lo que confirma la

periodicidad de la estructura y que no existen variaciones en la estructura hexagonal. La Figura 21, muestra en un plano perpendicular el arreglo de los canales de la muestra MCM-41, confirmando nuevamente la obtención del sólido completamente ordenado.

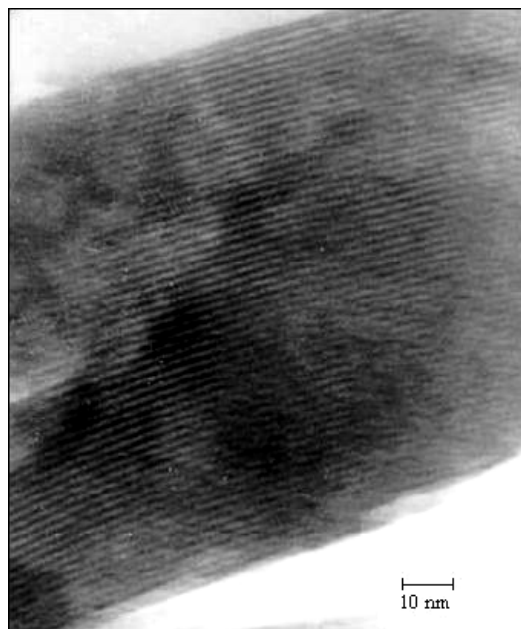


Figura 21. Micrografía de microscopía electrónica de transmisión de la MCM-41.

3.1.1.5 Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de spin del ^{29}Si (MAS-RMN).

La estructura MCM-41 sin calcinar presenta una gran proporción de especies de silicio no condensadas del tipo Q^3 y Q^2 , $\text{Si}(\text{SiO})_3(\text{OM})$ y $\text{Si}(\text{SiO})_2(\text{OM})_2$, respectivamente, donde M corresponde al surfactante y/o protones. La concentración relativa de cada una de estas especies depende de las condiciones de síntesis. La muestra preparada con CTAB (ver sección 2.1.1) contiene aproximadamente, un 20 % en peso del surfactante original, lo que es posible observar en los análisis termogravimétricos (Figura 17).

La eliminación del surfactante se realizó por tratamiento térmico; con dicho método el material retiene su estructura original, lo que es corroborado por difracción de rayos X (Figura 16), el parámetro de red a_0 disminuye con la calcinación (Tabla 1), aproximadamente en 4 Å, indicando que la estructura se contrae. Esta contracción se debe a la condensación de grupos silanoles (Q^3) y formación de nuevos enlaces siloxanos (Q^4). El espectro de ^{29}Si -RMN de la MCM-41 calcinada, se muestra en la Figura 22, dicho espectro se asemeja a los espectros de la sílica amorfa [7,156], lo que sugiere una amplia gama de enlaces del tipo Si-O-Si (T-O-T) en este material.

En el espectro de la Figura 22, es posible diferenciar dos picos característicos a -101.2 y -109.4 ppm, respectivamente, correspondiente a especies de silicio no condensadas del tipo Q^3 y Q^4 .

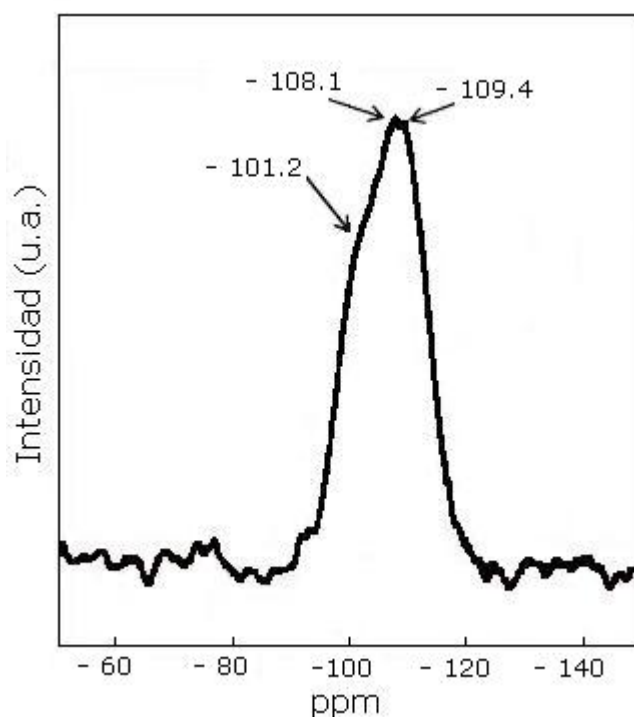


Figura 22. Espectro de ^{29}Si -MAS-RMN de la muestra MCM-41 calcinada a 540 °C bajo flujo de N_2 .

Los resultados de la deconvolución del espectro de ^{29}Si son mostrados en la Tabla 3. El pico cercano a -109.4 ppm es atribuido a átomos del tipo Q^4 (4 átomos

tetraédricos vecinos Si(OSi)₄). La mayoría de los átomos de la MCM-41 con desplazamientos químicos cercanos a 100 ppm, pueden ser atribuidos a especies Q³ (HOSi(OSi)₃) de silanoles ó grupos siloxi.

La relación Q⁴/Q³ (ver Tabla 3), corresponde al grado de entrecruzamiento de las especies de silicio presentes en la estructura. El espectro revela una relación Q⁴/Q³ = 2.154, la cual se encuentra en el rango de estudios reportados anteriormente para síntesis de sílices del tipo MCM-41 [20,157].

Tabla 3. Parámetros de entrecruzamiento de ²⁹Si-MAS-RMN para la muestra MCM-41 calcinada a 540 °C bajo flujo de N₂.

Banda	Frecuencia (ppm) ¹	Area (u.a.) ²	Grado de entrecruzamiento
Q ⁴	-109.178	434.676	2.154*
Q ³	-100.949	201.762	

* Q⁴/Q³; ^{1,2} los valores de la frecuencia (ppm) y el área (u.a.) estan basados en la deconvolución del espectro de ²⁹Si-MAS-RMN.

Tanev y Pinnavaia [20], encontraron que el grado de entrecruzamiento de las especies de silicio va a depender del tipo de ruta que se utilice (S⁺ I⁻ ó S⁺ X⁻ I⁺) en la síntesis de la MCM-41 y de la forma como se elimine (calcinación ó extracción con etanol) las especies de surfactante presentes en la estructura, llegando a obtener en esta última diferencias bastante notorias para el grado de entrecruzamiento, Q⁴/Q³ = 3.08 y 0.60 para la MCM-41 sintetizada por la ruta S⁺ I⁻ y S⁺ X⁻ I⁺, respectivamente.

La contracción de 4 Å observada en la MCM-41 calcinada (ver Tabla 1) y los espectros de ²⁹Si-MAS-RMN, indican que grandes cantidades de especies silanoles y siloxi condensaron durante el proceso de calcinación para la obtención de los enlaces siloxanos. El término siloxano, es usado aquí para referirse a los enlaces Si-O-Si tal como se expresa en la literatura para las silicas y no presentar ningún tipo de confusión con las especies -Si(R₂)O- referidas a siloxanos en otros campos de la química. Esta condensación térmica es conocida para estas sílicas [158]. Es obvio que una superficie MCM-41 totalmente entrecruzada por grupos

siloxanos no es posible. La superficie del material calcinado siempre contiene grupos silanoles, como también enlaces débiles de grupos siloxanos. Esto es reflejado en el espectro de ^{29}Si -MAS-RMN (Figura 22), donde la región de los átomos de sílice del tipo Q^4 en la MCM-41, es mucho más marcada que la región de los átomos de sílice del tipo Q^3 . Estos resultados, concuerdan con los obtenidos en DRX, TEM, TG y adsorción/desorción de N_2 , para corroborar la obtención del soporte mesoporoso del tipo MCM-41.

3.1.2 Caracterización de Sílicas hexagonales Mesoporosas (HMS).

3.1.2.1 Difracción de rayos X (DRX).

La Figura 23, muestra el patrón de difracción de rayos X para la HMS calcinada sintetizada por la ruta neutra ($\text{S}^0 \text{I}^0$), entre la dodecilamina (amino surfactante neutro) y el precursor orgánico tetraortosilicato (TEOS). Este patrón, muestra un solo pico intenso a 2.25° , indicando que se repite la distancia entre poros dentro de la estructura [20]. Este pico centrado a bajos ángulos 2θ , es típico de las estructuras huecos de gusano (*wormhole*) del tipo HMS sintetizadas desde una larga cadena alquílica de una amina neutra como surfactante. La correlación del pico, observado por DRX, indica el promedio de la distancia entre poro y poro en la estructura wormhole desordenada.

La síntesis de las sílicas del tipo HMS fue reportada en 1995 por Tanev y Pinnavaia [17]. Estos investigadores, sintetizaron sílicas mesoporosas estables con un diámetro de poro uniforme usando cadenas alquílicas de aminas primarias como surfactantes (S^0) y precursores moleculares de sílica, tales como, tetraortosilicato (TEOS, I^0) en la ruta neutra ó no electrostática ($\text{S}^0 \text{I}^0$). La introducción de esta ruta complementa la ruta electrostática reportada inicialmente por Mobil [5-8] en 1992 para la familia de sílicas M41S, con rutas electrostáticas adicionales propuestas por Stucky en 1994 [15]. Tanev y otros investigadores han reportado espectros de difracción de rayos X de los materiales del tipo HMS, los cuales revelan un sólo pico ancho de difracción primario a bajos ángulos 2θ , en concordancia con el

espectro observado para la silica del tipo HMS de la Figura 23. El ensanchamiento del pico indica, la presencia de poros hexagonales de menor tamaño; con esta afirmación es posible decir que la estructura porosa de las silicas del tipo HMS no exhiben un arreglo ordenado [5,17,18]. Esto fue inicialmente reportado ya que existen paquetes de poros hexagonales dentro de su estructura; debido a esto se deriva el nombre de este tipo de materiales, Hexagonal Mesoporous Silica (HMS) [17].

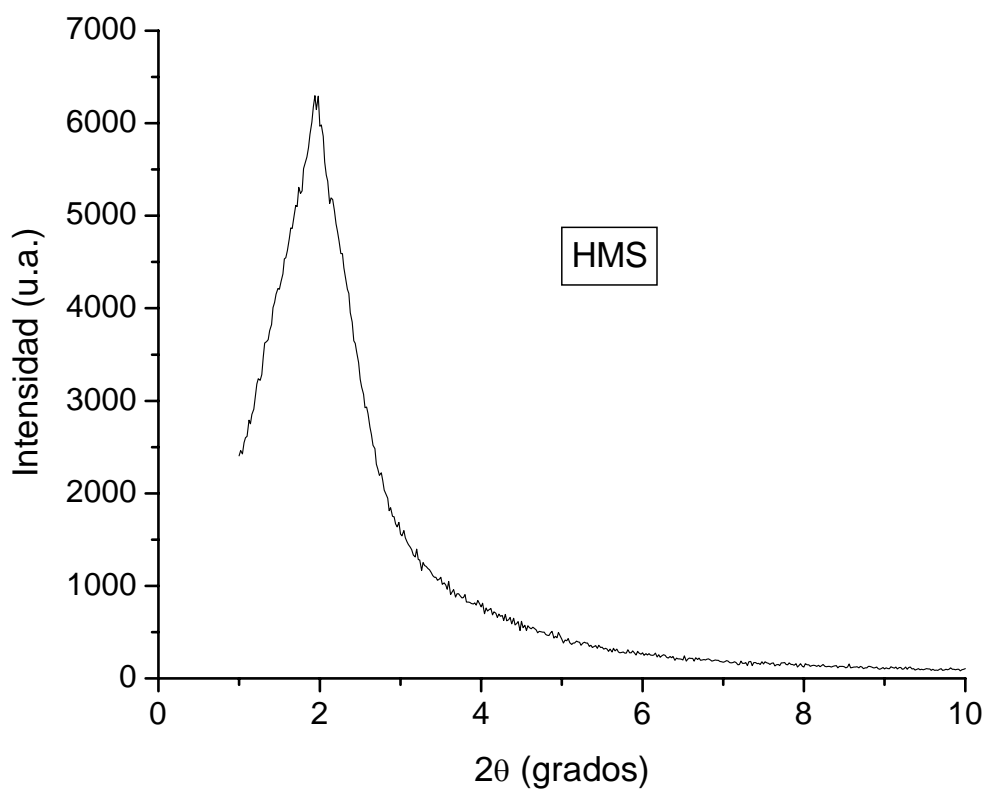


Figura 23. Patrón de difracción de rayos X de la muestra HMS calcinada.

3.1.2.2 Adsorción/Desorción de N₂.

La Figura 24, muestra la isoterma de adsorción/desorción de N₂ para el soporte del tipo HMS sintetizado con una relación I⁰/S⁰ cercana a 7. La isoterma del material calcinado muestra un incremento en la adsorción de N₂ a presiones

relativas P/P_0 entre 0.20-0.40, debido a la condensación capilar dentro de la estructura mesoporosa. La completa condensación de la estructura porosa ocurre a presiones relativas P/P_0 cercanas a 0.40-0.50. El inicio de la condensación capilar ocurre progresivamente a altas P/P_0 . El área específica BET para esta sílica fue de $930 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que concuerda con lo reportado por algunos autores para este tipo de silicas, donde el área específica BET varía en un rango de $900 \text{ m}^2/\text{g}$ para altos valores de I^0/S^0 (10) hasta $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ para valores I^0/S^0 cercanos a 4 [19].

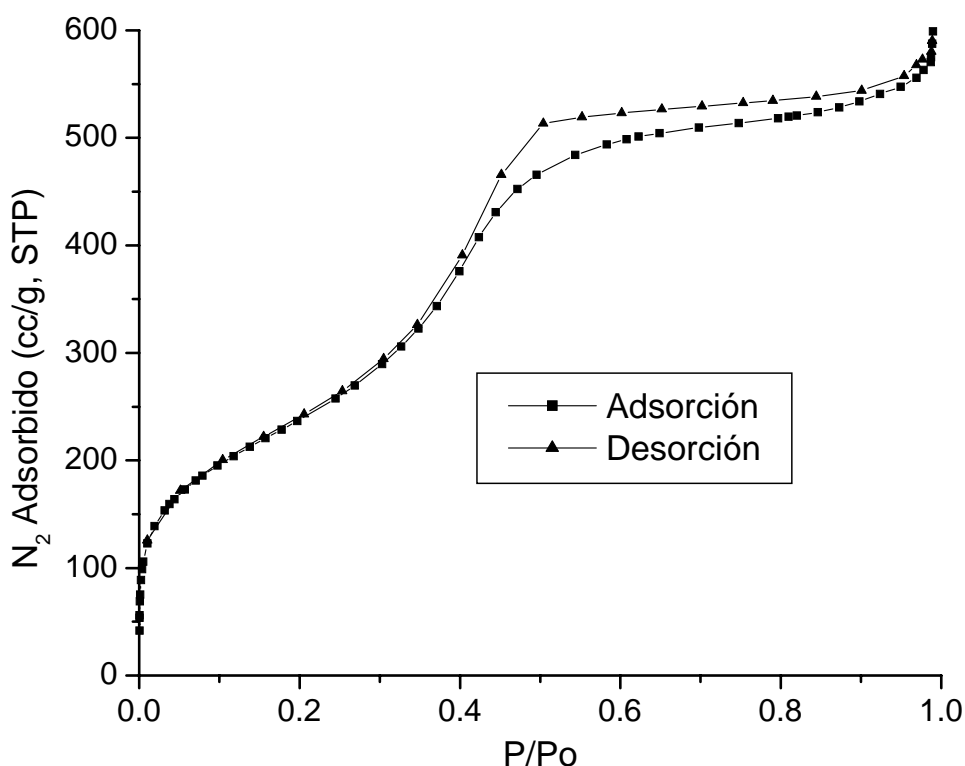


Figura 24. Isotherma de Adsorción/Desorción de N_2 de la sílica del tipo HMS calcinada y sintetizada con una relación $I^0/S^0 = 7$ y en condiciones concentradas de reactivos.

La Tabla 4, resume las propiedades fisico-químicas de la sílica del tipo HMS, sintetizada en condiciones concentradas de reactivos. Una cantidad considerable de trabajos han sido publicados en relación a las propiedades fisicoquímicas de las silicas del tipo HMS y especialmente cuando se quiere

comparar con un mecanismo electrostático de formación. Tanev, demostró que las sílicas HMS son estructuras porosas con diámetros de poro comparables a los diámetros de poro uniforme que presentan las sílicas del tipo MCM-41 [20]. Esta afirmación, es posible observarla en la Figura 25, donde el promedio del tamaño de poros para la sílica del tipo HMS es comparable con el obtenido para la sílica del tipo MCM-41.

Tabla 4. Propiedades Físicoquímicas de la sílica del tipo HMS calcinada.

Muestra	d_{100} (nm)	BET (m^2/g) ^a	Diámetro de poro (nm) ^b	Espesor de la pared (nm) ^c	V_T (cc/g) ^d
HMS	4.5	910	3.19	1.3	0.86

^aArea específica calculada por el método de BET. ^bDeterminado por método de Horvath-Kawazoe. ^cDeterminado por la diferencia entre d_{100} y el diámetro de poro. ^dVolumen de poro determinado a $P/P_0 = 0.99$.

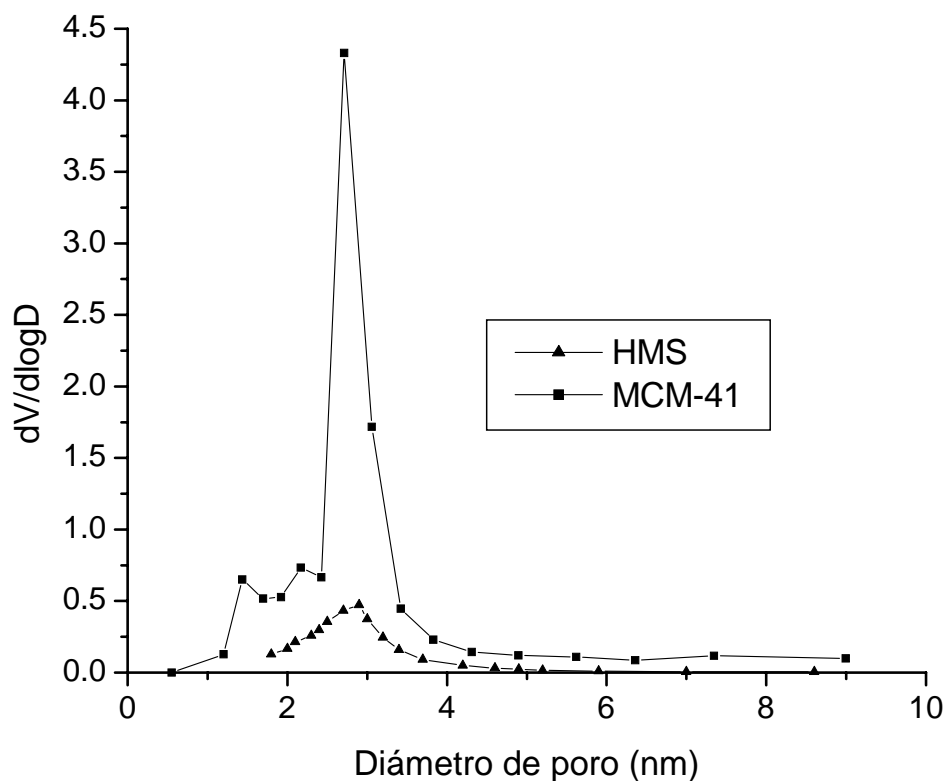


Figura 25. Distribución del tamaño de poro para las sílicas HMS y MCM-41.

Las sílicas del tipo HMS, por lo general exhiben un incremento considerable en el entrecruzamiento de la estructura de la sílica en comparación a la observada en las sílicas del tipo MCM-41, lo que puede ser atribuido al grosor de las paredes [20]. Generalmente, el entrecruzamiento de la red se define como la relación existente entre las especies completamente condensadas ($Q^4 = \text{Si}(\text{OSi})_4$), respecto a las especies condensadas en forma incompleta ($Q^3 = \text{SiO}(\text{OSi})_3^-$, $Q^2 = \text{SiO}_2(\text{OSi})_2^{2-}$), $Q^4/(Q^3 + Q^2)$. Es notable que la textura de las partículas de este tipo de materiales difiere de las sílicas con estructura porosa ordenada. Por consiguiente, las sílicas HMS presentan una significativa textura porosa comparable con las sílicas del tipo MCM-41 con diámetro de poros del orden de los mesoporos.

3.1.2.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La Figura 26, muestra la micrografía de campo claro de la sílica mesoporosa del tipo HMS preparada por la ruta neutra $S^0 I^0$. En la imagen, se observa la existencia de poros *wormhole* de diámetro uniforme a través de la matriz inorgánica y la ausencia de cualquier orden en la estructura. En la Figura 26, es posible observar la composición existente para las partículas *wormhole* ó esponja y el crecimiento de cluster presentes en este tipo de sílicas que son definidos como porosidad intra-partícula ó textural, en el rango de mesoporos. La Figura 27, muestra otra región de la sílica, en la cual, es posible observar la estructura porosa *wormhole* que es característica de estas sílicas del tipo HMS.

Tanev y colaboradores han observado [17], mediante difracción de electrones, que este material posee simetría hexagonal similar a la estructura MCM-41, atribuyendo la ausencia de las restantes reflexiones $hk0$ observadas por DRX (Figura 23) a efectos de tamaño de cristal.

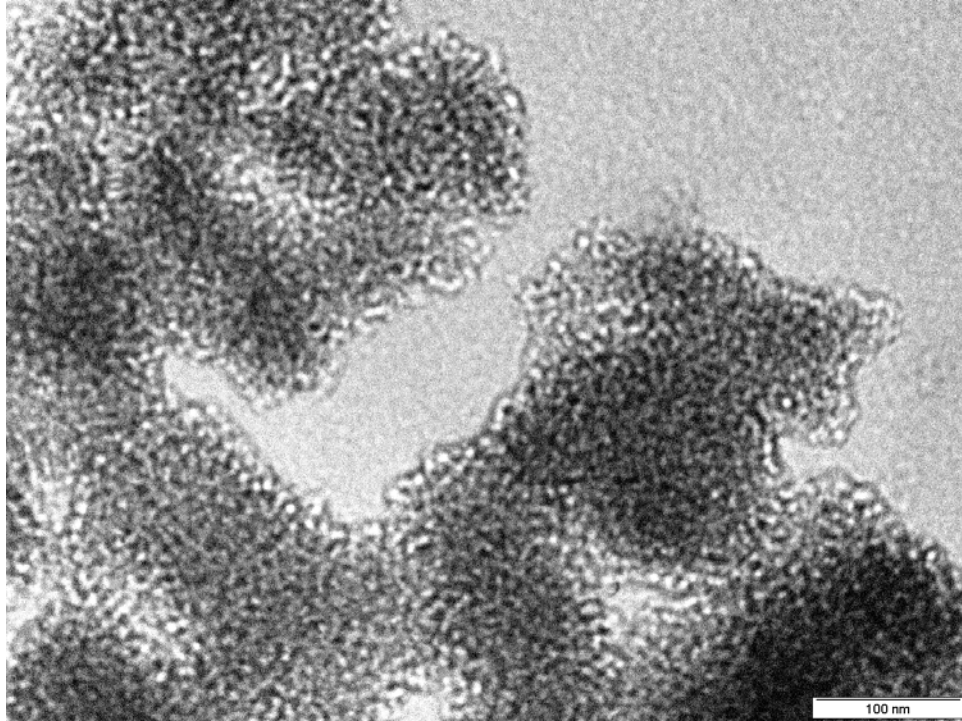


Figura 26. Micrografía de campo claro de la sílice HMS calcinada.

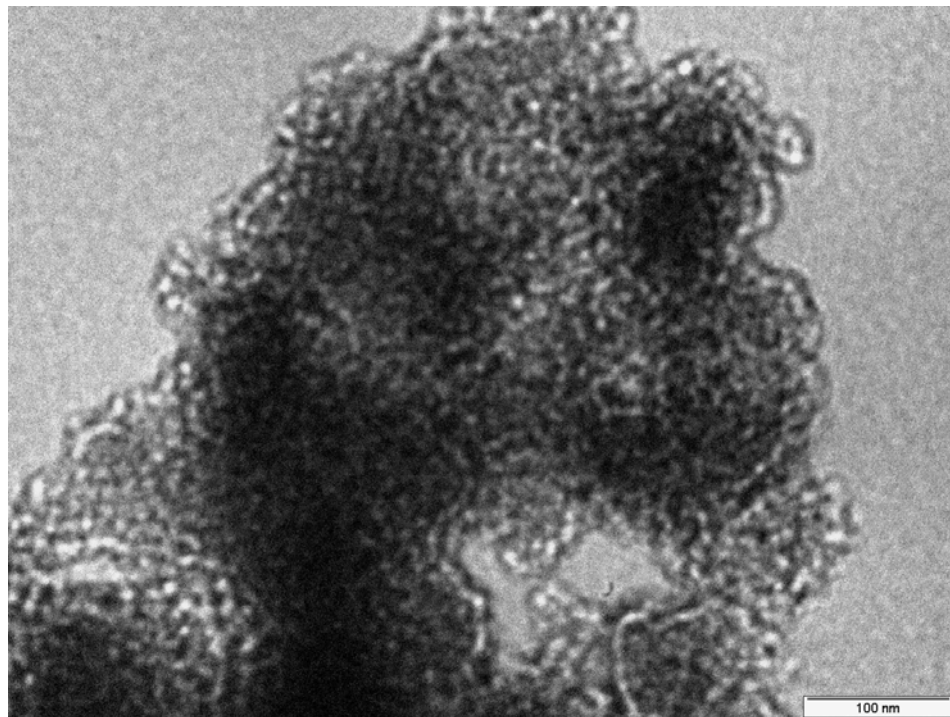


Figura 27. Micrografía de campo claro en otra región de la sílice HMS calcinada.

3.1.3 Caracterización de MSU.

3.1.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

El patrón de difracción de rayos X de la muestra MSU sintetizada usando Brij 56 como surfactante, se muestra en la Figura 28. En la Figura 28, es posible observar una reflexión fuerte a 1.5° y otro bastante débil en forma de hombro aproximadamente a 2.5° .

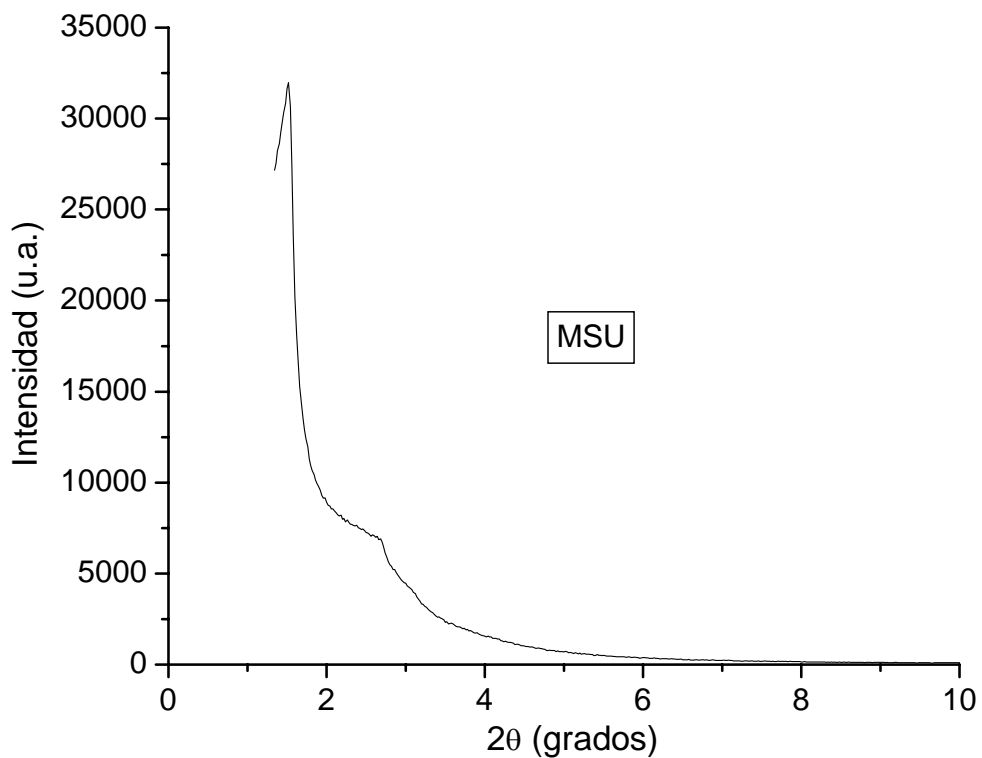


Figura 28. Patrón de difracción de rayos X de la muestra MSU tratada por el método de extracción con solvente.

Estos picos pueden ser atribuidos a una celda unitaria hexagonal, donde se presenta la reflexión principal (100), mientras que la asignación de las reflexiones (110) y (200) pueden existir solapadas en el hombro existente entre $2 - 3^\circ$, estas reflexiones resultan de un arreglo hexagonal de los canales [159].

Es posible deducir que cierta fracción de los poros no se encuentran completamente ordenados y lo que puede existir es una mezcla de una estructura hexagonal mesoporosa ordenada y una estructura del tipo wormhole. Esta afirmación es respaldada al comparar el patrón de difracción de la MCM-41 (Figura 16) con el de la MSU (Figura 28), en el cual se observan completamente definidas las reflexiones correspondientes a un arreglo hexagonal completamente ordenado. Estos resultados, están de acuerdo con los reportados por Léonard y colaboradores [160].

3.1.3.2 Adsorción/Desorción de N_2 .

La Figura 29, muestra la isoterma de adsorción/desorción de N_2 para la sílica MSU sintetizada utilizando surfactante Brij 56. La Tabla 5, representa las propiedades texturales del material sintetizado. Los datos obtenidos, muestran que los poros ordenados hexagonalmente son mayores cuando se utiliza como direccionador de estructura el surfactante Brij 56 bajo condiciones de síntesis eléctricamente neutras.

Tabla 5. Propiedades físicoquímicas de la sílica del tipo MSU utilizando Brij 56 como surfactante.

Muestra	d_{100} (nm)	BET (m^2/g) ^a	Diámetro de poro (nm) ^b	Espesor de la pared (nm) ^c	V_T (cc/g) ^d
MSU	5.8	1086	5.1	0.7	1.4

^aArea específica calculada por el método de BET. ^bDeterminado por método de Horvath-Kawazoe. ^cDeterminado por la diferencia entre d_{100} y el diámetro de poro. ^dVolumen de poro determinado a $P/P_0 = 0.99$.

Este comportamiento puede explicarse en función de la interacción entre el catión y los grupos de cabeza del surfactante lo que induce a cambios en la conformación molecular lo que en algunos casos, incrementa la efectividad en la obtención de la estructura dependiendo de la longitud de la cadena del surfactante en este caso el Brij 56.

El desplazamiento de la inflexión de la isoterma (Figura 29) a valores de presiones parciales (P/P_0) cercanas a 0.4, respecto a las sílicas del tipo HMS (Figura 24) y MCM-41 (Figura 18), confirma un aumento en el diámetro de poro (ver Tabla 5).

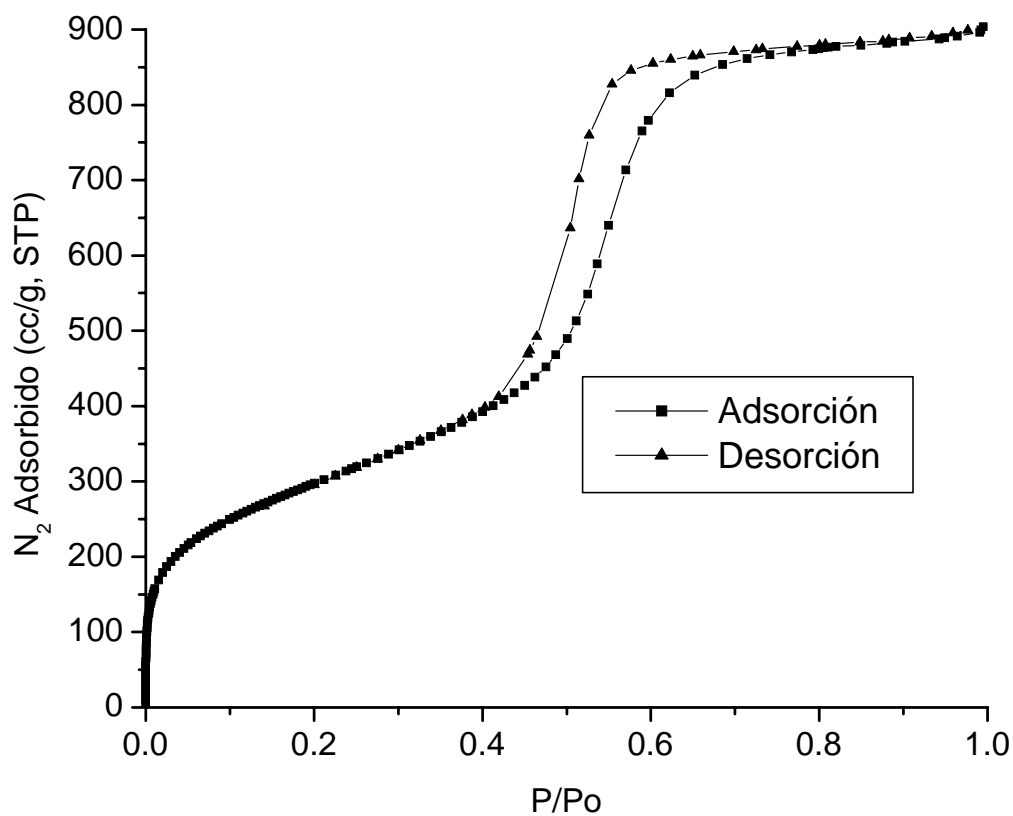


Figura 29. Isotherma de adsorción/desorción de N_2 para la sílica del tipo MSU (extracción con EtOH).

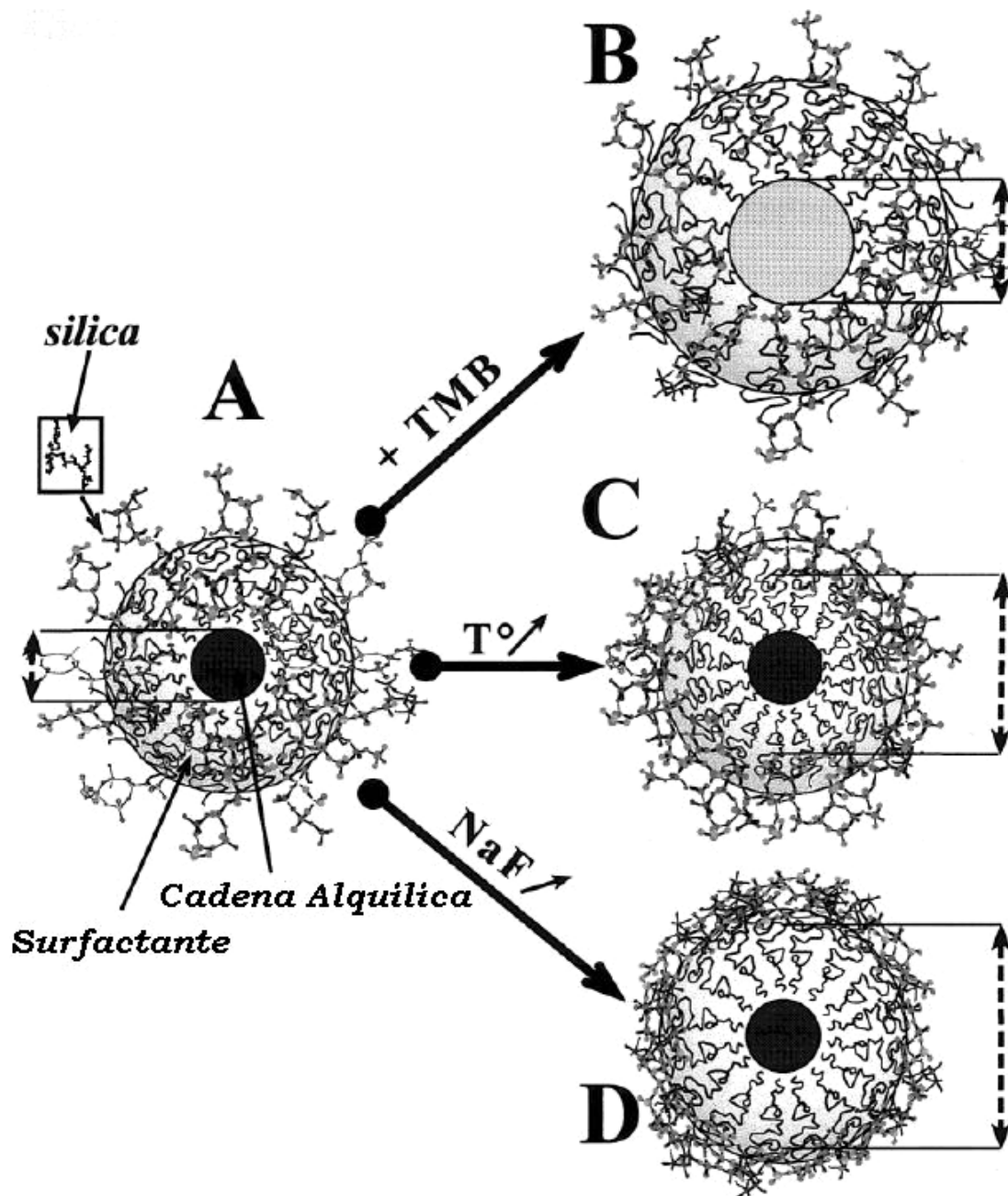


Figura 30. Esquema de la influencia de los parámetros en la estructura híbrida de la micela: (A) estructura inicial, (B) adición de 1,3,5-trimetilbenceno a la cadena alquílica, (C) incremento de la temperatura incrementa la hidrofobicidad de la cadena, y (D) incremento en la relación NaF/Si incrementa la hidrofobicidad de la sílica [162].

Por otra parte, el volumen de poro de la mesoestructura aumenta con respecto a las otras dos sílicas sintetizadas, lo que puede ser atribuido a la longitud de la cadena del surfactante utilizado. La disminución en el espesor de la pared con respecto al surfactante utilizado en la síntesis es mostrada en la Tabla 5. Algunos autores [161], han propuesto que el espesor de la pared varía linealmente con la relación molar Si/surfactante y por supuesto del surfactante a utilizar. Esta estructura se muestra en la Figura 30 propuesta por Boissiere y colaboradores [162], esta micela híbrida es construida a partir de una base hidrofóbica realizada por la cola de la cadena alquílica del surfactante utilizado, rodeado de una base hidrofílica hecha a partir del grupo cabeza del surfactante, además de la sílica presente en el medio.

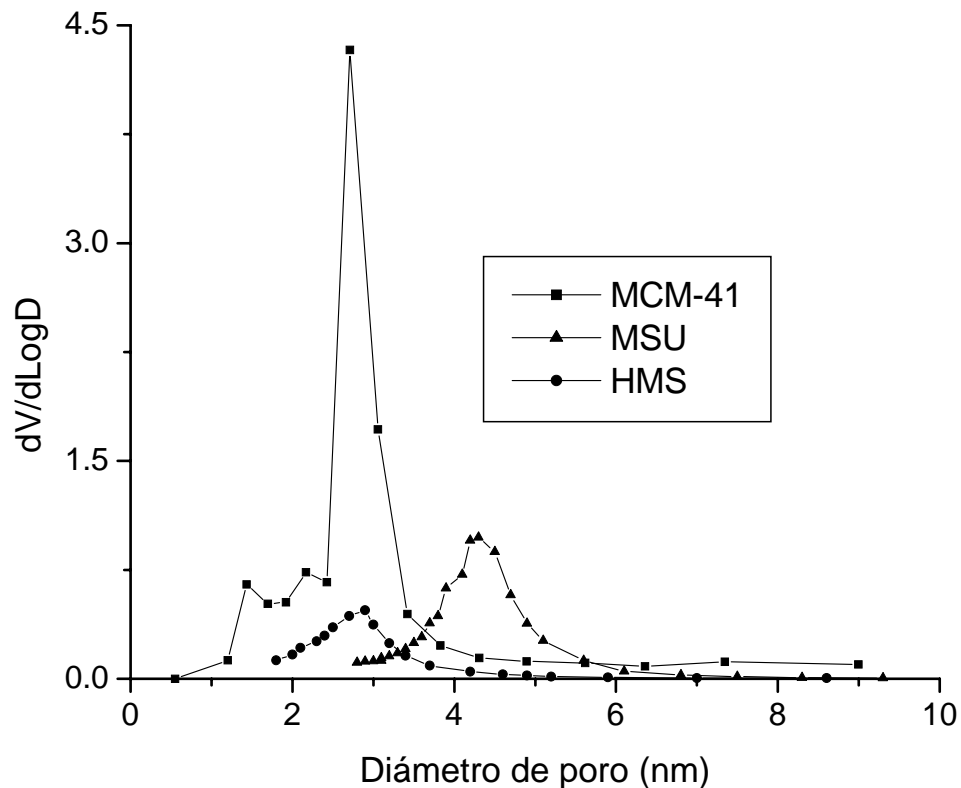


Figura 31. Distribución del tamaño de poros obtenida para los diferentes soportes sintetizados.

Las interacciones entre los oligómeros de sílice y los grupos cabeza del surfactante se basan en interacciones hidrofílicas del tipo puente de hidrógeno. Con la adición de NaF, la sílice condensa con una micela híbrida, formando las respectivas paredes considerando que, el centro de las micelas, la cual no contiene sílica, crea la porosidad de la estructura. Las variaciones en la estructura de la micela híbrida antes ó durante los primeros pasos de la condensación está relacionado con las modificaciones en la obtención del soporte deseado.

La Figura 31, resume el diámetro de poro obtenido para los soportes sintetizados observándose que la sílica del tipo MSU posee mesoporos de mayor tamaño respecto a las sílica HMS y MCM-41, las cuales tienen mesoporos muy parecidos, siendo la MCM-41 la que presenta una cantidad no muy significativa de microporos.

3.2 Caracterización de los catalizadores.

3.2.1 Caracterización de catalizadores de Pd soportado en MCM-41.

3.2.1.1 Quimisorción de H₂ y CO.

La Tabla 6, resume los resultados de quimisorción de H₂ y CO de los catalizadores de Pd y bimetalicos Pb-Pd soportados en MCM-41 y MCM-41Si. Se preparó además, un catalizador de Pd soportado en una sílice comercial, en las mismas condiciones que fueron preparados los otros catalizadores para usarlo de manera comparativa (ver sección 2.2 y 2.2.1). La relación H/Pd y CO/Pd representa una estimación de la dispersión metálica, mientras que “d” representa el tamaño promedio de partícula. Se observa que la dispersión obtenida en hidrógeno sobre el catalizador 1%Pd/MCM-41 es relativamente más alta en comparación con el resto de los catalizadores, lo que podría deberse a la existencia de una menor cantidad de aglomerados metálicos en el catalizador 1%Pd/MCM-41, ya que en este tipo de soporte con canales hexagonales, es probable que partículas más pequeñas del metal queden dentro de la estructura hexagonal y se minimize la posibilidad de

formar agregados, que en este caso podrían localizarse en la parte exterior de dichos canales.

Tabla 6. Relaciones H/Pd y CO/Pd y tamaño de partícula metálica obtenidas de los datos de quimisorción de los catalizadores de Pd soportado.

Catalizador	H/Pd	CO/Pd	d_{H2} (nm)	d_{CO} (nm)
<i>1%Pd/SiO₂</i>	0.14	0.14	6.7	6.7
<i>1%Pd/MCM-41</i>	0.21	0.13	4.5	7.2
<i>1%Pd/MCM-41Si</i>	0.085	0.057	11	16
<i>0.5%Pb-1%Pd/SiO₂</i>	0.011	0.006	--	156
<i>0.5%Pb-1%Pd/MCM-41</i>	0.026	0.021	--	45
<i>0.5%Pb-1%Pd/MCM-41Si</i>	0.010	0.009	--	104

Las relaciones H/Pd y CO/Pd mostradas en la Tabla 6, presentan una concordancia aceptable, y las diferencias observadas en algunos catalizadores pueden ser explicadas considerando la dificultad de determinar de forma precisa la estequiometría de adsorción del CO sobre las partículas de paladio. Los valores en el tamaño de partícula obtenido por quimisorción de H₂ y CO, son concordantes, la excepción, está en los catalizadores soportados en MCM-41, en los cuales el valor obtenido por H₂ es menor que el medido por CO. En estas muestras es posible que parte del Pd este interactuando con el soporte dentro de los canales y sería más fácil que el CO se adsorba en aglomerados existentes fuera de los canales y sea menos accesible la entrada en los canales donde deben existir partículas de menor tamaño. Debido a esto, se observa para algunas muestras valores de tamaño de partícula extremadamente grandes sobre todo en los catalizadores bimetalicos. Sin embargo, una disminución significativa se observa en la relación H/Pd para los catalizadores envenenados con Pb (ver Tabla 6). Este comportamiento puede ser atribuido al hecho que el Pb se deposita sobre los sitios metálicos de paladio, por lo tanto, los ensambles de Pb son destruidos, provocando una fuerte caída en la capacidad de quimisorción de H₂. Obviamente, la evaluación del tamaño de partícula para el sistema binario Pb-Pd, no tiene sentido.

3.2.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La Tabla 7, muestra un resumen de los valores obtenidos por TEM para los catalizadores monometálicos. Con respecto a los valores obtenidos por TEM (Tabla 7), los catalizadores 1%Pd/SiO₂ y 1%Pd/MCM-41 presentan una distribución estrecha de tamaño de partícula.

La caída en consumo de hidrógeno observada por quimisorción no puede ser atribuida a un cambio en el tamaño de partícula como se demuestra por TEM (Figura 32). El tamaño de partícula obtenido por quimisorción (Tabla 6) y TEM (Tabla 7) muestran la misma tendencia. En la micrografía del catalizador 1%Pd/MCM-41 como muestra representativa (Figura 32), se observa que en la mayoría de las partículas de paladio se encuentra una distribución de tamaño de partícula estrecho, centrado alrededor de 3.2 nm, con algunas partículas mayores formando conglomerados, las cuales permanecen en la cara externa de los poros de la red del catalizador. Según comparaciones con los catalizadores de Pd soportado en MCM-41Si muestra una distribución de partículas diferente a aquellos catalizadores soportados en MCM-41. La incorporación del metal en los canales parece ser menor, las partículas presentan mayor tamaño y se observa la formación de conglomerados. Este hecho se corrobora con los datos obtenidos por quimisorción donde la capacidad de quimisorción disminuye drásticamente en los catalizadores de Pd soportados en MCM-41Si. Esto puede ser explicado por la disminución ó bloqueo de los poros (ver Tabla 2) debido a la sustitución de los grupos silanoles de la estructura por lo grupos trimetilsilano, durante el proceso de sililación, lo que en este caso impediría la entrada del metal a los poros, favoreciendo la formación de conglomerados (Figura 33).

Para el caso de los catalizadores bimetálicos al igual que en quimisorción de H₂ no tiene sentido evaluar el tamaño de partícula, debido a que no es posible diferenciar entre las partículas de Pd ó Pb, ya que las partículas de Pd quedan recubiertas por partículas de Pb y por ende disminuye la capacidad de quimisorber H₂, como se observa en la Tabla 6.

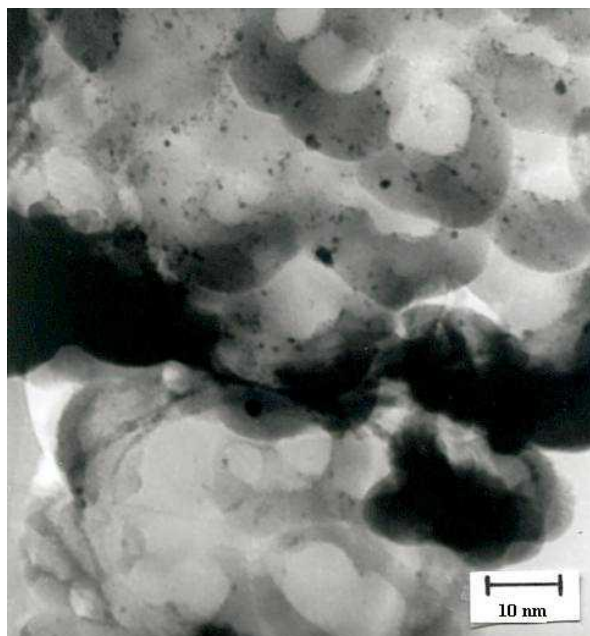


Figura 32. Micrografía de campo claro del catalizador 1%Pd/MCM-41.

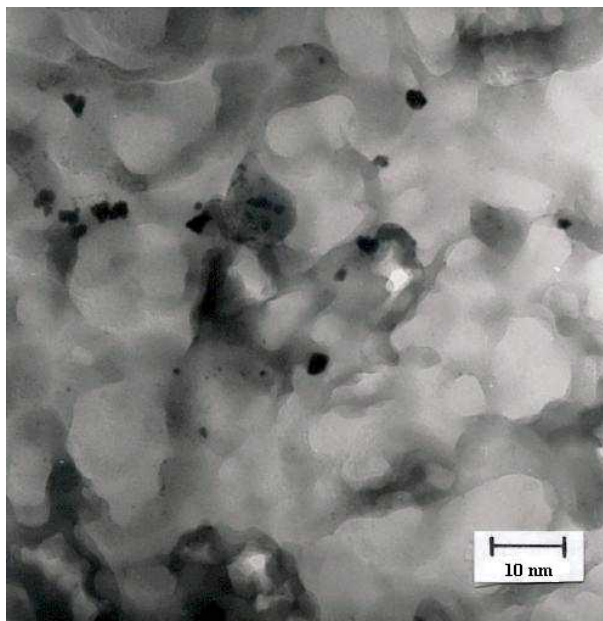


Figura 33. Micrografía de campo claro del catalizador 1%Pd/MCM-41Si.

Al contrario, en las muestras sililadas, la distribución fue más heterogénea, mostrando partículas pequeñas de tamaño comparable a los observados en MCM-41 y SiO₂, pero con una fracción importante de partículas más grandes (ver Figura 33). Estos resultados se encuentran de acuerdo con los obtenidos por quimisorción.

Tabla 7. Medidas de tamaño de partículas obtenidas por TEM para los catalizadores monometálicos.

Catalizador	d _{TEM} (nm)
1%Pd/SiO ₂	4.0
1%Pd/MCM-41	3.2
1%Pd/MCM-41Si	6.0

3.2.1.3 Reducción a temperatura programada (TPR).

La Figura 34, muestra los perfiles de TPR para los catalizadores de Pd y Pb-Pd soportados en MCM-41 y SiO₂ más representativos. En los perfiles se puede observar que la reducción cuantitativa del óxido de paladio tiene lugar a bajas temperaturas (< 127 °C). Por otro lado, el desplazamiento del pico de reducción del óxido de paladio es aproximadamente 30°C más alto, mientras que la reducción del PbO tiene lugar a temperaturas altas cercanas a 427°C. La interacción existente entre las partículas de paladio y plomo, es la responsable del desplazamiento de la señal.

La reducción del óxido de paladio ocurre a temperaturas menores (< 173 °C) que las muestras de PbO ó PbO soportado. Este comportamiento puede ser explicado considerando que la reducción del PbO es catalizada por la reducción de paladio, donde el hidrógeno spillover juega un rol importante. La temperatura de reducción para los catalizadores soportados en MCM-41 es ligeramente más alta, debido a la fuerte interacción de las especies que se encuentran confinadas dentro de los canales; esto es verificado con la muestra 1%Pd/MCM-41Si, en la cual el pico de reducción de paladio aparece a temperaturas bajas de reducción.

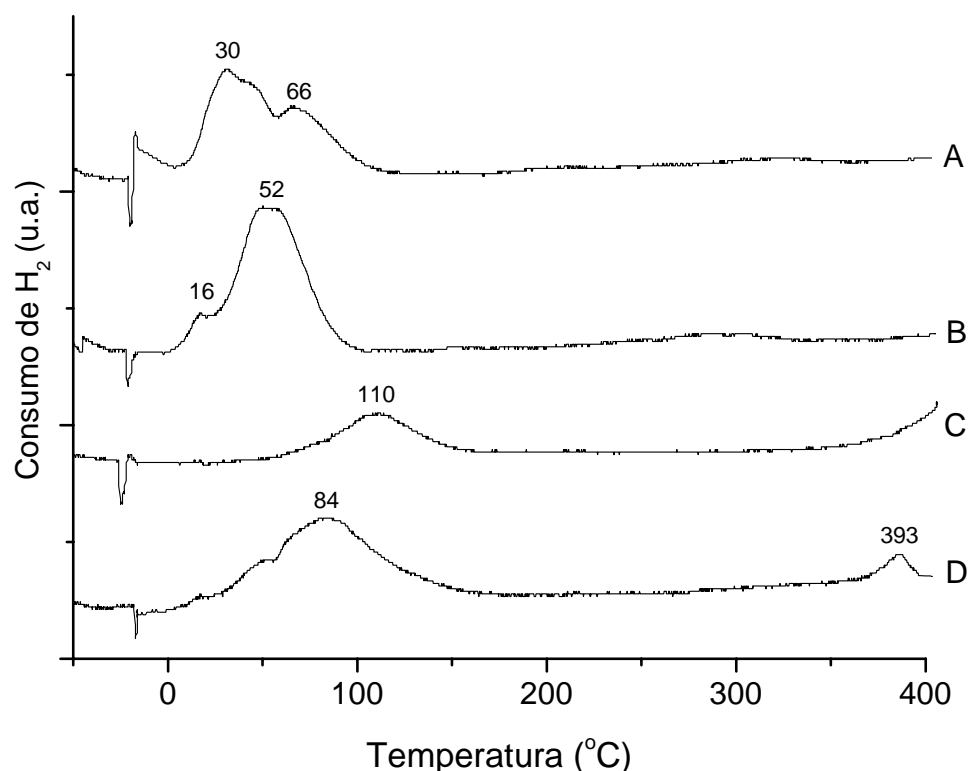


Figura 34. Perfiles de TPR para los diferentes catalizadores de Pd soportado: (A) 1%Pd/MCM-41, (B) 1%Pd/SiO₂, (C) 0.5%Pb-1%Pd/MCM-41 y (D) 0.5%Pb-1%Pd/SiO₂.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por quimisorción ya que en las muestras sililadas presentaron una menor capacidad de quimisorción de H₂.

3.2.1.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La Figura 35C, muestra los espectros de XPS de los niveles centrales de Pd 3d_{5/2} y Pb 4f_{7/2} del catalizador bimetalico (Pb-Pd) más representativo. Los espectros de XPS del nivel central Pd 3d_{5/2} para las muestras reducidas 1%Pd/MCM-41 y 0.5%Pb-1%Pd/MCM-41 son mostrados en la Figura 35A y 35B, respectivamente. Un ligero desplazamiento a energías de enlace más altas se observa en las muestras

bimetálicas, indicando una transferencia electrónica de las partículas de Pb a las partículas de Pd.

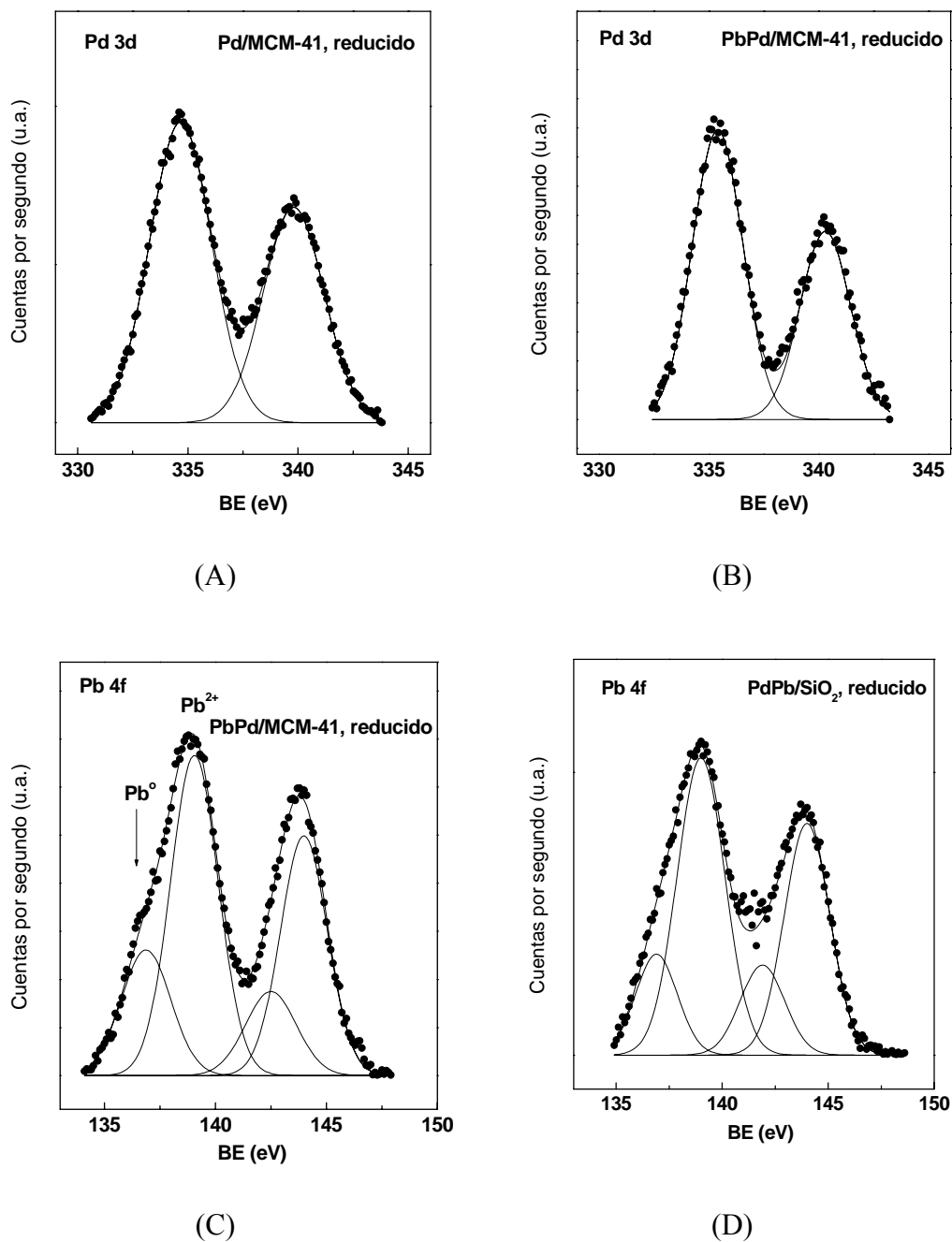


Figura 35. Espectros de XPS de los niveles centrales para los catalizadores reducidos: (A) Pd 3d_{5/2} de 1%Pd/MCM-41, (B) Pd 3d_{5/2} de 0.5%Pb-1%Pd/MCM-41, (C) Pb 4f de 0.5%Pb-1%Pd/MCM-41 y (D) Pb 4f de 0.5%Pb-1%Pd/SiO₂.

La Figura 35C, muestra el espectro de Pb 4f para el catalizador 0.5%Pb-1%Pd/MCM-41, donde la presencia de especies Pb^0 y Pb^{+2} , es claramente observado. Plomo metálico es formado por reducción de Pb^{+2} . Este proceso de reducción puede ser favorecido por la producción de hidrógeno spillover en la superficie de Pd^0 . La Tabla 8 resume las energías de enlace de los niveles centrales de Pd $3d_{5/2}$ y Pb $4f_{7/2}$ para todos los catalizadores estudiados y las relaciones atómicas superficiales Pd/Si y Pb/Si. Las relaciones Pd/Si son bastante comparables en los catalizadores monometálicos, en acuerdo con los resultados de quimisorción, indicando que ambos catalizadores poseen tamaños de partículas muy parecidos (ver Tablas 6 y 7). Adicionalmente, la incorporación de plomo produce un significativo decrecimiento en la relación Pd/Si, indicando el cubrimiento de la superficie de paladio por especies de plomo.

Tabla 8. Energías de enlace (BE, eV) de los niveles centrales y relaciones atómicas superficiales de los catalizadores reducidos de paladio soportado.

Catalizador	BE Pd $3d_{5/2}$	BE Pb $4f_{7/2}$	Pd/Si	Pb/Si
<i>1%Pd/SiO₂</i>	335.0	--	0.014	--
<i>1%Pd/MCM-41</i>	334.8	--	0.013	--
<i>1%Pd/MCM-41Si</i>	--	--	--	--
<i>0.5%Pb-1%Pd/SiO₂</i>	335.4	136.9 (23) 139.0 (77)	0.007	0.004
<i>0.5%Pb-1%Pd/MCM-41</i>	335.4	136.9 (23) 139.0 (77)	0.004	0.027
<i>0.5%Pb-1%Pd/MCM-41Si</i>	--	--	--	--

BE = Energía de enlace.

El efecto de la disminución de la relación Pd/Si de los catalizadores de paladio envenenados con plomo es pequeño, comparado con el decrecimiento observado en la relación H/Pd. Esto sugiere que, parte de la superficie de paladio se encuentra cubierta por especies de PbO, lo que lleva consigo una destrucción de los ensembles de paladio por la inserción de Pb^0 en los cristales, resultando en una importante pérdida de la habilidad de quimisorber hidrógeno. Los altos valores para

la relación atómica Pb/Si observada en los catalizadores de paladio soportados en MCM-41 es explicada, considerando que las partículas de plomo son depositadas preferencialmente fuera de los canales de estos sólidos mesoporosos.

3.2.2 Caracterización de catalizadores de Pd soportados en MSU y HMS.

3.2.2.1 Quimisorción de H₂ y CO.

La Tabla 9, resume los resultados obtenidos para la quimisorción de H₂ y CO de los catalizadores 1%Pd/MSU y 1%Pd/HMS. Se observa que la dispersión obtenida en H₂ para el catalizador 1%Pd/MSU es relativamente más alta en comparación con el catalizador 1%Pd/HMS, lo que podría ser explicado por la diferencia en tamaños de partículas metálicas entre los dos catalizadores. Las relaciones H/Pd y CO/Pd mostradas en la Tabla 9, presentan diferencias significativas que pueden ser explicadas considerando la dificultad de determinar de forma precisa la estequiometría de adsorción del CO sobre las partículas de Pd.

Tabla 9. Relaciones H/Pd y CO/Pd y tamaño de partículas metálicas obtenidas de los datos de quimisorción de los catalizadores 1% Pd/MSU y 1%Pd/HMS.

Catalizador	H/Pd	CO/Pd	d _{H₂} (nm)	d _{CO} (nm)
1%Pd/MSU	0.25	0.09	3.9	20
1%Pd/HMS	0.14	0.03	7.2	45

El tamaño de partícula obtenido por quimisorción de H₂ y CO, no son concordantes; en estos catalizadores es posible que casi todo el Pd se encuentre interactuando con el soporte dentro de los canales y sería más fácil que el CO se adsorba en partículas ubicadas en la parte externa de los canales y sea menos favorable el acceso a partículas de menor tamaño que por lo general se encuentran en el interior de los canales. Debido a esto se observa para los dos catalizadores tamaño de partícula extremadamente grandes sobre todo en el catalizador

1%Pd/HMS donde el tamaño de sus canales es 2 nm menor que el catalizador 1%Pd/MSU.

3.2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Los valores obtenidos por TEM del tamaño de partícula para los catalizadores 1%Pd/HMS y 1%Pd/MSU fueron 0.7 nm y 1.1 nm, respectivamente. Estos valores no concuerdan con los obtenidos por quimisorción de hidrógeno (ver Tabla 9). La caída en consumo de hidrógeno observada por quimisorción no puede ser atribuída solamente a un cambio en el tamaño de partícula como se demuestra por TEM (Figuras 36 y 37). Existe la posibilidad que la mayoría de las partículas de Pd se encuentren dentro de los canales debido al tamaño de partícula observado por TEM para ambos catalizadores, lo que disminuiría la capacidad de quimisorber hidrógeno en dichos catalizadores. Para el caso del catalizador 1%Pd/HMS las diferencias observadas entre las dos técnicas son más significativas, lo que puede ser explicado debido a que en el proceso de formación de estos tipos de soportes se utilizan amino surfactantes, los que pueden ser eliminados completamente ó parcialmente por calcinación a altas temperaturas. Es posible que en este catalizador restos del surfactante que no se eliminaron durante el proceso de calcinación se localicen dentro de los canales y logren envenenar las partículas metálicas disminuyendo significativamente la capacidad de quimisorber hidrógeno.

En la micrografía del catalizador 1%Pd/HMS (Figura 36), se observa que las partículas de paladio obedecen a una distribución de tamaño de partícula estrecho, centrado alrededor de 0.7 nm, con algunas partículas mayores formando conglomerados, pero no superiores a 1.1 nm, las cuales permanecerán dentro de los poros de la red del catalizador. Comparando estos resultados con los obtenidos para el catalizador 1%Pd/MSU, éste posee partículas de Pd de mayor tamaño centradas en 1.1 nm, pero al igual que el catalizador 1%Pd/HMS la mayoría de las partículas se encontraran dentro de los canales del catalizador. Esta última afirmación corrobora la disminución de la capacidad de quimisorber CO ya que el acceso al

interior de los canales es más limitado en este tipo de soportes mesoestructurados comparados con los normalmente usados como sílice y alúmina.

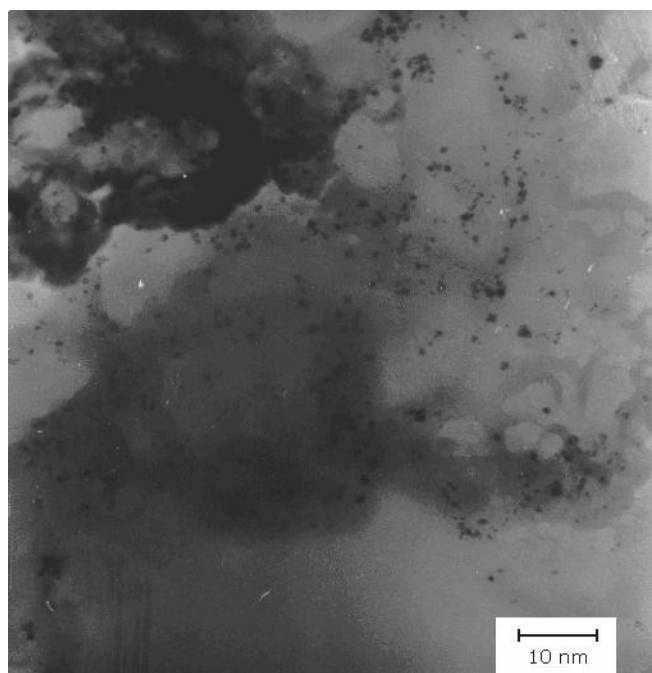


Figura 36. Micrografía de campo claro del catalizador 1%Pd/HMS.

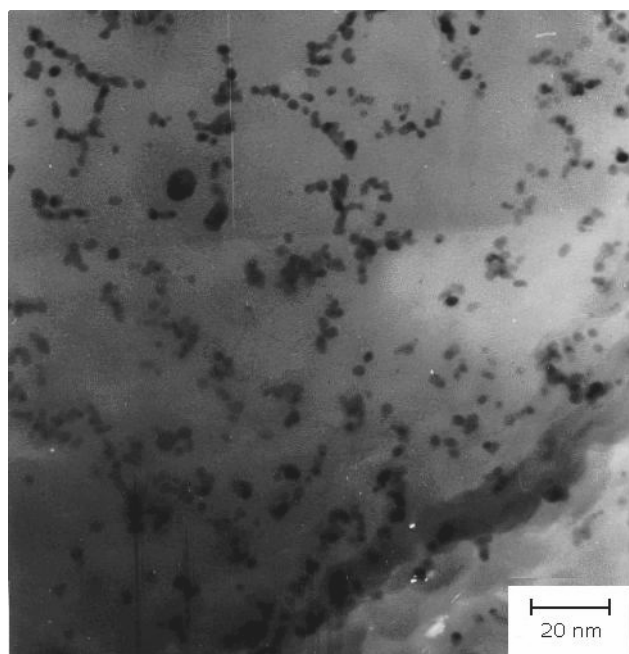


Figura 37. Micrografía de campo claro del catalizador 1%Pd/MSU.

3.2.3 Caracterización catalizadores de Pt soportado en MCM-41.

3.2.3.1 Quimisorción de H₂.

La Tabla 10, resume los resultados de quimisorción de H₂ de los catalizadores de Pt en MCM-41. Como medio de comparación se preparó un catalizador de Pt soportado en una sílice comercial, en las mismas condiciones que fueron preparados los otros catalizadores (ver sección 2.2). Se observa que la dispersión obtenida por quimisorción de hidrógeno sobre el catalizador 1%Pt/MCM-41 es prácticamente la misma a la obtenida en el catalizador 1%Pt/SiO₂, ya que las relaciones H/Pt mostradas en la Tabla 10, presentan una concordancia aceptable. Los valores en el tamaño de partícula obtenido por quimisorción de H₂, están en buen acuerdo para ambos catalizadores.

Tabla 10. Relaciones H/Pt y tamaño de partícula metálica obtenidas de los datos de quimisorción de H₂ para los catalizadores de Pt soportado.

Catalizador	H/Pt	d _{H2} (nm)
1%Pt/SiO ₂	0.22	8.8
1%Pt/MCM-41	0.21	9.3

3.2.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

El tamaño de partícula obtenido por quimisorción y TEM presenta diferencias aceptables (ver Tabla 11), la excepción, se encuentra en el catalizador soportado en MCM-41, en el cual el valor obtenido por TEM es más cercano al observado por quimisorción. En la micrografía del catalizador 1%Pt/MCM-41 (Figura 38), se observa que la mayoría de las partículas de platino presenta una distribución más amplia que la observada para el catalizador de Pt soportado en sílice (Figura 39), con un valor medio de alrededor de 5.2 nm, observándose una gran cantidad de partículas grandes formando conglomerados, las cuales deberían

permanecer en la cara externa de los poros de la red del catalizador debido a su gran tamaño.

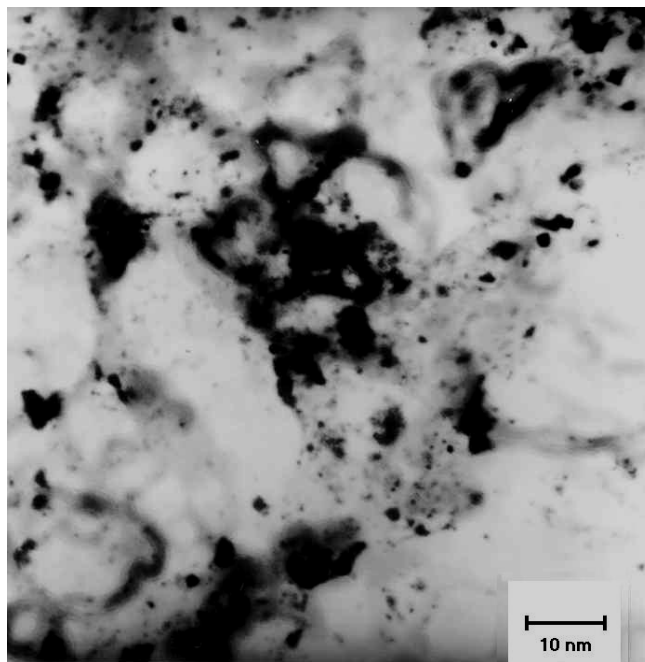


Figura 38. Micrografía de campo claro del catalizador 1%Pt/MCM-41.

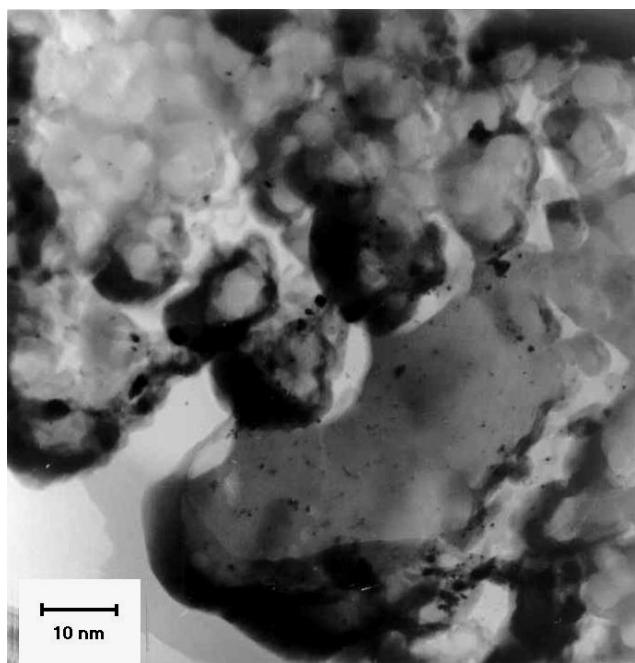


Figura 39. Micrografía de campo claro del catalizador 1%Pt/SiO₂.

La incorporación del platino en los canales del soporte MCM-41 parece ser menor, las partículas presentan mayor tamaño y se observa la formación de conglomerados. Este hecho se corrobora con los datos obtenidos por quimisorción donde la relación $H/Pt = 0.21$, que indica una relativamente baja dispersión del metal sobre el soporte, como se observa en la Figura 38. Al obtener partículas de mayor tamaño, se restringe el acceso de las mismas al interior de los poros, favoreciendo así, la formación de conglomerados. La Tabla 11, muestra un resumen de los valores obtenidos por TEM y quimisorción de H_2 para los catalizadores de Pt soportado.

Tabla 11. Medidas de tamaño de partículas obtenidas por TEM para los catalizadores de Pt soportado.

Catalizador	d_{TEM} (nm)	d_{H_2} (nm)
<i>1%Pt/SiO₂</i>	3.5	8.8
<i>1%Pt/MCM-41</i>	5.2	9.3

3.2.3.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

En la Figura 40 se muestran los espectros de XPS para los catalizadores de platino soportado estudiados, observándose los picos característicos del Pt 4f_{7/2} en ambos catalizadores. Las relaciones Pt/Si son mostradas en la Tabla 12, observándose valores comparables para ambos catalizadores, en acuerdo con los resultados de quimisorción y TEM, indicando que ambos catalizadores poseen partículas de tamaño comparable, dejando notar que esta afirmación se hace respecto a la media obtenida por TEM (ver Tabla 11).

Tabla 12. Energías de enlace (BE, eV) de los niveles centrales y relaciones atómicas superficiales de los catalizadores reducidos de platino soportado.

Catalizador	Pt 4f_{7/2} (eV)	Pt/Si
<i>1%Pt/SiO₂</i>	70.8	0.028
<i>1%Pt/MCM-41</i>	70.8	0.021

A través de los espectros de XPS de los catalizadores de platino soportado se han estudiado las especies superficiales presentes en cada catalizador, en los cuales, no se detectó la presencia de especies oxidadas del metal. Estos resultados indican que el platino se encuentra completamente reducido en la superficie. El valor de la energía de enlace (BE) del nivel central Pt $4f_{7/2}$ fue de 70.8 eV, para ambos catalizadores, que coincide con el valor reportado para especies de Pt^0 .

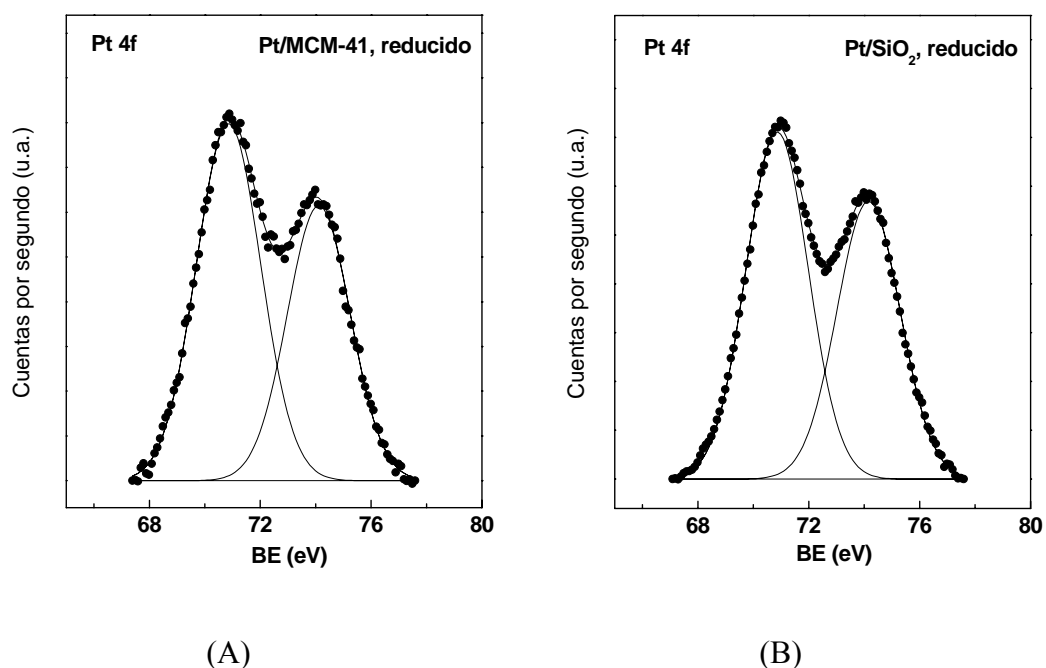


Figura 40. Espectros de XPS de los niveles centrales para los catalizadores reducidos: (A) Pt $4f_{7/2}$ de 1%Pt/MCM-41, (B) Pt $4f_{7/2}$ de 1%Pt/SiO₂.

3.3 Hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos.

3.3.1 Sistemas 1%Pd/MCM-41 y 1%Pd/SiO₂.

La hidrogenación de 1-fenilpropino, 1-fenil-1-butino y 1-fenil-1-pentino se realizó a temperatura ambiente y 1 bar de presión de H₂ durante 2 h. En ninguno de los tres casos se observó desactivación de los catalizadores. Los productos de la hidrogenación fueron el isómero cis como producto mayoritario, el isómero trans y el compuesto saturado como productos secundarios de reacción, este último proveniente de una sobre-hidrogenación, mientras que el trans proviene del proceso de isomerización del isómero cis. La Figura 41, muestra la evolución de los niveles de conversión en el tiempo para la hidrogenación de los tres fenil alquil acetilenos estudiados para el catalizador más representativo (1%Pd/MCM-41).

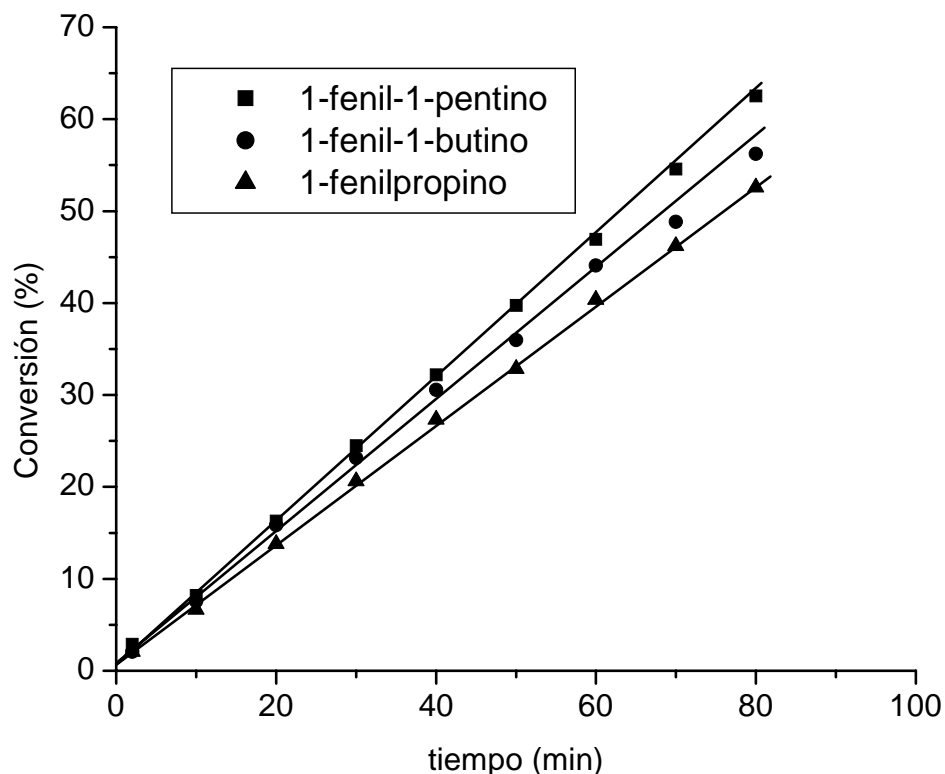


Figura 41. Evolución de los niveles de conversión en el tiempo para el catalizador 1%Pd/MCM-41.

Es posible observar que la conversión aumenta linealmente con el tiempo, indicando una dependencia de orden cero con respecto a la concentración de la molécula de fenil alquil acetileno, en total acuerdo con estudios realizados por Mastalir y colaboradores [58-59,163]. Estos autores estudiaron la hidrogenación estereoselectiva de alquinos aromáticos internos sobre catalizadores organofílicos de Pd-montmorillonite, observándose un crecimiento prácticamente lineal en los niveles de conversión con respecto al tiempo de reacción. Aunque las tendencias en todos los catalizadores estudiados fue la misma 1-fenil-1-pentino>1-fenil-1-butino>1-fenilpropino (ver Figura 42), diferencias significativas en la actividad catalítica fue observado, siendo el catalizador 1%Pd/MCM-41 el más activo en comparación a cuando se usa el catalizador 1%Pd/SiO₂.

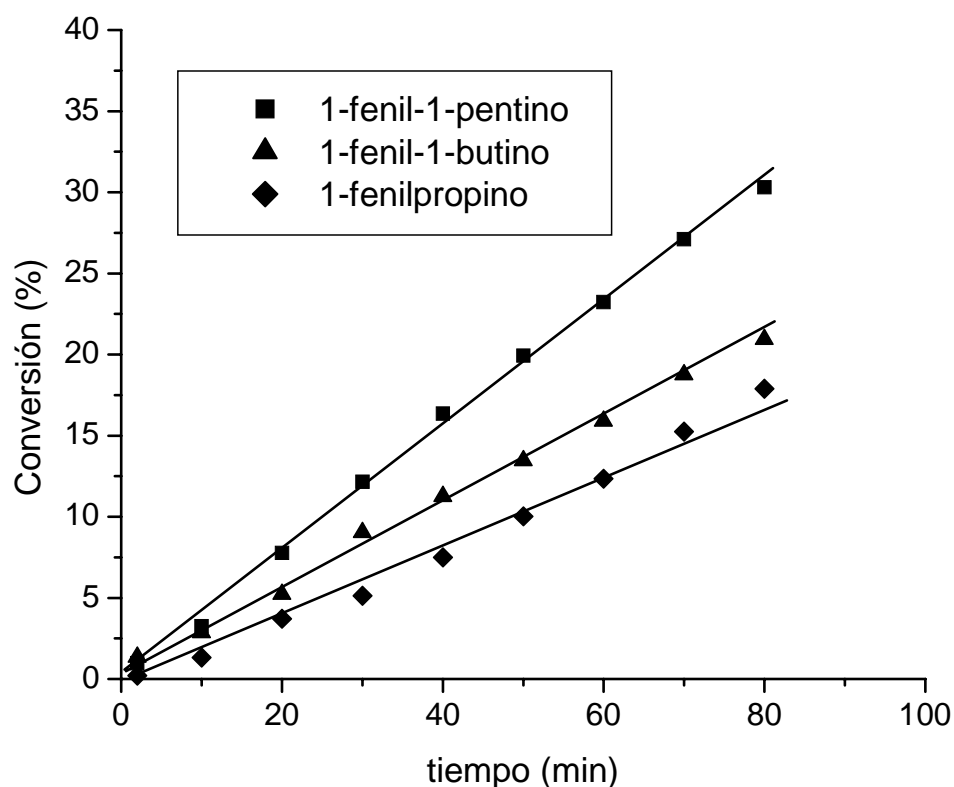


Figura 42. Evolución de los niveles de conversión en el tiempo para el catalizador 1%Pd/SiO₂.

El resumen de los resultados obtenidos para los catalizadores de Pd y Pb-Pd soportado, la constante de velocidad específica expresada como de orden cero y la cantidad de moléculas transformadas por partícula metálica en una unidad de tiempo (TOF), para las tres reacciones estudiadas se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13. Constante de velocidad específica (k) y TOF en la hidrogenación de fenil alquil acetilenos sobre catalizadores de Pd y Pb-Pd soportados.

Catalizador	k/10 ⁻³ (mol * min/g)			TOF/10 ⁻³ (s ⁻¹)		
	FPE	FBU	FPO	FPE	FBU	FPO
1%Pd/SiO ₂	1.88	1.12	0.82	23	17	12
1%Pd/MCM-41	3.69	2.91	3.04	58	40	31
1%Pd/MCM-41Si	0.005	0.004	0.003	11	7	2
0.5%Pb-1%Pd/SiO ₂	0.063	0.017	0.003	14	9	3
0.5%Pb-1%Pd/MCM-41	0.407	0.040	0.011	19	14	10
0.5%Pb-1%Pd/MCM-41Si	0.003	0.002	0.001	8	4	2

^a Niveles de conversión alrededor de 10 %, FPO = 1-fenilpropino, FBU = 1-fenil-1-butino, FPE = 1-fenil-1-pentino.

En la Tabla 13, se observa que los catalizadores 1%Pd/SiO₂ y 1%Pd/MCM-41 poseen una mayor actividad comparados con los catalizadores de Pd soportados en MCM-41Si y con los catalizadores envenenados con plomo. La menor actividad del catalizador 1%Pd/MCM-41Si con respecto a los catalizadores de Pd soportados en MCM-41 y SiO₂, puede atribuirse al acceso limitado de los canales debido a la presencia de grupos trimetilsilano incorporados en el proceso de sililación, los cuales son muy voluminosos con respecto a los grupos silanoles presentes en el soporte sin sililar. Los grupos trimetilsilano posiblemente impidan la entrada de los reactantes al interior de los canales, en donde se encuentra la mayoría de los sitios activos del catalizador. La baja actividad presentada por el catalizador 1%Pd/MCM-41Si, posiblemente se deba a partículas de Pd presentes en la superficie de los canales, las cuales no se alojaron al interior de los canales debido a su gran tamaño, esta afirmación es corroborada por TEM (Figura 33), donde es

posible observar baja dispersión de Pd y partículas metálicas de Pd grandes en el catalizador.

Por otro lado, la adición de plomo produce un efecto de envenenamiento en la fase metálica, conduciendo a un decrecimiento drástico en la actividad catalítica. En efecto, la actividad de los catalizadores envenenados con plomo, la velocidad de reacción específica expresada para orden cero, es aproximadamente 30 veces menor que los catalizadores de Pd soportado. Esto es atribuido a la baja capacidad hidrogenante de estos sólidos, como fue deducido de los resultados obtenidos por quimisorción de H₂ (ver Tabla 6).

El efecto de la dispersión de paladio en la hidrogenación de 1-butino ha sido extensamente estudiado, y es conocido que cambios en la dispersión metálica, es decir, diferente tamaño de partícula y la incorporación de plomo también producen cambios en el TOF y la estereoselectividad. Sin embargo, esta afirmación no es completamente válida y por lo general los resultados obtenidos son contradictorios. Varios autores [54,164-165], han reportado una disminución en la actividad catalítica con el aumento de la dispersión metálica, mientras que otros han encontrado un aumento en el TOF con el incremento de la dispersión [166]. Por otra parte, recientes publicaciones han divulgado que este tipo de reacciones son insensibles a la estructura ó presentan pequeños cambios en la actividad, pero la tendencia de los estudios es reafirmar que la disminución en la actividad se debe al incremento de la dispersión metálica. Este aparente desacuerdo posiblemente se entienda, considerando, que las reacciones en los distintos trabajos se han realizado en diferentes condiciones experimentales.

La Tabla 13 muestra, los valores del TOF para los catalizadores estudiados en las tres reacciones estereoselectivas. El valor de TOF más alto fue mostrado por el catalizador que posee la relación H/Pd más alta. Los catalizadores soportados en SiO₂ ó MCM-41, no mostraron cambios significativos de actividad con el tamaño de partícula (ver Tabla 6 y 7). Se encontró que la proporción de átomos de paladio superficiales decrece con la incorporación de plomo en los catalizadores, los cuales destruyen los ensembles de paladio y como consecuencia de esto existe una disminución en la capacidad hidrogenante de los catalizadores. En efecto, los

catalizadores bimetalicos (Pb-Pd) mostraron valores de TOF dos a tres veces menores que los catalizadores monometalicos. Este cambio no es tan grande como el que ocurriría en reacciones sensibles a la estructura, de acuerdo con algunos trabajos reportados para hidrogenaciones estereoselectivas de alquinos [167-171]. En los catalizadores de Pd soportado en MCM-41Si, los cuales poseen una baja dispersión, la actividad fue ligeramente más baja en comparación con los demás catalizadores monometalicos. La actividad del catalizador 0.5%Pb-1%Pd/MCM-41Si sigue siendo más baja debido al envenenamiento de los átomos superficiales de paladio.

En la misma Tabla, se informan los datos de actividad en las diferentes reacciones de hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos estudiadas. Aunque las diferencias en el tamaño molecular de los fenil alquil acetilenos estudiados son pequeñas, un aumento significativo en la constante de velocidad y en el TOF fue observado con el incremento del tamaño molecular. Esto puede ser atribuido a diferencias de movilidad de las moléculas, siendo más alto para las moléculas pequeñas. Por lo tanto, la probabilidad de reaccionar con hidrógeno es mayor para las moléculas más grandes, como es el caso de la hidrogenación estereoselectiva del 1-fenil-1-pentino. Cabe además mencionar que este efecto sigue siendo más importante en los soportes mesoestructurados. En efecto, la velocidad de reacción para la misma molécula (1-fenil-1-pentino) es mayor en este tipo de catalizadores, por lo tanto, el efecto de tamaño molecular anteriormente discutido es más importante. Estos resultados están de acuerdo con resultados reportados por Choudary y colaboradores [51], en el cual discuten el efecto de la porosidad de varios sólidos en la hidrogenación estereoselectiva de alquinos.

La Tabla 14 resume la selectividad para los diferentes productos de reacción durante la hidrogenación estereoselectiva de los fenil alquil acetilenos obtenidos a un mismo nivel de conversión para los distintos catalizadores estudiados. La selectividad para el isómero cis se encuentra en un rango de 86-95 % para niveles de conversión entre 0-60 % para los catalizadores 1%Pd/SiO₂ y 1%Pd/MCM-41. El catalizador 0.5%Pb-1%Pd/MCM-41Si mostró una baja actividad junto con baja selectividad al isómero cis. Esto puede ser explicado, por el bloqueo de los canales

en el catalizador, por lo que la molécula no tiene acceso a los sitios activos, produciéndose la hidrogenación fuera de los canales en partículas de Pd más grandes, produciendo una sobre-hidrogenación y parte del isómero trans. Se ha reportado en la literatura, que la formación del isómero trans en la hidrogenación de alquinos siempre resulta como producto inicial ó como resultado de la isomerización del isómero cis [172-173]. Es generalmente aceptado que la formación directa del isómero trans puede ocurrir por la adición de hidrógeno a la molécula de fenil alquil acetileno adsorbida [175]. El problema de la estereoselectividad ha sido complejo en estos últimos años y solamente algunos trabajos han divulgado resultados acerca de la hidrogenación de alquinos internos [51,175-176].

Tabla 14. Selectividad al isómero cis sobre los catalizadores de Pd soportado.

Catalizador	Selectividad (%)^a		
	<i>cis</i>-1-fenil-1-penteno	<i>cis</i>-1-fenil-1-buteno	<i>cis</i>-1-fenil-1-propeno
<i>1%Pd/SiO₂</i>	92	95	95
<i>1%Pd/MCM-41</i>	84	90	92
<i>1%Pd/MCM-41Si</i>	55	69	90
<i>0.5%Pb-1%Pd/SiO₂</i>	46	52	98
<i>0.5%Pb-1%Pd/MCM-41</i>	65	71	92
<i>0.5%Pb-1%Pd/MCM-41Si</i>	18	27	41

^a Niveles de conversión cercanos al 10 %.

La Figura 43 muestra la evolución de la selectividad al isómero cis durante la hidrogenación estereoselectiva del 1-fenil-1-pentino para el catalizador más representativo. El producto principal es el isómero cis con una baja proporción del isómero trans y compuesto saturado. La selectividad al isómero cis es casi constante por encima del 60 % de conversión y luego comienza a disminuir levemente. Simultáneamente, se observa un incremento en el isómero trans y el compuesto saturado. Similares comportamientos fueron obtenidos para los demás catalizadores con algunas diferencias en los niveles de selectividad, especialmente

en aquellos catalizadores que presentaron relaciones H/Pd bajas. En estos catalizadores, bajo las mismas condiciones de reacción, los niveles de conversión después de 2-3 h de reacción fueron menores del 15 %. Para poder distinguir entre los productos primarios y secundarios de reacción, se estudió la dependencia de la selectividad con la conversión [177] y los resultados se muestran en la Figura 43. Ha sido reportado en la literatura, que el producto a selectividad y conversión cero es considerado como secundario mientras que el producto primario tiene una intersección finita en el eje de la ordenada [177-179]. En nuestro caso, todos los productos de reacción obtenidos para todos los catalizadores estudiados aparecen como primarios, aunque su formación fue ligeramente diferente.

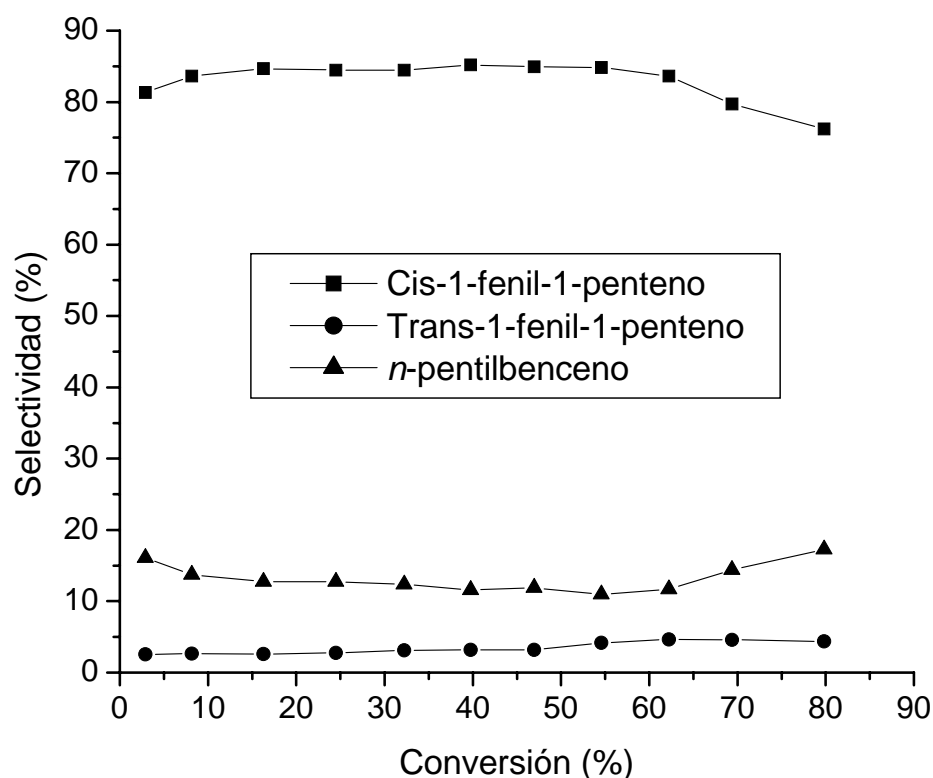


Figura 43. Selectividad a productos para la hidrogenación estereoselectiva del 1-fenil-1-pentino sobre 1%Pd/MCM-41 en función de la conversión. Masa de catalizador = 25 mg, solvente = THF, T = 25 °C, P_{H₂} = 1 atm.

La selectividad hacia el alqueno cis decrece a altas conversiones (ver Figura 43) indicando que este producto es primario, y responsable de la formación del compuesto saturado. Este comportamiento es similar para todos los catalizadores estudiados. De acuerdo con resultados reportados por otros autores, la hidrogenación del alqueno cis probablemente ocurra vía desorción y una subsecuente readsorción de las moléculas del alqueno [172].

Por otra parte, la selectividad de formación del alqueno trans permanece constante durante todo el intervalo de conversión. Este comportamiento se mantiene para todos los catalizadores y las tendencias son las mismas en las tres reacciones estudiadas. Posiblemente, una pequeña cantidad de alqueno trans puede formarse vía isomerización del alqueno cis [172,180].

En términos de la producción estereoselectiva del alqueno cis en catalizadores de Pd soportado, la formación de β -hidruros no es favorecida, ya que se puede proveer de H_2 a especies parcialmente hidrogenadas, produciendo así una cantidad considerable del compuesto saturado [181]. En nuestro caso, las altas selectividades obtenidas en los catalizadores de Pd soportado en sólidos mesoestructurados, pueden ser atribuidas a la restricción de los canales hexagonales ordenados, además del bajo contenido de Pd en las muestras.

Estos resultados, están de acuerdo con los informados por diferentes autores, en los cuales se atribuye la alta selectividad al alqueno cis al bajo contenido metálico y las relativas altas dispersiones de Pd debido al pequeño tamaño de partícula, lo cual hace que la formación de β -hidruros sea poco probable [182-183].

Esto nos lleva a la conclusión que las altas estereoselectividades al cis y la limitada sobrehidrogenación es principalmente atribuida (i) a los bajos contenidos de Pd, (ii) al efecto que produce utilizar soportes con arreglos hexagonales ordenados y (iii) a la limitada formación de β -hidruros. Esta última favorecida con altos tamaños de cristal de Pd.

3.3.2 Sistemas 1%Pd/Ca-Mont y 1%Pd/PILC.

Se estudió también la influencia que tiene la utilización de arcillas y arcillas pilareadas como soportes de catalizadores de Pd, en la actividad y selectividad en la hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos. Se utilizó una arcilla comercial Ca-montmorillonite con un tamaño de grano $< 2 \mu\text{m}$ y una arcilla pilareada con aluminio (sintetizada en el laboratorio) como soporte de catalizadores de Pd. Las propiedades texturales de estos soportes son mostrados en la Tabla 15. Los catalizadores se prepararon siguiendo las instrucciones de la sección 2.2. Las reacciones se realizaron en las mismas condiciones experimentales que se utilizaron en los catalizadores de Pd soportados en sólidos mesoestructurados (ver sección 2.3.1). Como comparación, se utilizó el catalizador de Lindlar (5 % Pd/CaCO₃ envenenado con Pb).

El contenido de Pd en los catalizadores fue evaluado por absorción molecular, obteniendo como resultado un 0.97 y 0.98 % de Pd para los catalizadores 1%Pd/Ca-Mont y 1%Pd/Al-PILC, respectivamente.

Tabla 15. Propiedades texturales obtenidas desde los datos de fisisorción de N₂ y las reflexiones basales de los soportes y catalizadores de Pd soportado.

Muestra	V _o (cc/g)	V _m (cc/g)	V _p (cc/g)	S _g (m ² /g)	d ₀₀₁ (Å)
Ca-Mont	0.04	0.10	0.14	74	12
1%Pd/Ca-Mont	0.03	0.07	0.10	74	12
Al-PILC	0.09	0.07	0.16	196	18
1%Pd/Al-PILC	0.07	0.08	0.15	154	17

V_o = volumen de microporo; V_m = volumen de mesoporo; V_p = volumen total de poro; S_g = área específica.

Los patrones de DRX de la arcilla de partida (Ca-Mont) y la arcilla pilareada con aluminio (Al-PILC) se muestra en la Figura 44. En el difractograma se observan tres picos principales de difracción en la región 2θ de 5-7°, 20° y 35°. El primer pico es comunmente asignado a la reflexión basal (001) (ver Tabla 15), mientras que el segundo y el tercer pico son atribuidos a los planos en 2

dimensiones (hk). El soporte Al-PILC muestra el pico (001) con una mayor intensidad comparado con el material de partida. El espacio basal de la arcilla de partida fue de 12 Å, en acuerdo con lo reportado usualmente para las arcillas del tipo montmorillonita, en relación al espaciado interlaminar. El sólido intercalado con el polication Al_{13} -Keggin, muestra un espaciado basal de 18 Å, indicando la expansión de las láminas de la estructura. Los patrones de DRX fueron realizados para todos los catalizadores de Pd soportado, los cuales no mostraron diferencias significativas, comparado con los materiales de partida. No se detectaron picos asociados al Pd, debido al bajo contenido de Pd ó a la alta dispersión metálica. Alteraciones estructurales no se observaron en las muestras después de ser impregnadas con el precursor metálico.

La diferencia de las características físicas y estructurales de los PILC puede ofrecer una variedad de aplicaciones comerciales en los procesos catalíticos debido a la forma de sus poros. Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a 77 K de la arcilla de partida y la arcilla pilareada se muestra en la Figura 45. La arcilla de partida y la arcilla pilareada usadas, contienen una baja microporosidad. Después del proceso de pilareado se observa que la isoterma de adsorción es del tipo IV, por lo general observada para los sólidos que contienen microporos y mesoporos de acuerdo a la clasificación Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) [11]. Esta observación es posible atribuirla a la formación de mesoporos en la estructura.

Las propiedades texturales de los catalizadores se muestran en la Tabla 15. Como era de esperarse, la intercalación con el polication Al_{13} -Keggin origina un incremento en la superficie específica, volumen total de poro y volumen de microporo, con respecto, a la arcilla de partida. Estos valores concuerdan con el comportamiento observado en los patrones de DRX para el soporte Al-PILC.

El efecto de la incorporación de partículas de Pd fue estudiado por las alteraciones en la isoterma de adsorción de N_2 como se muestra en la Figura 45. La Figura 45, revela claramente que la adición de Pd mejora la estabilidad estructural de las arcillas pilareadas.

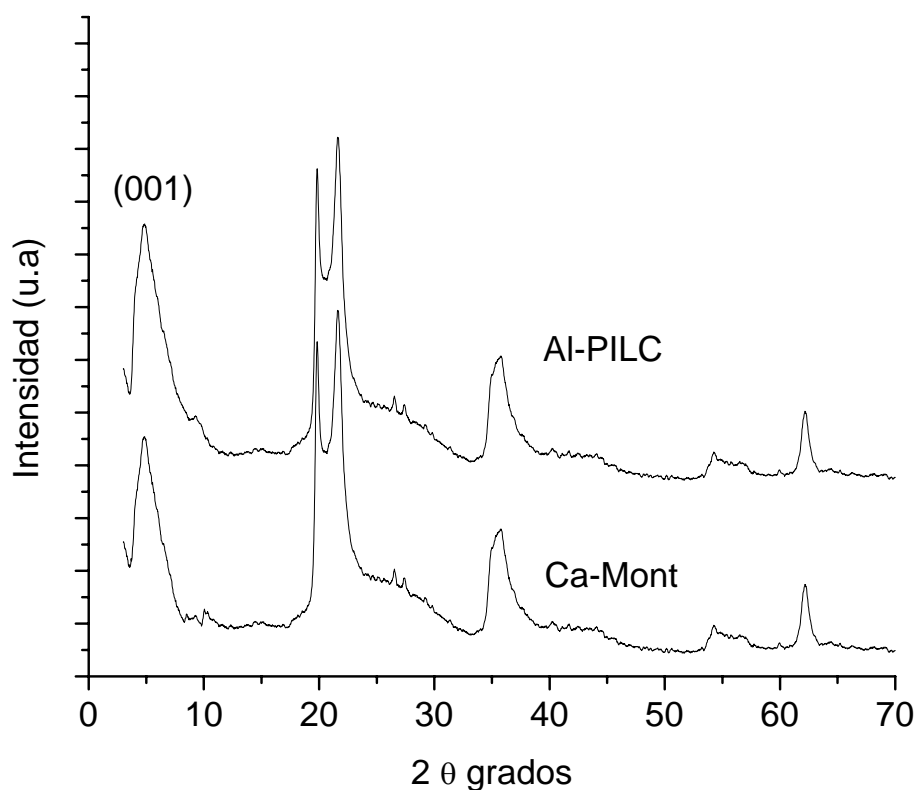


Figura 44. Patrones de DRX para los sólidos Al-PILC y Ca-Mont.

Las micrografías obtenidas por TEM de los catalizadores 1%Pd/Ca-Mont y 1%Pd/Al-PILC muestran una estrecha distribución de tamaño de partícula metálica en el rango de 2-6 nm, observándose para los dos catalizadores, partículas en forma de aglomerados. La observación de formas no esféricas para las partículas de paladio, sugiere que la morfología de las partículas es extremadamente influenciada por la presencia de la estructura laminar de la arcilla. Adicionalmente, la posibilidad que las partículas de Pd puedan ser más estables, comparada con una morfología esférica, es una consecuencia de las interacciones con la superficie de la arcilla que no pueden ser descartadas. Los valores del tamaño de partícula metálica obtenidos por quimisorción de H₂ y CO para los catalizadores de Pd soportado se muestran en la Tabla 16. Las diferencias observadas entre las relaciones H/Pd y

CO/Pd pueden ser explicadas, por la dificultad de determinar con precisión la estequiometría de adsorción del CO sobre las partículas de Pd (lineal ó punteado).

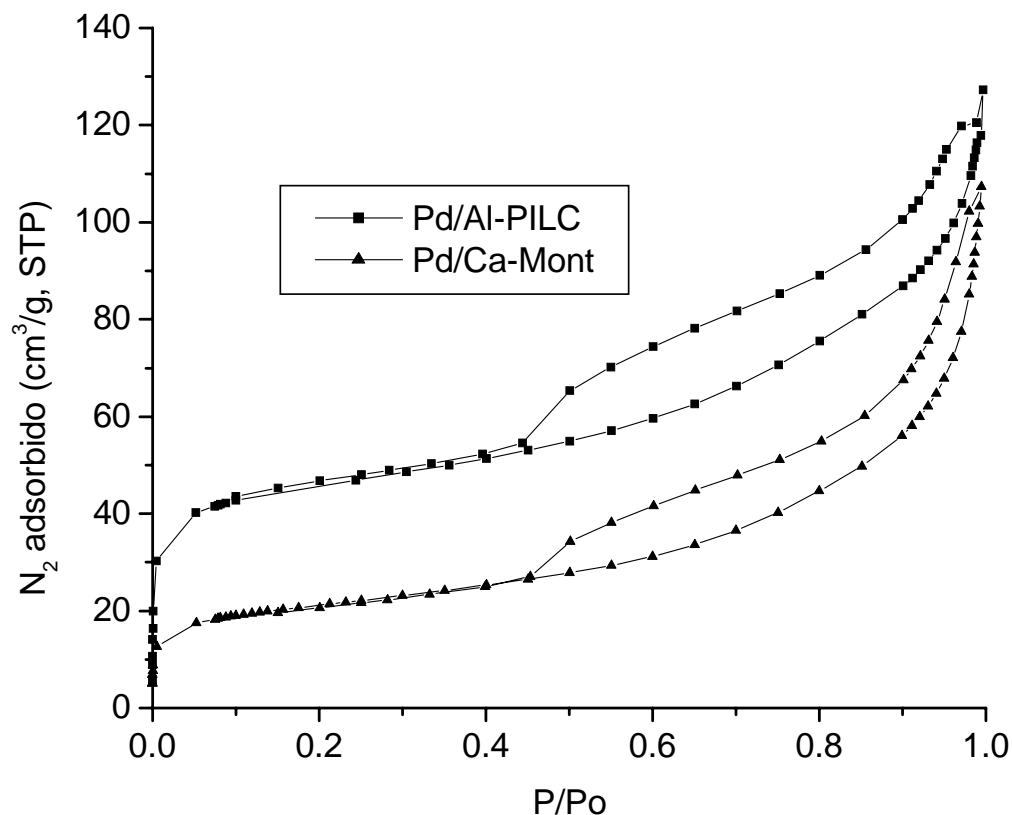


Figura 45. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ para los catalizadores 1%Pd/Ca-Mont y 1%Pd/Al-PILC.

Los tamaños de partícula metálica obtenidos por quimisorción de H₂ revelan para ambos catalizadores diferencias muy pequeñas. Los datos de quimisorción de H₂ para el catalizador de Lindlar muestran una disminución en la capacidad de quimisorber H₂, comparado con los otros catalizadores de Pd soportado estudiados, lo que indica una extensión superficial de Pd bastante baja. Este comportamiento puede deberse al envenenamiento con Pb de dicho catalizador, el cual destruye ensembles de Pd, disminuyendo la capacidad de quimisorción de H₂. Este mismo comportamiento se observó para los catalizadores

0.5%Pb-1%Pd/MCM-41, 0.5%Pb-1%Pd/MCM-41Si y 0.5%Pb-1%Pd/SiO₂ en la hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos [184].

Tabla 16. Contenido metálico, relaciones H/Pd y CO/Pd y tamaño de partícula metálica obtenidos por quimisorción y TEM para los catalizadores de Pd soportado.

Catalizador	Pd (%)	H/Pd	CO/Pd	d _{H2} (nm)	d _{CO} (nm)	d _{TEM} (nm)
<i>1%Pd/Ca-Mont</i>	0.97*	0.30	0.12	3.4	8.4	4.0
<i>1%Pd/Al-PILC</i>	0.98*	0.48	0.21	2.0	3.7	2.7
<i>Lindlar (5%Pd/CaCO₃)</i>	5	0.02	0.01	--	--	--

* Determinado por adsorción molecular

La hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos ha sido estudiada sobre varios catalizadores de Pd soportado [58-59,163,185]. Para catalizadores de Pd/carbón se ha logrado mantener la selectividad al alqueno en un 85 % para altos niveles de conversión en la hidrogenación del fenil acetileno [40]. Catalizadores basados en PdZr y PdCuZr preparados desde precursores amorfos, han sido utilizados en la hidrogenación de pentinos ramificados, reportando selectividades al alqueno de un 98 % [186]. Estos mismos autores observaron una tendencia lineal de los niveles de conversión con respecto al tiempo de reacción, concluyendo que la reacción es de orden cero con respecto a la concentración del alquino [186]. Michalska y colaboradores [175] estudiaron la hidrogenación estereoselectiva del 1-fenilpropino y 1-fenil-1-butino sobre catalizadores de Pd soportados en poliamidas heterocíclicas, reportando selectividades al alqueno cis del orden de 77 y 80 %, respectivamente.

La hidrogenación estereoselectiva de 1-fenil-1-pentino, 1-fenil-1-butino y 1-fenilpropino, fueron realizadas a temperatura ambiente y 1 atm de presión de H₂ (ver sección 2.3.1). Se utilizaron tres diferentes relaciones molares reactante:Pd (R:P). Al igual que el sistema 1%Pd/MCM-41 y 1%Pd/SiO₂ (ver sección 3.3.1) y no se observó desactivación de los catalizadores. Con el objetivo de comprobar la

ausencia de problemas de difusión, se estudió el comportamiento de la variación de los niveles de conversión en función de la masa de catalizador (Figura 46).

La tendencia de la conversión es lineal en función de la masa del catalizador, lo que confirma que con un tamaño de grano de 200 μm y una agitación de 1400 rpm, se encuentran ausentes los problemas difusionales en el sistema. Por otra parte, la evolución de la cantidad de moléculas de alquino convertidas por átomos de Pd superficiales (TON) con el tiempo para la hidrogenación estereoselectiva de 1-fenilpropino se muestra en la Figura 47. Los valores de TON, muestran al comienzo de la reacción valores muy parecidos para ambos catalizadores, después que transcurre el tiempo se observa una marcada diferencia en la actividad del catalizador 1%Pd/Al-PILC con respecto al catalizador 1%Pd/Ca-Mont. Este comportamiento puede ser explicado debido al proceso de pilareado que causa un incremento en el área específica, volumen total de poro y volumen de microporo, con respecto al soporte Ca-Mont, favoreciendo el desplazamiento de reactantes y productos a través de la estructura laminar del soporte. Esta tendencia fue observada para todas las reacciones y catalizadores de Pd soportado estudiados. Sin embargo, para la reacción mencionada anteriormente sobre el catalizador 1%Pd/Ca-Mont, la actividad fue menor frente al catalizador 1%Pd/Al-PILC, lo cual es consistente con los valores de las relaciones H/Pd obtenidas por quimisorción de H_2 (Tabla 16). Las diferencias observadas en las relaciones H/Pd, indica una disminución en el número de sitios activos para el catalizador 1%Pd/Ca-Mont, lo cual está relacionado con la presencia de partículas más grandes con respecto al catalizador 1%Pd/Al-PILC (observadas por TEM, Tabla 16) y puede explicarse por la creación de sitios más fuertes de anclaje del tipo Al-OH.

La Figura 48 muestra los niveles de TON con respecto al tiempo a diferentes relaciones molares R:P en la hidrogenación estereoselectiva de 1-fenil-1-butino para el catalizador más representativo (1%Pd/Al-PILC). La actividad, a altas relaciones R:P es aproximadamente 2 veces menor que los valores obtenidos para los catalizadores de Pd soportado a R:P menores.

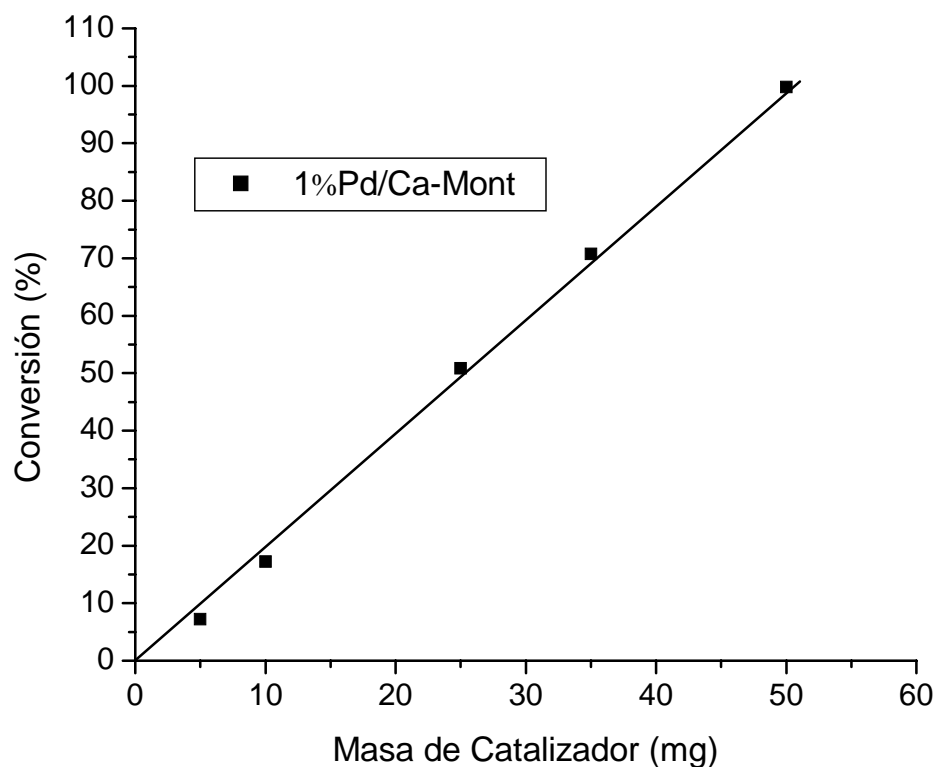


Figura 46. Evolución de la conversión en función de la masa del catalizador para la hidrogenación de 1-fenil-1-butino, Catalizador: 1%Pd/Ca-Mont, R:P = 5000, Solvente = THF, Tamaño de grano = 200 μm , Velocidad de agitación = 1400 rpm, Volumen total = 15 ml, Tempertura = ambiente, Presión = 1 atm.

Este comportamiento, puede ser atribuido a la competencia que existe por los sitios activos entre las moléculas de fenil alquil acetilenos y las moléculas de hidrógeno. La actividad catalítica en la hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos fue mayor cuando se utilizó una relación R:P = 3500. Este comportamiento se observó para todas las reacciones y catalizadores estudiados. Mastalir y colaboradores [58], estudiaron el efecto de la relación molar alquino: Pd (S:C) sobre catalizadores de Pd intercalados en montmorillonita en la hidrogenación estereoselectiva de 1-fenil-1-pentino, observando que al aumentar los valores de la relación S:C, los niveles de conversión decrecen drásticamente para los catalizadores estudiados, siendo más pronunciada en el catalizador que

posee una dispersión menor, y por tanto con tamaños de partículas más grandes. Por lo general, un incremento en la relación S:C no tiene efectos significativos en la distribución de los productos, siempre predominando el isómero cis.

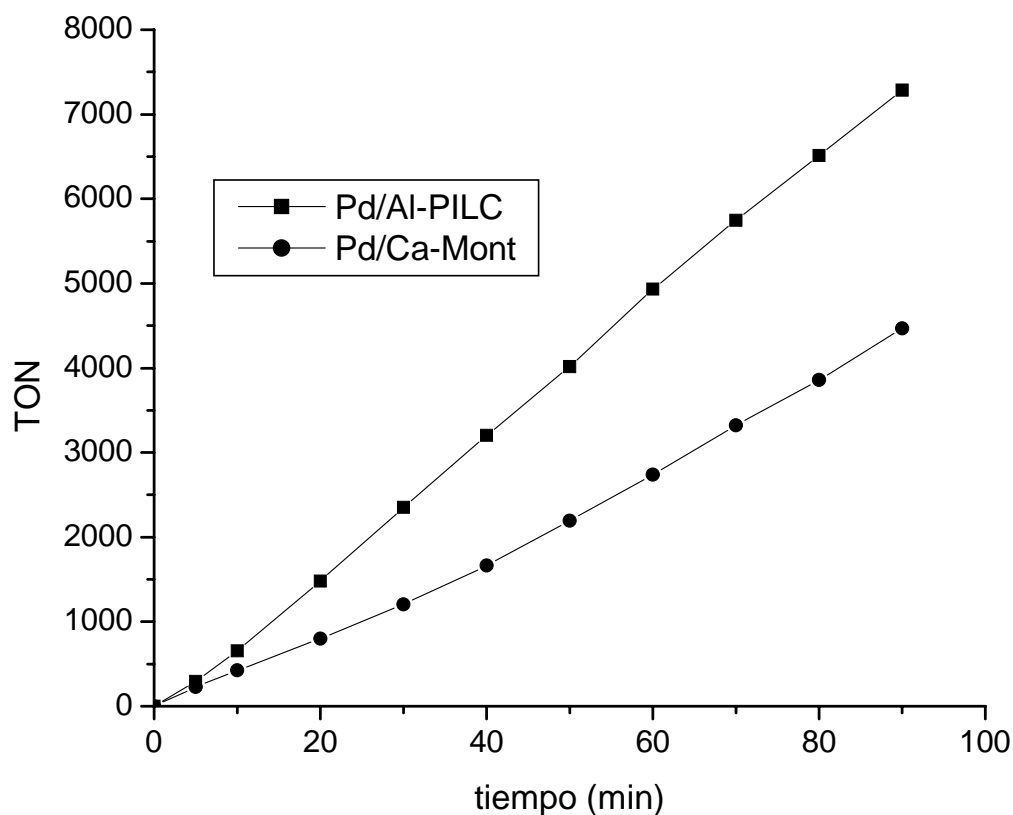


Figura 47. Evolución del TON con el tiempo para los catalizadores de Pd soportado en la hidrogenación estereoselectiva del 1-fenilpropino, R:P = 3500, Temperatura = 25 °C, Presión = 1 atm, Masa de catalizador = 25 mg.

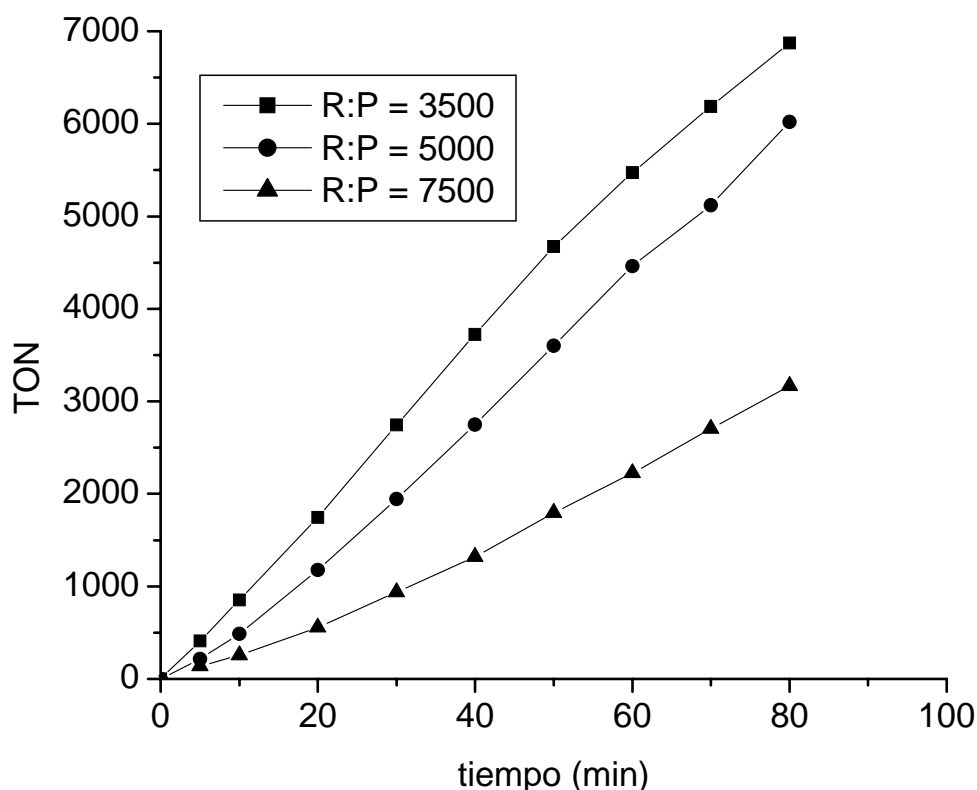


Figura 48. Evolución del TON con el tiempo a diferentes R:P para el catalizador 1%Pd/Al-PILC en la hidrogenación estereoselectiva del 1-fenil-1-butino, Temperatura = 25 °C, Presión = 1 atm, Masa de catalizador = 25 mg.

Vale la pena mencionar que los valores de R:P usados en nuestros experimentos fueron sustancialmente más altos que los empleados para las hidrogenaciones de diferentes alquinos en catalizadores de Pd intercalado en montmorillonite preparados por diferentes métodos [51,187-188]. En cambio al compararlos con los utilizados por Mastalir y colaboradores [58] se encuentran en el mismo rango, lo que nos confirma la excepcional actividad obtenida en los catalizadores de Pd soportado en Al-PILC.

La Tabla 17, muestra que la intercalación de aluminio en la montmorillonita tiene un efecto significativo en los valores de TOF, es posible observar que la actividad por sitio (TOF) en el catalizador de Pd soportado en montmorillonite es 3

veces menor que la obtenida para el catalizador de Pd soportado en Al-PILC. Este comportamiento puede deberse a que durante el proceso de pilareado se aumenta la mesoporosidad y área específica del soporte logrando una mejor dispersión del Pd y por tanto un aumento en la actividad. Este proceso conlleva a la creación de sitios de anclaje, como se indicó previamente. Si se comparan los resultados obtenidos con los valores reportados para las hidrogenaciones estereoselectivas de fenil alquil acetilenos sobre catalizadores de Pd soportado en sólidos mesoestructurados [184], para una relación R:P = 5000, los niveles de actividad por sitio para el catalizador 1%Pd/MCM-41 es mucho mayor que el catalizador 1%Pd/Al-PILC. Este comportamiento probablemente se deba a un rango más amplio de mesoporosidad en el catalizador 1%Pd/MCM-41, a pesar de tener una mejor dispersión de Pd el catalizador 1%Pd/Al-PILC (ver Tabla 6 y 16). Con esta afirmación se comprueban las ventajas que proporcionan los sólidos mesoestructurados ya que además de poseer una alta mesoporosidad, el arreglo hexagonal ordenado de sus poros proporcionan un acceso más expedito hacia los sitios activos, obteniendo una mejora en la actividad. Hay que tener en cuenta que esto va a depender del tamaño molecular y de la reacción que se quiera realizar.

Tabla 17. Constantes de velocidad inicial, TOF y selectividad a productos para la hidrogenación estereoselectiva de 1-fenilpropino sobre diferentes catalizadores de Pd soportado a R:P = 3500.

Catalizador	TOF (s⁻¹)^a	k/10⁻³ (mol*min/g)	S_{cis} (%)	S_{trans} (%)	S_{cis}/(S_{cis} + S_{trans})
<i>1%Pd/Ca-Mont</i>	0.14	4	78	3	0.96
<i>1%Pd/Al-PILC</i>	0.37	13	90	3	0.97
<i>Lindlar^b</i>	0.07	0.1	96	2	0.98

^a 20 % de conversión, ^b R:P = 250, T = ambiente, P_{H2} = 1 atm.

Choudary y colaboradores [51], estudiaron la hidrogenación de acetilenos sobre catalizadores de Pd soportado en materiales mesoporosos mostrando una actividad superior al catalizador Pd/MCM-41 con respecto a Pd/Si-K10, Pd/Y-

zeolite y complejos anclados en arcillas [189-190], principalmente en hidrogenaciones de alquenos y alquinos bajo las mismas condiciones de reacción.

La actividad y selectividad de los catalizadores de Pd soportado fueron comparadas con los valores mostrados por el catalizador Lindlar, el catalizador comercial más eficiente en la hidrogenación estereoselectiva de alquinos [191]. Los resultados se muestran en la Tabla 17. Es posible observar que la actividad por sitio y la constante de velocidad es mayor en los catalizadores de Pd soportado que en el catalizador de Lindlar; esto puede deberse al envenenamiento con plomo que posee el catalizador de Lindlar con respecto a los catalizadores de Pd soportado estudiados. El plomo por lo general destruye los ensembles de Pd produciendo una disminución en la actividad. Además, para el caso del catalizador de Lindlar se utilizó una relación molar R:P = 250, ya que a relaciones molares mayores los niveles de conversión obtenidos fueron menores del 1 %. Sin embargo, la cantidad de Pd requerida para obtener el mismo funcionamiento catalítico fue menor en los catalizadores de Pd soportado (1% Pd) comparado con el contenido metálico del catalizador de Lindlar (5% Pd).

La selectividad al isómero cis comparada a un mismo nivel de conversión (Tabla 17), indica claramente que el catalizador de Lindlar es el catalizador más eficiente. Sin embargo, la selectividad al isómero cis obtenida para los catalizadores 1%Pd/Al-PILC y 1%Pd/Ca-Mont es razonablemente aceptable, predominando el catalizador soportado sobre Al-PILC. Con respecto, a la relación $S_{cis}/(S_{cis} + S_{trans})$ fue prácticamente constante para los tres catalizadores hasta 60 min de reacción, lo que confirma la existencia de una misma distribución de productos (ver Tabla 17).

Los niveles de conversión se incrementan linealmente con el tiempo, lo que indica una dependencia de orden cero con respecto a la concentración del fenil alquil acetileno. La Tabla 18 resume los resultados de la constante de velocidad (k) y turnover frequency (TOF) para los tres R:P estudiados en la hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos sobre el catalizador más representativo (1%Pd/Al-PILC).

Tabla 18. Constante de velocidad (k) y turnover frequency (TOF) en la hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos a temperatura ambiente a diferentes R:P sobre 1%Pd/Al-PILC.

R:P	k x 10³ (mol x min⁻¹ x g⁻¹)			TOF x 10³ (s⁻¹)*		
	C₉H₈	C₁₀H₁₀	C₁₁H₁₂	C₉H₈	C₁₀H₁₀	C₁₁H₁₂
<i>3500</i>	0.36	0.40	0.31	13	15	11
<i>5000</i>	0.32	0.34	0.35	11	12	12
<i>7000</i>	0.21	0.20	0.27	4	5	7

* 20 % conversión, C₉H₈ = 1-fenilpropino, C₁₀H₁₀ = 1-fenil-1-butino, C₁₁H₁₂ = 1-fenil-1-pentino.

Es notable que la constante de velocidad (k) y la actividad por sitio (TOF) son prácticamente constantes cuando cambia el fenil alquil acetileno de partida a una misma relación molar R:P. Si se analiza el comportamiento cuando se varía la razón R:P se observa algo parecido. Las diferencias encontradas en los TOF pueden ser atribuidas al error experimental. Estos resultados indican que este tipo de reacciones son insensibles a la estructura. Similares resultados han sido reportados por Carturan y colaboradores [192] en la hidrogenación de fenil acetileno, observando valores de dos ordenes de magnitud menores con respecto al TOF, comparados con los valores de la Tabla 18 para la hidrogenación de fenil alquil acetilenos. Para la difusión de hidrógeno, la agitación magnética es indispensable [193] pues, generalmente la agitación afecta la hidrogenación en fase líquida. La gran diferencia observada por Carturan y colaboradores para la actividad entre las dos reacciones estudiadas podría ser debido a una insuficiente agitación para controlar los problemas de difusión [193]. En nuestro caso, no existen problemas de difusión (ver Figura 46), ya que la agitación (1400 rpm) y tamaño de grano (200 μm) son suficientes para descartar el control difusional. Por otra parte, la insensibilidad a la estructura [194], para un considerado rango de dispersión metálica (14% ≤ D_x ≤ 62%) es inusual en la hidrogenación de alquinos. El comportamiento observado en nuestros catalizadores podría explicarse por la posible transferencia de densidad electrónica que puede ejercer el soporte pilareado a la partícula metálica, lo que ayudaría a explicar la actividad de estos catalizadores

con altas dispersiones metálicas. Es conveniente resaltar [195] que el TOF para la semi-hidrogenación de alcadienos [196-197] sobre catalizadores de Pd soportado es aproximadamente 20 veces mayor que el TOF para la semi-hidrogenación de alquinos [195-196]. Estos resultados experimentales pueden ser explicados exclusivamente por la diferencia en la longitud de enlace de las dos especies adsorbidas en el Pd.

Para la hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos sobre 1%Pd/Al-PILC, el 100 % de conversión fue obtenido a 100 min de reacción para casi todas las R:P usadas. El producto principal de hidrogenación para todos los sistemas estudiados fue el isómero cis. La Figura 49 muestra la selectividad de los productos en la hidrogenación estereoselectiva de 1-fenil-1-butino sobre el catalizador más representativo, indicando la formación predominante del isómero cis. Por lo general, es aceptado que el alqueno cis es formado por la adición de dos hidrógenos adsorbidos por debajo del eje del triple enlace [172]. La tendencia obtenida para la selectividad, revela que el producto de la sobrehidrogenación (compuesto saturado) fue formado vía hidrogenación simultánea de las moléculas del isómero cis a altas conversiones [172]. La tendencia fue similar para ambos catalizadores y durante las tres reacciones estudiadas. Por otra parte, el modo de adsorción del alquino sobre la partícula metálica es un factor preponderante en la reactividad del alquino. Los alquinos son conocidos por su afinidad a formar complejos y esta es una de las razones por la cual se obtienen altas selectividades a los productos de interés sobre catalizadores de Pd soportado. Generalmente, el alquino adsorbido previene la readsorción de los alquenos, impidiendo la adición de hidrógeno para la formación del producto saturado [198-200].

Por otra parte, la comparación de los datos de selectividad al isómero cis a distintas razones R:P en todas las reacciones estudiadas se muestran en la Tabla 19. La selectividad al alqueno cis se mantiene constante hasta 80 % de conversión en un rango de selectividad al alqueno cis entre 70-80 % y luego comienza a decaer debido a la formación del compuesto saturado, mientras que, el alqueno trans se mantiene constante.

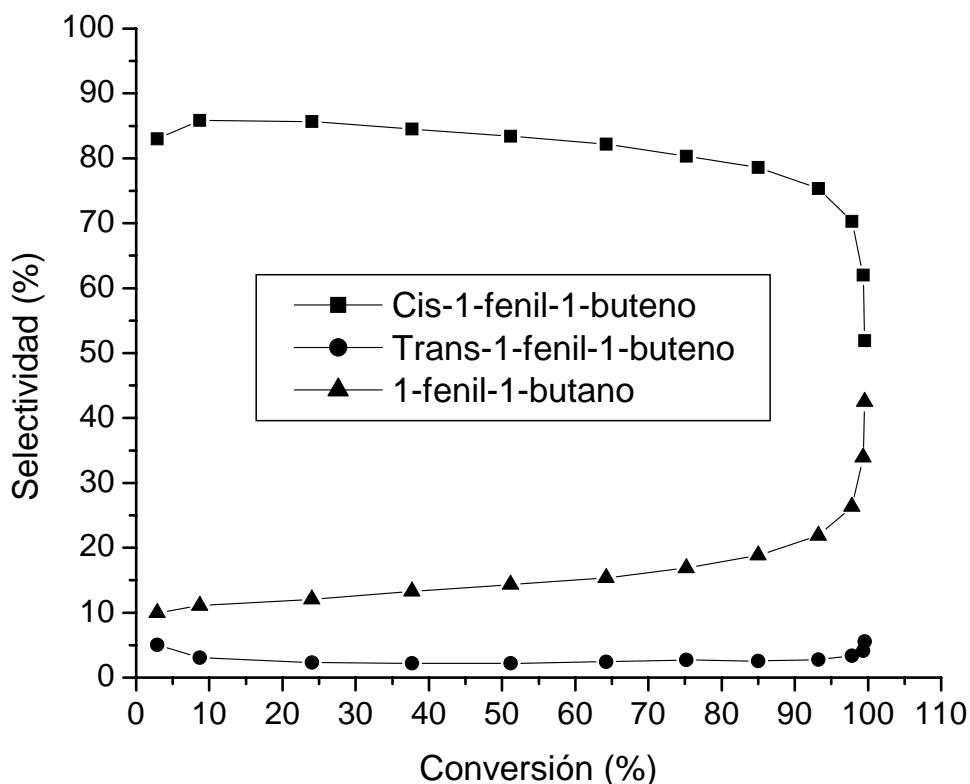


Figura 49. Selectividad a los productos de hidrogenación en la hidrogenación estereoselectiva de 1-fenil-1-butino sobre el catalizador 1%Pd/Al-PILC a temperatura ambiente, 1 atm de presión de H₂ y R:P = 3500.

Simultáneamente, con el incremento del alqueno cis se observa la formación del isómero trans y del compuesto saturado. Este comportamiento fue el mismo para todos los sistemas estudiados. Es reportado en la literatura, que la formación del isómero trans siempre es formado en la hidrogenación de alquinos internos como cualquiera de los productos iniciales de reacción ó como el resultado de la isomerización del isómero cis [175-176].

Tabla 19. Selectividad al isómero cis en la hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos a distintas relaciones R:P sobre el catalizador 1%Pd/Al-PILC.

R:P	Selectividad (%) ^a			Selectividad (%) ^b		
	C ₉ H ₈	C ₁₀ H ₁₀	C ₁₁ H ₁₂	C ₉ H ₈	C ₁₀ H ₁₀	C ₁₁ H ₁₂
3500	89	86	83	89	84	81
5000	88	88	75	90	88	73
7000	90	91	83	92	92	84

^a 10 % de conversión, ^b 50 % de conversión, C₉H₈ = 1-fenilpropino, C₁₀H₁₀ = 1-fenil-1-butino, C₁₁H₁₂ = 1-fenil-1-pentino.

De acuerdo con resultados previos para la hidrogenación de alquinos sustituidos, la hidrogenación del cis-isómero probablemente ocurra vía desorción y una subsecuente readsorción de las moléculas de alqueno [172]. Es generalmente aceptado que la formación directa del isómero trans puede ocurrir vía la adición de hidrógeno molecular hacia la molécula de alquino adsorbida [172]. La selectividad no parece estar influenciada por la relación R:P, al igual que un pequeño aumento ó disminución en la actividad de los catalizadores de Pd soportado en arcillas pilareadas. En la hidrogenación de fenil alquil acetilenos se mantienen casi constantes los valores de selectividad al alqueno cis de los catalizadores. Por tanto, los catalizadores de Pd soportado sobre arcillas pilareadas son catalizadores eficientes para las hidrogenaciones estereoselectivas de fenil alquil acetilenos en fase líquida. Además, estas reacciones sobre catalizadores de Pd soportado en arcillas pilareadas son insensibles a la estructura.

3.4 Hidrogenación competitiva estereoselectiva de fenilalquilacetilenos.

3.4.1 Sistema 1%Pd/MCM-41 y 1%Pd/SiO₂.

Se estudiaron cuatro sistemas de reacciones competitivas, 1-fenil-1-pentino/1-fenilpropino, 1-fenil-1-pentino/1-fenil-1-butino, 1-fenil-1-butino/1-fenilpropino y 1-fenil-1-pentino/1-fenil-1-butino/1-fenilpropino. Los fenil alquil acetilenos estudiados pueden ser clasificados como alquinos internos y por lo tanto,

la hidrogenación competitiva de fenil alquil acetilenos puede ser tratado de la misma manera que la hidrogenación de otros alquinos internos. La hidrogenación de los alquinos internos tiene un alto rendimiento al correspondiente alqueno cis [201]. El problema de la estereoselectividad ha sido tratado solamente en algunos trabajos en los cuales han reportado resultados sobre la hidrogenación de alquinos internos [51,175-176]. El mejor comportamiento fue observado con catalizadores de Pd-B/SiO₂ mostrando una alta selectividad la cual es mantenida después de desaparecer el alquino de partida [202].

Existen sólo unos pocos trabajos sobre las hidrogenaciones competitivas de alquinos, aunque es suficiente para nuestros propósitos comparativos. Todas las medidas se realizaron bajo un régimen cinético. Una efectiva agitación (1400 rpm) eliminó los efectos de difusión externa y el efecto de difusión interna fue eliminado por el uso de un reducido tamaño de grano (200 µm). Desde la dependencia $[A] = kt$, donde $[A]$ es la concentración de fenil alquil acetileno, k la constante de velocidad de orden cero, t el tiempo de reacción y en la ausencia de una competencia de adsorción de los fenil alquil acetilenos, los sistemas catalíticos muestran el mismo comportamiento de la ecuación estandar para cinéticas de orden cero, en concordancia con estudios recientes sobre sólidos mesoporosos [184], al igual que los resultados observados sobre arcillas pilareadas. La velocidad inicial de reacción fue evaluada y luego utilizada para el cálculo de los coeficientes relativos de adsorción. Todas las reacciones estudiadas presentaron una cinética de orden cero con respecto a la concentración de los sustratos en las mezclas de fenil alquil acetilenos. Este comportamiento se mantuvo también para altas conversiones (ver Figura 50). La Figura 50 muestra el efecto de la hidrogenación de 1-fenil-1-pentino sobre el 1-fenilpropino en los niveles de conversión sobre el tiempo para el catalizador más representativo 1%Pd/MCM-41. El comportamiento de la conversión en el tiempo para los compuestos individuales también se muestra como medio de comparación. Es posible observar que los niveles de conversión se incrementan linealmente con el tiempo para todos los sistemas, indicando una dependencia de orden cero con la concentración de la molécula de fenil alquil acetileno en mezcla ó individualmente.

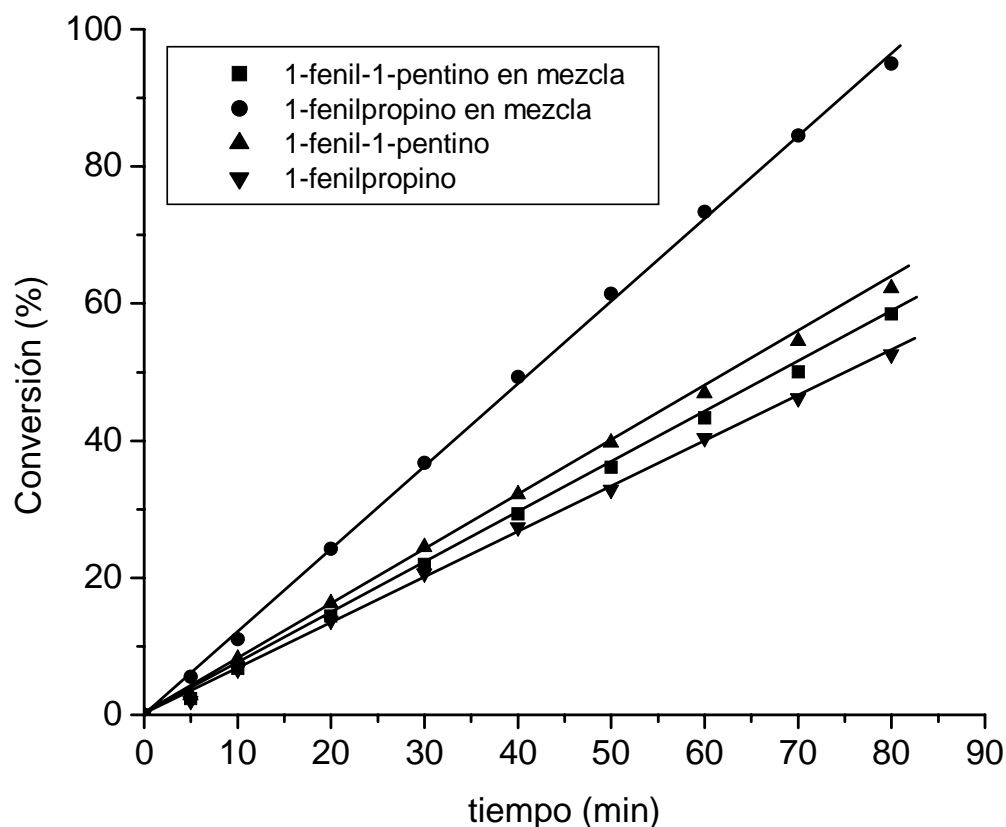


Figura 50. Evolución de los niveles de conversión con el tiempo para el sistema 1-fenil-1-pentino/1-fenil-1-propino sobre el catalizador 1%Pd/MCM-41.

Las tendencias observadas fueron similares para todos los sistemas y catalizadores estudiados. Por otra parte, es posible observar en la Figura 50 que la velocidad de reacción del 1-fenilpropino en presencia de otro fenil alquil acetileno es incrementada aproximadamente en dos ordenes de magnitud, con respecto a la velocidad de reacción observada en la hidrogenación individual. En cambio, para el 1-fenil-1-pentino las diferencias observadas cuando se encuentra en mezcla e individual son mínimas. El aumento observado para el 1-fenilpropino se detectó para los sistemas que contenían dicho fenil alquil acetileno. El incremento en la actividad puede ser debido a un aumento en la concentración de hidrógeno efectiva en la superficie y la competencia de dichos sitios por parte de los dos fenil alquil

acetilenos estudiados. La cinética de orden cero observadas para los fenil alquil acetilenos durante la hidrogenación competitiva indica que las moléculas de fenil alquil acetilenos son adsorbidos fuertemente con un alto cubrimiento superficial, en acuerdo con resultados reportados para reacciones competitivas de alquinos [203]. Hamilton y colaboradores [203], atribuyen este comportamiento solamente si la adsorción de los alquinos no es exclusivamente una adsorción al azar de dos sitios, pues necesariamente en algunos sitios son solamente adsorbidos uno de los dos alquinos presente en la mezcla, de modo que la co-adsorción remueva sitios más potenciales que los sitios de adsorción de hidrógeno. Ellos concluyen, sin embargo, que no es factible que el modo de adsorción sea el único factor en la reactividad del alquino.

Los resultados de hidrogenación de pentinos sobre catalizadores Pd/Carbón de Jackson y colaboradores [204] son consistentes con los resultados planteados anteriormente. Ellos encontraron, que en contraste con la expectativa clásica, la hidrogenación de alquinos internos es más rápida que la de un alquino terminal. Para poder interpretar esta afirmación tan inusual, ellos consideran la posibilidad de diferentes modos de adsorción para los alquinos. Para alquinos terminales existe una adsorción paralela y perpendicular, mientras que, para alquinos internos es solamente paralela. En nuestro caso, consideramos una adsorción fuerte como se esperaría para un alquino interno. Por lo general, los alquinos internos son conocidos por su gran habilidad de acomplejarse, lo cual es una de las razones por la que se obtienen altas selectividades sobre Pd. La fuerte adsorción del alquino previene la readsorción del alqueno y por lo tanto no ocurre en forma consecutiva la adición de hidrógeno [186,198,205-206].

Un comportamiento dramáticamente diferente fue observado cuando la cadena alquílica en el fenil alquil acetileno fue disminuida, la conversión de 1-fenilpropino es significativamente mayor que la observada cuando el 1-fenilpropino es hidrogenado en ausencia de 1-fenil-1-pentino [184], donde la conversión es incrementada casi en un 50 %. Un comportamiento similar fue observado en reacciones competitivas con alquinos internos y terminales [203-204]. Este aumento posiblemente sea similar al observado en catalizadores de hidrogenación

quirálicos donde se ha propuesto que un incremento en la transferencia de hidrógeno por la adición de un modificador puede resultar en un incremento significativo en la velocidad de reacción [207]. Para todos los sistemas se demostró claramente que los valores de conversión de las hidrogenaciones competitivas fueron siempre a favor de las moléculas de 1-fenilpropino, mientras que para los sistemas en el cual 1-fenilpropino se encontraba ausente las diferencias no fueron tan significativas para todos los catalizadores estudiados. Por tanto, se puede afirmar que el 1-fenilpropino es hidrogenado preferencialmente en la presencia de otro fenil alquil acetileno sobre los catalizadores de Pd soportado, debido a las velocidades obtenidas para las hidrogenaciones individuales de cada fenil alquil acetileno. El orden del 1-fenilpropino se mantiene de orden cero. Esto no significa que no haya habido un cambio en la fuerza de adsorción del 1-fenilpropino, pero se sugiere que probablemente exista un incremento en el mecanismo de transferencia de hidrógeno. Se ha reportado que el paso determinante en la velocidad de hidrogenación del alquino es usualmente la adición de hidrógeno a un intermediario previamente adsorbido [209-210]. La reacción es típicamente de primer orden con respecto al hidrógeno adsorbido débilmente, comparado con la fuerte adsorción del alquino [209-210].

Los resultados de las medidas cinéticas en el mecanismo competitivo provienen de los coeficientes relativos de adsorción para los alquinos individuales, los cuales fueron procesados usando la ecuación de Rader-Smith [208]:

$$\frac{\text{Log}\left(\frac{C_1}{C_1^0}\right)}{\text{Log}\left(\frac{C_2}{C_2^0}\right)} = \left(\frac{k_1 \times K_1}{k_2 \times K_2}\right) = S_{1,2} \quad (4)$$

esta ecuación representa la selectividad de la hidrogenación competitiva ($S_{1,2}$), relación de las constantes de velocidad (k_1/k_2), concentración instantánea (C), concentración inicial (C^0), coeficientes de adsorción (K_1/K_2) y 1, 2 representan a los alquinos en la mezcla, obtenidos desde los experimentos de las hidrogenaciones competitivas en los sistemas dobles, los cuales constituyen la base para la discusión

del efecto de la molécula en la actividad y adsorptividad de las mezclas de fenil alquil acetilenos. El gráfico $\text{Log} (C_1/C_1^0)$ vs $\text{Log} (C_2/C_2^0)$, presenta un comportamiento lineal para todos los sistemas estudiados, indicando una adsorción competitiva. Este comportamiento fue observado en otros estudios de mezclas de alquinos [186,203,205,211-212]. La Figura 51 muestra la dependencia medida de los resultados obtenidos, las cuales fueron transformadas a las coordenadas Rader-Smith desde la relación lineal $\text{Log} (C_1/C_1^0)$ vs $\text{Log} (C_2/C_2^0)$ para el sistema más representativo (1-fenilpropino/1-fenil-1-pentino) en ambos catalizadores. El gráfico indica una adsorción competitiva para los catalizadores 1%Pd/SiO₂ y 1%Pd/MCM-41. La Tabla 20 resume los resultados obtenidos de $S_{1,2}$ para todos los sistemas dobles estudiados.

Usando las velocidades de reacción k_1 y k_2 , se calcularon los coeficientes relativos de adsorción a partir de los valores de selectividad ($S_{1,2}$) (ver Tabla 20). Para la mezcla 1-fenil-1-pentino/1-fenilpropino, el valor de $K_1/K_2 = 0.56$ para el catalizador 1%Pd/MCM-41 confirma el dominio en la superficie del 1-fenilpropino. Un comportamiento similar fue observado para el catalizador 1%Pd/SiO₂. En los otros casos el efecto no fue tan significativo; de hecho, los valores de K_1/K_2 obtenidos para los otros sistemas estudiados fueron cercanos a 1. Este comportamiento puede deberse a que las diferencias existentes entre los fenil alquil acetilenos utilizados con respecto a su tamaño molecular son muy pequeños. Donde puede existir una diferencia más grande es en el sistema 1-fenil-1-pentino/1-fenilpropino.

Tabla 20. Selectividades de las hidrogenaciones competitivas y coeficientes de adsorción para los sistemas dobles.

Sustrato		K_1/K_2^a		k_1/k_2^b		$S_{1,2}^c$	
1	2	Pd/MS41	Pd/SiO ₂	Pd/MS41	Pd/SiO ₂	Pd/MS41	Pd/SiO ₂
$C_{11}H_{12}$	C_9H_8	0.56	0.58	0.80	0.90	0.45	0.53
$C_{10}H_{10}$	C_9H_8	1.00	0.91	0.75	0.92	0.75	0.84
$C_{11}H_{12}$	$C_{10}H_{10}$	0.94	0.88	0.76	0.85	0.72	0.75

^a Relación coeficientes de adsorción; ^b relación constantes de velocidad; ^c Selectividad reacciones competitivas; C_9H_8 : 1-fenilpropino; $C_{10}H_{10}$: 1-fenil-1-butino; $C_{11}H_{12}$: 1-fenil-1-pentino, MS41: soporte MCM-41.

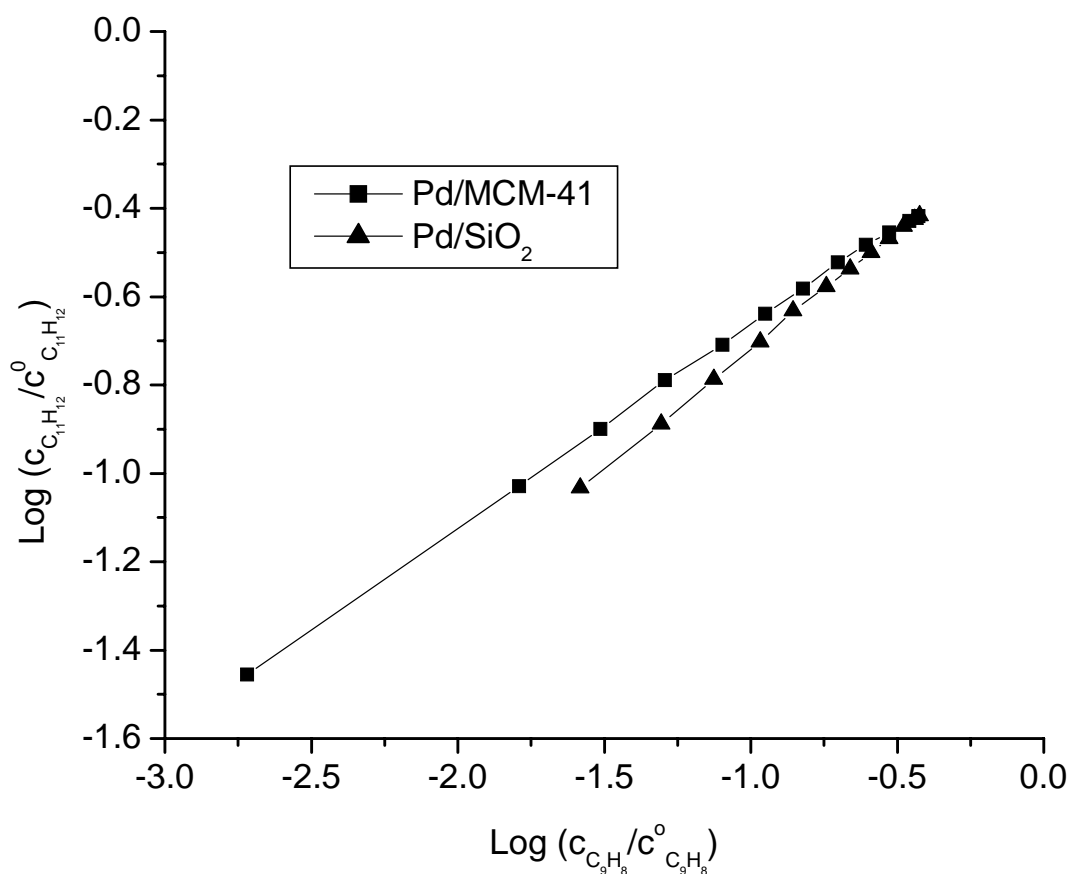


Figura 51. Dependencia de la concentración de 1-fenil-1-pentino/1-fenilpropino durante la hidrogenación competitiva. Temperatura ambiente, 1 atm de presión de H₂.

La Tabla 20 muestra claramente que los valores de selectividad ($S_{1,2}$) para la hidrogenación competitiva en los sistemas dobles es favorecido para la molécula de fenil alquil acetileno con menor longitud en la cadena alquílica; este comportamiento se cumple para los dos catalizadores estudiados. El sistema que presenta una diferencia significativa con respecto a los demás sistemas estudiados es el sistema 1-fenil-1-pentino/1-fenilpropino. Esto se cumple para ambos catalizadores de Pd soportado, las pequeñas diferencias en los valores de selectividad y coeficientes de adsorción resultan del efecto de las pequeñas diferencias en el tamaño molecular de los fenil alquil acetilenos estudiados. Por

otra parte, para ambos catalizadores los parámetros de selectividad ($S_{1,2}$) y adsorptividad (K_1/K_2), en este caso aumentan ó disminuyen en la misma dirección y muestran una tendencia similar para los todos los factores estudiados (ver Tabla 20), con relación a su influencia en las propiedades de adsorción del triple enlace dependiendo de la longitud de la cadena alquílica.

Estudios de adsorción de alquinos sobre superficies bien definidas ofrece la herramienta necesaria para explicar estos resultados. En general, estos estudios se realizan a bajas temperaturas y en ausencia de di-hidrógeno con una concentración muy alta de alquino en el sistema [213-214]. Sin embargo, pocos estudios han sido realizados con alquinos más complejos [215-217] y la información se está obteniendo con los estudios de adsorción de moléculas grandes. Recientes estudios de adsorción de alquinos pequeños [218], revelaron diferencias en la adsorción entre un alquino interno y terminal. En este estudio [218], el alquino interno (2-butino) se adsorbió con más fuerza sobre la superficie de Pd(100) que el alquino terminal (propino). Esto también se ha observado para los estudios de reacción de alquinos C-5 [219] sobre paladio, donde se encontró que la hidrogenación de alquinos internos fue favorecida sobre superficies grandes planas que sobre sitios de los bordes. Las conclusiones de Maetz y Touroude [220] sobre la hidrogenación de 1-butino mostraron lo necesario de tener esta visión, que la hidrogenación de alquinos terminales es favorecida en sitios de baja coordinación, y así como es afectada la velocidad del co-reactante, puede también afectarse la selectividad. En la Tabla 21 se muestra el efecto de la reacción competitiva en la selectividad al respectivo cis-alqueno sobre el catalizador más representativo. Generalmente, la selectividad al alqueno cis cambia por la presencia de un co-reactante. Este efecto se ha observado en sólo algunos casos y se muestra en la Tabla 21 para mezclas de alquinos internos.

El 1-fenilpropino es mucho más activo en presencia de otro co-reactante pero su selectividad al alqueno cis disminuye cuando se encuentra presente el 1-fenil-1-pentino, mientras que, en presencia del 1-fenil-1-butino la selectividad se mantiene prácticamente constante. Como todos los catalizadores presentaron altas conversiones no es sorprendente que estos aumentos sean pequeños.

Tabla 21. Efecto de las reacciones competitivas en la selectividad al alqueno cis sobre 1%Pd/MCM-41.

Sistema	Conversión (%)			Selectividad al alqueno cis (%)		
	C ₉ H ₈	C ₁₀ H ₁₀	C ₁₁ H ₁₂	C ₉ H ₈	C ₁₀ H ₁₀	C ₁₁ H ₁₂
<i>C₉H₈/C₁₁H₁₂</i>	96	---	76	84	---	87
<i>C₁₀H₁₀/C₁₁H₁₂</i>	---	55	48	---	90	90
<i>C₉H₈/C₁₀H₁₀</i>	61	51	---	92	90	---
<i>C₁₁H₁₂</i>	---	---	62	---	---	84
<i>C₁₀H₁₀</i>	---	55	---	---	87	---
<i>C₉H₈</i>	53	---	---	90	---	---

C₉H₈: 1-fenilpropino; C₁₀H₁₀: 1-fenil-1-butino; C₁₁H₁₂: 1-fenil-1-pentino

Este comportamiento puede ser racionalizado en términos de la disponibilidad de hidrógeno en la superficie y la relativa fuerza de adsorción de los fenil alquil acetilenos y los respectivos alquenos. Como se discutió anteriormente, la disponibilidad de hidrógeno en la superficie puede ser disminuida en la hidrogenación competitiva, reduciendo la probabilidad para una saturación completa. También como los alquenos son adsorbidos de forma más débil que los alquinos, la presencia de un segundo alquino reduce la disponibilidad de superficies libres para la adsorción de los alquenos y por lo tanto su respectiva hidrogenación. Los resultados mostraron que el isómero cis es el producto principal en todos los sistemas estudiados, cuando el alqueno cis ó trans pueden formarse. Se sugiere que el isómero cis, una vez formado, se desorbe y debe volver a la superficie (posiblemente a un sitio distinto) para isomerizarse. Por lo tanto, podemos sugerir que solamente una pequeña cantidad del fenil alquil acetileno es convertido y con una cantidad suficiente de alqueno compitiendo por los sitios superficiales seguido de la correspondiente isomerización.

3.5 Hidrogenación estereoselectiva de 1-fenil-1-hexino.

3.5.1 Sistemas 1%Pd/HMS, 1%Pd/MSU.

La semi-hidrogenación de fenil acetilenos ha sido investigada sobre varios catalizadores de Pd soportado [51,181,203] y en cristales de Pd intercalados en arcillas [185]. Para Pd soportado en aluminosilicato de origen volcánico, han sido reportados altos valores de TOF y selectividades alrededor de un 80 % para la formación del respectivo alqueno [43]. Pd intercalado en arcillas se utilizó en la hidrogenación de alquinos aromáticos, reportando conversiones de 69.2 y 57.6 % para los catalizadores Pd-HT1 y Pd-HT2, respectivamente [58-59]. La transformación de 1-fenil-1-hexino sobre catalizadores de Pd soportado en sólidos mesoestructurados fueron estudiados en THF, a R:P = 2500. Los resultados son mostrados en la Figura 52. En la Figura 52 se muestra que la marcada actividad inicial de 1%Pd/HMS aumenta gradualmente con el desarrollo de la hidrogenación completándose la conversión se completó a un tiempo de reacción de 60 min. Con relación a la reacción sobre 1%Pd/MSU y 1%Pd/MCM-41 bajo las mismas condiciones (Figura 52), la conversión fue sustancialmente más baja que la observada en 1%Pd/HMS, lo cual no es consistente con la diferencia en la dispersiones de Pd (0.25, 0.21 y 0.14 para 1%Pd/MSU, 1%Pd/MCM-41 y 1%Pd/HMS, respectivamente). Esto puede estar relacionado con la aparición de partículas de Pd grandes. En efecto, estas partículas principalmente consisten en cristales planos (átomos con número de coordinación alto), mientras que las partículas más pequeñas, tales como las observadas por TEM para 1%Pd/HMS presentan, en su mayoría átomos de Pd con un número de coordinación bajo (átomos del borde ó de las esquinas) que son por lo general más activos en la hidrogenación. Estos resultados concuerdan con estudios previos, donde se reporta que la hidrogenación de alquinos es una reacción sensible a la estructura en dispersiones de Pd medianamente altas [163,221]. Por otra parte, es posible observar en la Tabla 22 que la velocidad de reacción para el catalizador

1%Pd/HMS fue considerablemente más alta con respecto a los otros catalizadores para una R:P = 2500.

Al disminuir R:P hasta 1250 los valores disminuyen considerablemente, lo que confirma que, a pesar de la marcada diferencia en los R:P, la velocidad inicial de 1%Pd/HMS sobrepasa a los catalizadores 1%Pd/MSU y 1%Pd/MCM-41 para R:P = 2500, mientras que a valores menores se mantiene constante para los tres catalizadores.

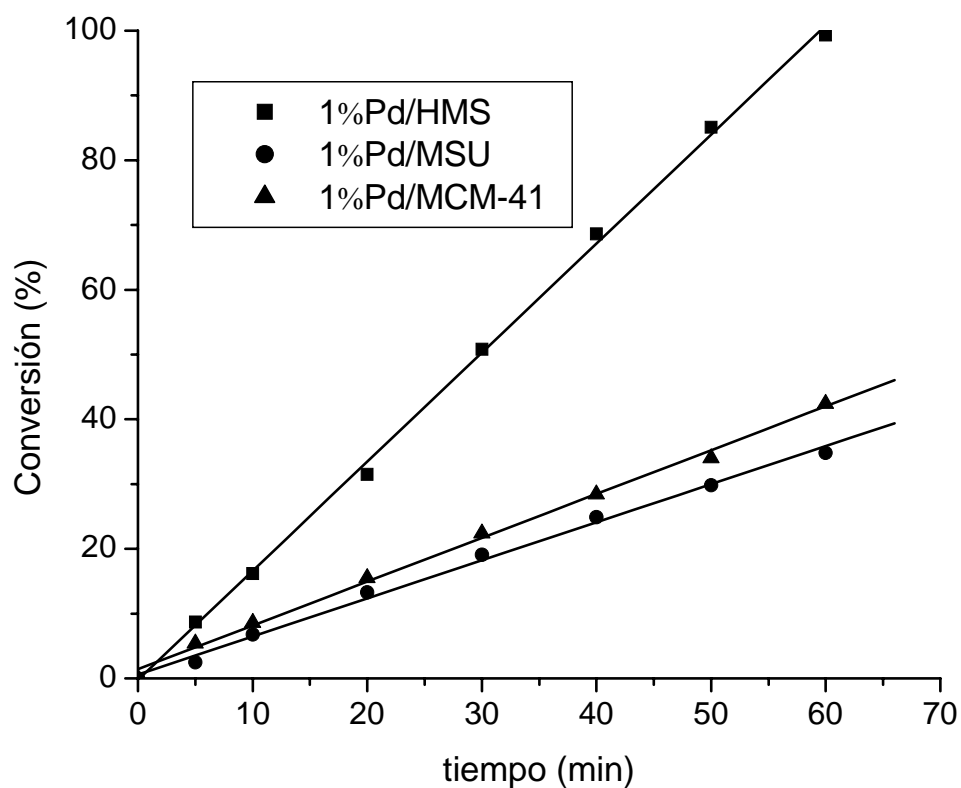


Figura 52. Niveles de conversión para la transformación del 1-fenil-1-hexino sobre diferentes catalizadores de Pd soportado: T = ambiente, p = 1 atm, R:P = 2500.

Esta diferencia de actividad es también reflejada en los valores de TOF (ver Tabla 22). Se observa que un aumento de la dispersión de Pd produce principalmente un cambio en la actividad tal como es el caso del catalizador 1%Pd/HMS, por lo tanto, se puede decir que es el catalizador más eficiente con

respecto a su actividad. La diferencia en actividad puede deberse también al tipo de estructura “*wormhole*” presente en la sílica HMS ya que en este tipo de canales entrecruzados, con un tamaño de poro alrededor de 3 nm, al igual que en MCM-41, se puede lograr un aumento en la actividad catalítica. El acceso a los sitios activos puede ser más expedito (estructuras “*wormhole*”).

Tabla 22. Constante de velocidad específica (k) y turnover frequency (TOF) en la hidrogenación de 1-fenil-1-hexino sobre catalizadores de Pd soportados.

Catalizador	k (mol x min ⁻¹ x g ⁻¹)		TOF x 10 ³ (s ⁻¹) ^a	
	R:P 1250	R:P 2500	R:P 1250	R:P 2500
1%Pd/HMS	0.09	0.42	16	60
1%Pd/MSU	0.08	0.15	7	11
1%Pd/MCM-41	0.06	0.16	4	6

^a tiempo de reacción 30 min.

Para el caso del catalizador de Pd soportado en MSU, la actividad presentada por este catalizador, fue muy parecida a la obtenida con el catalizador soportado en MCM-41, a pesar de tener un tamaño de poro de 5 nm. La diferencia que hay puede deberse a que en el catalizador 1%Pd/MCM-41 existe la posibilidad de un acceso limitado por parte del 1-fenil-1-hexino hacia los sitios activos; en cambio en el catalizador 1%Pd/MSU esto no ocurre debido al gran tamaño de sus poros, lo que se ve reflejado en los valores de TOF (ver Tabla 22). El efecto del tamaño molecular en este tipo de sólidos puede ser excluido, debido a la presencia de partículas de Pd en la parte externa de los canales, por lo tanto, se sugiere que la aparente dependencia del tamaño del sustrato se presenta desde los requerimientos espaciales para la quimisorción del reactante en los sitios superficiales externos y que se encuentran restringidos dentro de los canales ordenados. Por consiguiente, no puede realizarse entre los reactantes ninguna discriminación catalítica en base a su tamaño y su forma. En general queda demostrado que la diferencia catalítica observada para el catalizador 1%Pd/HMS se debe a la disminución del tamaño de partícula observado por TEM.

Por otro lado, la Figura 53 muestra el comportamiento de la velocidad de reacción para los catalizadores 1%Pd/HMS y 1%Pd/MSU cuando se cambia el solvente. Para el catalizador 1%Pd/HMS no existe una diferencia considerable al utilizar THF y etanol como solventes, en cambio, sobre el catalizador 1%Pd/MSU se observa un aumento significativo en la velocidad inicial y conversión. La pregunta es si el cambio en la actividad catalítica de 1%Pd/MSU se relaciona con la variación de la solubilidad de H₂ acerca de la dispersión antes discutida. Los datos tomados desde la literatura, revelan que la concentración de H₂ en THF y tolueno son muy parecidas (1.7 mmol/g_{cat}) y un poco más alta que en etanol (1.3 mmol/g_{cat}) [222-223], lo que no está de acuerdo con los resultados obtenidos, indicando una mejor actividad del catalizador 1%Pd/MSU en etanol. Por consiguiente, no existe una correlación sistemática entre la concentración de H₂ y el comportamiento catalítico del catalizador 1%Pd/MSU, en contraste con el catalizador 1%Pd/HMS, donde existe una pequeña correlación entre la concentración de H₂ y su comportamiento catalítico. Este comportamiento, es consistente con trabajos anteriores de hidrogenaciones en fase líquida de ciclohexeno, donde la actividad de catalizadores de Pd y Rh soportados varía considerablemente con la concentración de H₂, pero no se ha encontrado ningún efecto para las partículas de Pd [224].

Boudart sugirió que la ausencia del efecto del solvente, basado en la concentración de H₂, debido a una característica intrínseca del Pd, es atribuido a la forma de adsorción del H₂ siendo cuasi-equilibrado en el sistema de reacción [222,225]. Bajo estas condiciones, el cubrimiento de la superficie de hidrógeno es independiente la concentración de H₂ en la fase líquida [222]. La Tabla 23 resume los resultados obtenidos para el efecto del solvente sobre la constante de velocidad y TOF a distintos R:P para los catalizadores 1%Pd/HMS y 1%Pd/MSU. Se puede observar, para ambos catalizadores, que hay un cambio significativo en el TOF y la constante de velocidad, el cual se hace más pronunciado en el catalizador 1%Pd/MSU, mientras que para el catalizador 1%Pd/HMS es casi constante a R:P = 2500, pero a valores menores de R:P el cambio es más drástico para ambos catalizadores.

Para ambos solventes, THF y EtOH, las velocidades de reacción y TOF para el catalizador 1%Pd/HMS fueron siempre mayores que para el catalizador 1%Pd/MSU, lo cual confirma que el incremento en el diámetro de las partículas de Pd decrece la actividad catalítica. Por otra parte, el pronunciado efecto del solvente es sugerido por las diferencias en las velocidades iniciales de reacción determinadas en THF y EtOH, lo que indica que la interacción de las moléculas de solvente con la estructura del soporte es mucho más importante en etanol que en THF.

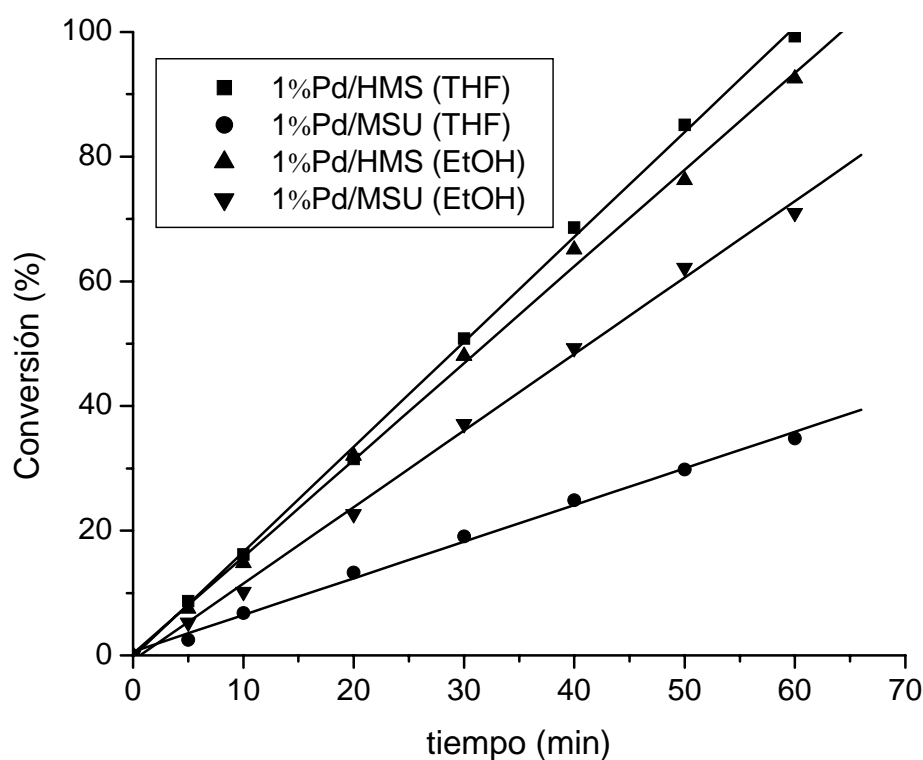


Figura 53. Efecto del solvente en la hidrogenación estereoselectiva de 1-fenil-1-hexino para los catalizadores 1%Pd/HMS y 1%Pd/HMS.

Para los catalizadores estudiados, las estereoselectividades de formación del *cis*-1-fenil-1-hexeno en diferentes solventes fueron muy parecidas y no fueron afectadas significativamente por el medio de dispersión.

Tabla 23. Efecto del solvente en la constante de velocidad y TOF a diferentes relaciones R:P para los catalizadores 1%Pd/HMS y 1%Pd/MSU.

Catalizador	k (mol x min ⁻¹ x g ⁻¹)				TOF x 10 ⁻³ (s ⁻¹)			
	R:P = 1250		R:P = 2500		R:P = 1250		R:P = 2500	
	EtOH	THF	EtOH	THF	EtOH	THF	EtOH	THF
1%Pd/HMS	0.31	0.09	0.39	0.42	46	16	70	60
1%Pd/MSU	0.23	0.08	0.30	0.15	17	7	22	11

Las estereoselectividades obtenidas para la formación del *cis*-1-fenil-1-hexeno se encuentran en el mismo orden de magnitud que las reportadas para la semi-hidrogenación de otros fenil alquil acetilenos en catalizadores de Pd soportado [184]. Así, se concluye que el catalizador 1%Pd/HMS fue el catalizador más eficiente en la semi-hidrogenación de 1-fenil-1-hexino. En términos de la producción estereoselectiva de *cis*-1-fenil-1-hexeno sobre catalizadores de Pd soportado, la formación de β -hidruros no es favorecida, puesto que puede proveer de hidrógeno a las especies semi-hidrogenadas para obtener la especie completamente saturada. En este trabajo, las altas estereoselectividades obtenidas en los catalizadores de Pd soportado en sólidos mesoestructurados son atribuidas al efecto del soporte mesoestructurado y a la relativamente alta dispersión de Pd ó al pequeño tamaño de partícula observado por TEM, lo cual logra que la formación de β -hidruros sea mínima [182-183].

La Figura 54, muestra la estereoselectividad observada para el catalizador más representativo (1%Pd/HMS) en la hidrogenación de 1-fenil-1-hexino. Se observa en la Figura 54 que la formación del *trans*-1-fenil-1-hexeno es casi constante en todo el proceso de hidrogenación. La formación del producto saturado es a expensas de la sobrehidrogenación del *cis*-1-fenil-1-hexeno y no del *trans*-1-fenil-1-hexeno. Se ha reportado en la literatura, que la formación del isómero *trans* en la hidrogenación de alquinos siempre resulta como producto inicial ó como resultado de la isomerización del isómero *cis* [172-173]. Es generalmente aceptado que la formación directa del isómero *trans* puede ocurrir por la adición de hidrógeno a la molécula de fenil alquil acetileno adsorbida [175]. La Tabla 24

resume la estereoselectividad obtenida para la hidrogenación de 1-fenil-1-hexino para los catalizadores de Pd soportado. De la Tabla 24 se encuentra que la selectividad para el *cis*-1-fenil-1-hexeno se encuentra en un rango de 79-87 % para niveles de conversión de 10 y 50 % para una relación R:P = 2500. La selectividad al isómero *cis* no presentó un cambio significativo para los diferentes solventes estudiados en el medio de reacción, este mismo comportamiento se observó a diferentes R:P.

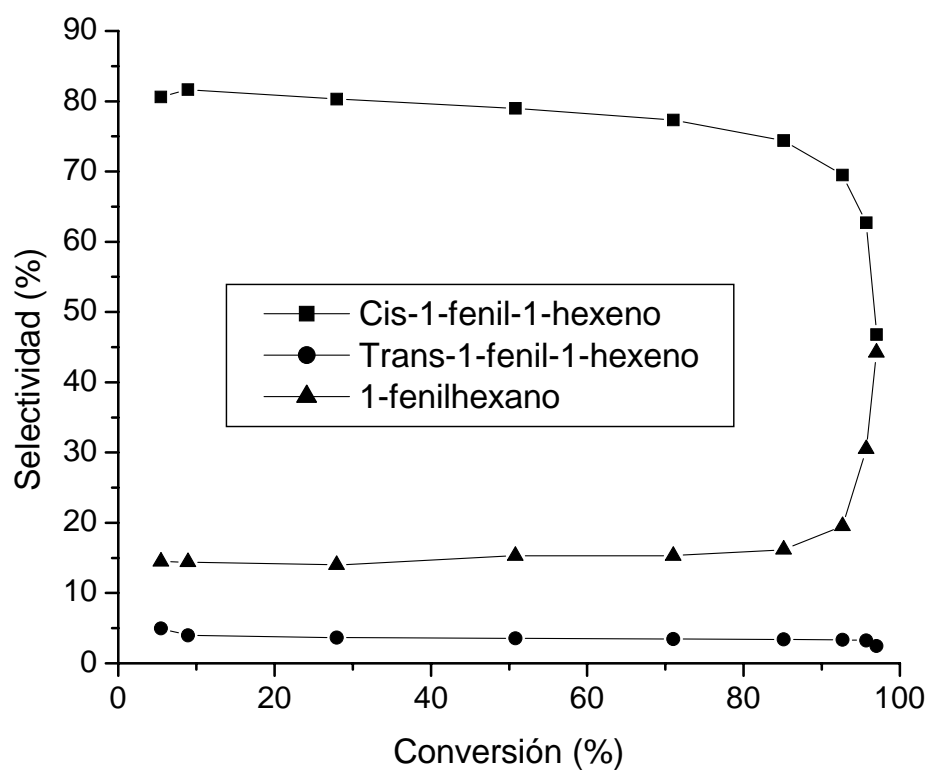


Figura 54. Productos de selectividad para la hidrogenación de 1-fenil-1-hexino sobre 1%Pd/HMS como función de la conversión. Solvente = THF, R:P = 2500, p = 1 atm, T = ambiente.

Tabla 24. Efecto del solvente en la selectividad al *cis*-1-fenil-1-hexeno a diferentes R:P para los catalizadores de Pd soportado.

Catalizador	Selectividad al isómero <i>cis</i> 10 % de conversión				Selectividad al isómero <i>cis</i> 50 % de conversión			
	<i>R:P</i> = 1250		<i>R:P</i> = 2500		<i>R:P</i> = 1250		<i>R:P</i> = 2500	
	<i>EtOH</i>	<i>THF</i>	<i>EtOH</i>	<i>THF</i>	<i>EtOH</i>	<i>THF</i>	<i>EtOH</i>	<i>THF</i>
<i>1%Pd/HMS</i>	83	83	87	82	79	84	84	79
<i>1%Pd/MSU</i>	87	80	81	79	80	80	79	79
<i>1%Pd/MCM-41</i>	--	--	--	81	--	--	--	83

3.4 Hidrogenación enantioselectiva de α -cetoesteres y dicetonas.

3.4.1 Hidrogenación de piruvato de etilo sobre *1%Pt/MCM-41* y *1%Pt/SiO₂*.

El desarrollo de nuevos fármacos y agroquímicos quirales han hecho de la síntesis asimétrica y en especial de las hidrogenaciones enantioselectivas un área de investigación de gran interés [61]. El modelo de reacción más estudiado ha sido la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo, en la cual se obtienen excelentes enantioselectividades (ee del 98 %) utilizando como modificadores quirales, alcaloides tipo cincona (principalmente cinconidina) y catalizadores de Pt soportados [129].

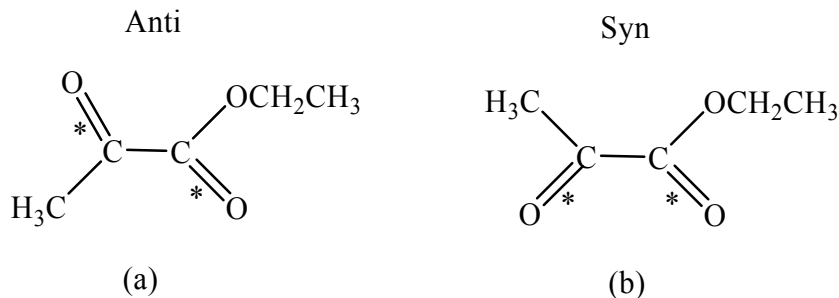
En este trabajo se estudió la hidrogenación enantioselectiva en fase líquida del piruvato de etilo a temperatura ambiente y 50 bar de presión de H₂ sobre catalizadores de Pt soportado en MCM-41 y sílice comercial. En esta serie de experimentos se estudió la influencia de la interacción de los componentes de la reacción (sustrato, modificador) en el comportamiento catalítico de los sistemas *1%Pt/MCM-41* y *1%Pt/SiO₂*. Como comparación se usó un catalizador comercial E4759 proporcionado por Engelhard Corp. *5%Pt/Al₂O₃* ($S_{\text{BET}} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$, H/Pt =

0.22). Este tipo de catalizadores han sido extensamente estudiado en diversas hidrogenaciones enantioselectivas [80-86].

La Figura 55 muestra las curvas cinéticas obtenidas en los ensayos efectuados después del pre-mezclado de la CD (todos los componentes son introducidos en el reactor antes de la adición de H₂) [226]. Las constantes de velocidad de primer orden (ver Tabla 25) de la reacción de hidrogenación fueron calculadas como se describe en trabajos reportados anteriormente sobre hidrogenaciones de piruvato de etilo [80,82]. La Figura 55 muestra que el catalizador 1%Pt/MCM-41 es el más activo y que en los primeros minutos de reacción la velocidad inicial sigue una cinética de primer orden para los tres catalizadores estudiados. Sin embargo, a partir de los nueve minutos de reacción se observa un drástico cambio en la pendiente indicando un aparente cambio del orden de la reacción a altas conversiones. Algunas interpretaciones podrían explicar este comportamiento:

(i) La fuerte adsorción del piruvato de etilo sobre las partículas metálicas en los primeros minutos de reacción disminuye la posibilidad de adsorción del hidrógeno debido a una competencia por los sitios de platino, provocando la aceleración de la velocidad de reacción, debido a la remoción de las especies de piruvato de etilo adsorbidas, siendo accesibles los sitios metálicos a las moléculas de hidrógeno. Este aumento de la velocidad se observó en los catalizadores 1%Pt/MCM-41 y 1%Pt/SiO₂. Wells y colaboradores [117] estudiaron las formas de adsorción de este tipo de esteres, indicando que la adsorción de estos reactivos fue fuerte y extenso debido a que la molécula de piruvato de metilo ocupa un área superficial de 0.4 nm².

Debe esperarse que la interacción de los dos centros insaturados del piruvato de etilo con la superficie de platino ocurra por una adsorción planar. Estos pueden exhibir una configuración anti de los grupos carbonilos cercana al enlace C₂-C₃, como se muestra en el Esquema 1(a) ó configuración syn como se muestra en el Esquema 1(b).



Esquema 1

En fase líquida, antes de la adsorción, las moléculas de piruvato de etilo experimentan la rotación del enlace C₂-C₃. Sin embargo, la conformación más estable de la molécula libre es la forma anti en la cual la repulsión de los grupos carbonilos es mínima, mientras que, la atracción de los grupos carbonil-etoxi es más fuerte.

(ii) El modo de adsorción de la cinconidina sobre la partícula metálica puede que no sea el óptimo y puede experimentar cambios en la velocidad de reacción y se puede sugerir que, inicialmente, algunas moléculas de cinconidina son adsorbidas por el anillo quinolínico y otras por el grupo vinilo. El efecto que induce la cinconidina sobre la velocidad de reacción se debe a diferentes modos de adsorción de la cinconidina, los cuales bloquean algunos átomos superficiales de platino, los que quedan inaccesibles a las moléculas de piruvato de etilo, pero accesible a las moléculas de hidrógeno. Debido a esto, es posible proponer que el aumento de la velocidad de hidrogenación del ester en la superficie metálica modificada es atribuible a un aumento de la concentración de hidrógeno adsorbido en la superficie.

(iii) La fase de aceleración observada también puede ser atribuida a la remoción de adsorbatos conteniendo oxígeno (O(ads)) formado durante la modificación del catalizador. Si este fuera el caso, la situación es muy compleja puesto que, la modificación anaeróbica utilizada es menos eficaz que el método estándar. Es posible que pequeñas cantidades de oxígeno co-adsorbido con cinconidina ocurra durante la modificación de la superficie metálica proporcionando una distribución

geométrica superior a la del alcaloide con la superficie de platino. El aumento de la velocidad también ha sido observado por otros autores en la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo y metilo sobre catalizadores de Pt soportados en sílice [117].

Por otra parte, es conocido que la alumina posee una mayor acidez que la sílice, presentando diferencias en la interacción entre el soporte y la partícula metálica. En el catalizador 5%Pt/Al₂O₃, el aumento en la actividad es menos pronunciada que en los catalizadores basados en sílice, posiblemente debido a la mayor acidez superficial que presenta este tipo de materiales. La actividad por sitio (TOF) para los catalizadores 1%Pt/MCM-41 y 1%Pt/SiO₂, fue de $14 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para ambos sistemas, respecto a un valor de $7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ observada para 5%Pt/Al₂O₃. Cabe destacar que para el catalizador 1%Pt/MCM-41 el valor de TOF es constante durante toda la reacción. La afirmación anterior podría ser explicada debido al empaquetamiento ó arreglo hexagonal de los poros en el catalizador 1%Pt/MCM-41 y considerando que la mayoría de sitios activos se encuentran dentro de dichos canales, la probabilidad de que ocurra la interacción del sustrato-modificador con la superficie metálica sea mayor debido al confinamiento de las partículas dentro del empaquetamiento hexagonal.

El efecto de la naturaleza del solvente puede observarse en la Tabla 25, que indica que k_1 es menor que k_2 (ver Figura 55) en tolueno, pero en solventes alcohólicos como el etanol k_2 es menor que k_1 (ver Tabla 25), bajo las mismas condiciones experimentales [82]. Resultados similares han sido obtenidos por Margitfalvi y colaboradores [82] en diferentes solventes observando que la velocidad de reacción y el exceso enantiomérico (ee) fueron fuertemente influenciados por la naturaleza del solvente utilizado, por ejemplo, en metanol cerca de un 5 % de piruvato de etilo fue transesterificado.

El efecto del medio de solvatación indica que el carácter de las interacciones involucradas en esta reacción es muy complejo. La marcada diferencia en la cinética observada en etanol puede ser atribuida a la formación de productos no deseados en el medio de reacción.

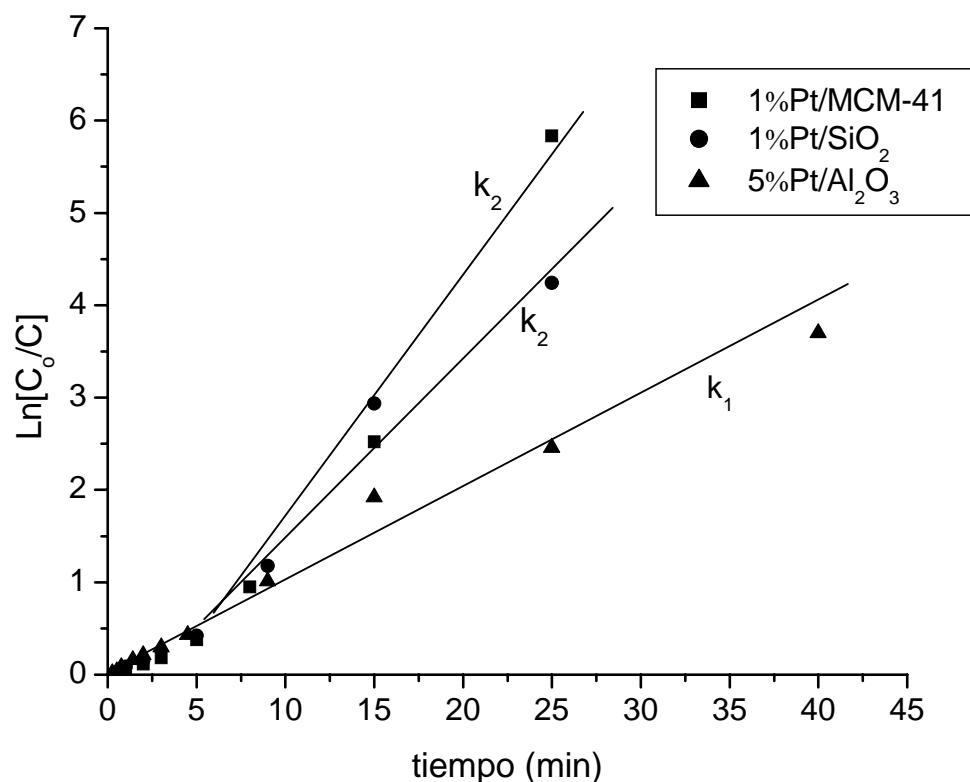


Figura 55. Curvas cinéticas en la hidrogenación de piruvato de etilo sobre catalizadores de Pt soportado. $[CD] = 1 \times 10^{-4}$ M, $[Sustrato] = 1$ M, Solvente = tolueno, $p = 50$ bar.

Por lo general, al utilizar como solvente tolueno existe una menor interacción entre los componentes de la mezcla que al utilizar alcoholes, por lo tanto, no se observó una disminución en la velocidad de reacción después de 10-15 min para los catalizadores de Pt soportado. Sin embargo, para comprender totalmente el aumento de la velocidad de reacción observada en tolueno después de 10-20 % de conversión, se requiere de información adicional.

Estudios bibliográficos muestran que al utilizar alcoholes como solventes el sustrato reacciona reversiblemente con el solvente formando un hemiacetal. La CD parece ser un catalizador eficaz para la formación de hemiacetales y transesterificación. La disminución de la velocidad de reacción al utilizar alcoholes

como solvente puede atribuirse a la formación de hemiacetales y oligómeros con estructura de hemiacetales (Esquema 2).

Tabla 25. Parámetros cinéticos y exceso enantiomérico obtenido (ee) en la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo sobre catalizadores de Pt soportado.

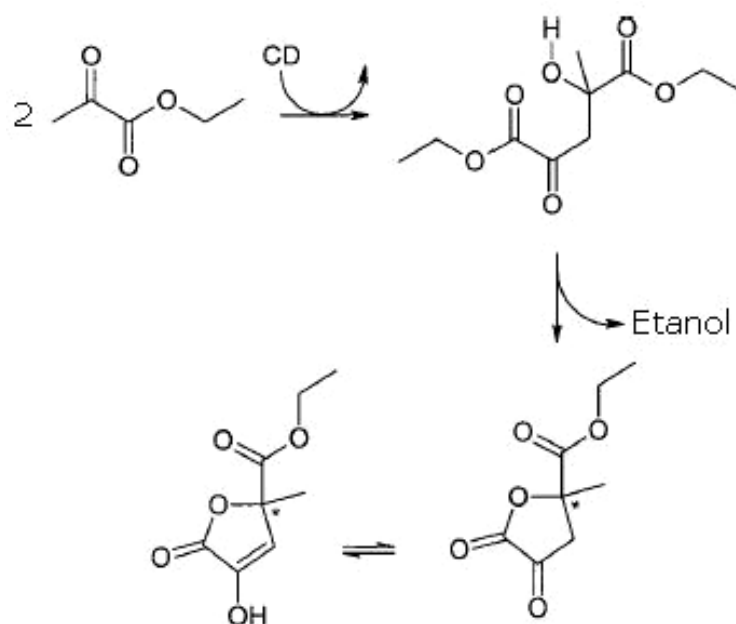
Catalizador	Solvente	[Sust.] (M)	[CD] (M)	k_1 (min ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹)	ee _{max} (%)	ee _{final} (%)
1%Pt/MCM-41	Tolueno	1	1 x 10 ⁻⁴	0.084	0.216	88	87
1%Pt/SiO ₂	Tolueno	1	1 x 10 ⁻⁴	0.086	0.196	87	83
5%Pt/Al ₂ O ₃	Tolueno	1	1 x 10 ⁻⁴	0.095	0.100	89	90
5%Pt/Al ₂ O ₃	Etanol	1	1 x 10 ⁻⁴	0.057	0.034	74	75

[Sust.] = sustrato, [CD] = cinconidina, ee_{max} = ee máximo obtenido, ee_{final} = ee al final de la reacción.

Dentro de los alcoholes usados como solvente, el nucleófilo CH₃O⁻ es el que produce un mayor efecto de envenenamiento vía formación de hemiacetales. Este tipo de observaciones fueron hechas por Margitfalvi y colaboradores [80]. Ellos observaron el intercambio de deuterio y transesterificación de piruvato de metilo con CD₃OD, indicando que todas estas interacciones ocurren en la fase líquida, lo cual debe ser considerado al explicar el comportamiento catalítico del sistema Pt-CD.

En los últimos años se han estudiado diferentes reacciones secundarias y la formación de sub-productos en la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo en presencia de CD [79-83,121]. Estos productos no deseados juegan un rol muy importante y se clasifican de la siguiente manera:

1. Formación de hemiacetales de la interacción del solvente (alcohol) con el sustrato.
2. Formación de hemiacetales de la interacción de la CD (vía grupos OH de la CD) con el sustrato.



Esquema 2

3. Transesterificación (formación de piruvato de metilo y lactato de metilo desde piruvato de etilo en metanol).
4. Intercambio de deuterio (formación de CDH₂COCOOCH₃ y CD₂HCOCOOCH₃ en CD₃OD).
5. Oligomerización del sustrato.
6. Formación de sub-productos desde la interacción del oligómero con el modificador.
7. Derivados hidrogenados de la CD (considerando los grupos vinilo y quinolina de la CD).

Otro efecto importante que debe considerarse es la dimerización parcial de la cinconidina, lo cual disminuye significativamente la concentración de esta en solución con una consecuente disminución de la actividad catalítica. Margitfalvi y colaboradores [139], sugirieron, basados en resultados de RMN, que en solventes

no coordinativos (tolueno, CDCl_3) los alcaloides cincona interaccionan formando el dímero respectivo. Cabe destacar que el dímero debe estar en equilibrio con el monómero:



Se ha demostrado [139] que una alta concentración de CD en solución aumenta las posibilidades de formación del dímero. En el dímero la interacción entre las dos moléculas de alcaloide es del tipo puente de hidrógeno formado entre el grupo OH del carbono C(9) y el hidrógeno quinuclidínico [229]. No hay duda que la forma dimerizada de la CD podría influenciar significativamente la enantiodiferenciación y la actividad catalítica.

Debido al gran número de reacciones secundarias y sub-productos formados durante la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo, no es posible postular un esquema de reacción generalizado o proponer un modelo cinético general que describa el comportamiento del exceso enantiomérico (ee) en el rango de conversión estudiado. Se postula un envenenamiento de los sitios de Pt por los sub-productos formados en la reacción y una disminución de las especies activas de la CD, que influyen en el comportamiento cinético de la reacción.

En la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo, uno de los comportamientos cinéticos más importantes es la dependencia del ee con respecto a la conversión. En la Figura 56 se observa que el exceso enantiomérico con respecto al (*R*)-lactato de etilo no es influenciado por el tipo de catalizador usando la técnica de pre-mezclado. Este comportamiento también fue observado en estudios reportados anteriormente para la hidrogenación de piruvato de etilo sobre catalizadores 5%Pt/ Al_2O_3 [139]. En estos estudios concluyeron que al utilizar tolueno como solvente y la técnica de inyección para introducir la CD en el reactor, produce un aumento del ee a concentraciones de CD comprendidas entre 10^{-5} y 10^{-4} M. Por lo general, este comportamiento se les atribuye a los patrones cinéticos intrínsecos como concentración de hidrógeno, concentración de CD, etc. [82], o a un posible envenenamiento con el sustrato, solvente o por la formación de sub-

productos [74]. Cuando se utilizó la técnica de pre-mezclado, la enantioselectividad se mantiene constante en todo el rango de conversión estudiado y con las siguientes condiciones experimentales: (i) hidrogenación en tolueno, (ii) bajas concentraciones de CD, y (iii) aplicando la técnica de pre-mezclado, para disminuir el envenenamiento por sub-productos.

Para discutir los resultados cinéticos de reacción es necesario referirse a un mecanismo de reacción simplificado (Figura 57). Se diseñó un esquema de reacción donde no se consideró y no se discutió la formación de los diferentes conformeros de la cinconidina (CD) (Figura 58). De acuerdo con el mecanismo de reacción propuesto (reacciones (1) a (3)) para la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo, la formación del complejo sustrato-modificador en la fase líquida es el responsable de la enantiodiferenciación. El complejo es adsorbido sobre la partícula metálica conduciendo a la formación del (*R*)-lactato de etilo. La hidrogenación del sustrato en ausencia de cinconidina (CD) da como resultado la mezcla racémica (Figura 57).

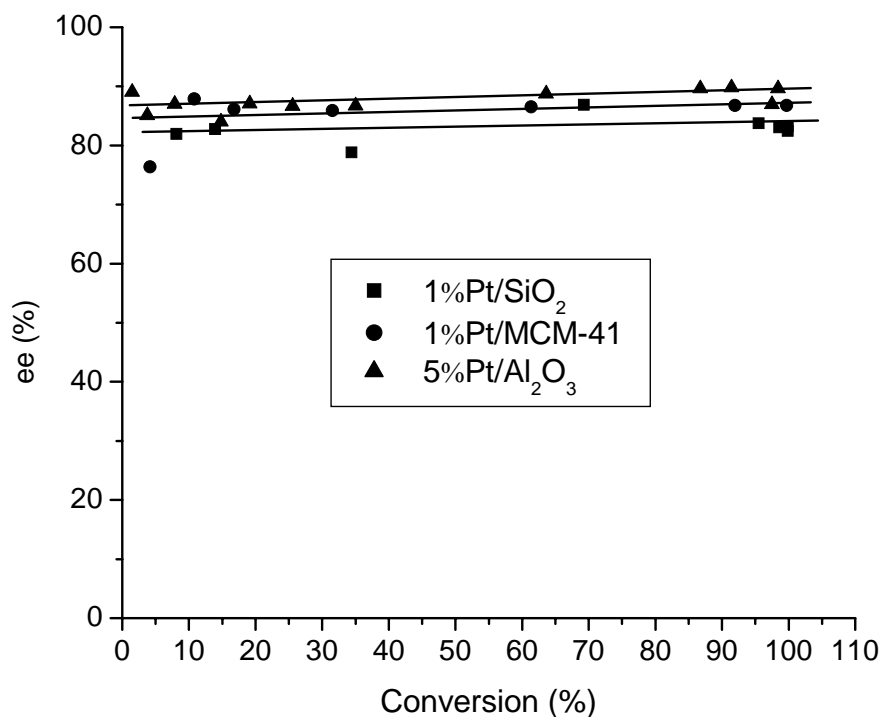


Figura 56. Dependencia de ee versus la conversión en tolueno, [CD] = 1×10^{-4} M.

Asumiendo que: (i) la formación del complejo sustrato-modificador ha sido completa ($d[\text{complejo}]/dt = 0$), (ii) considerado las reacciones (1) a (3) propuestas y (iii) estudios de RMN, confirman la formación del complejo en la fase líquida.

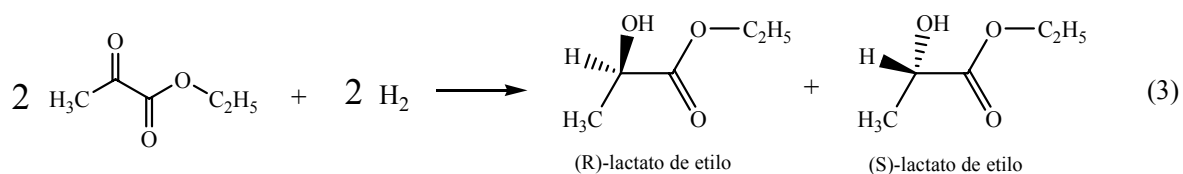
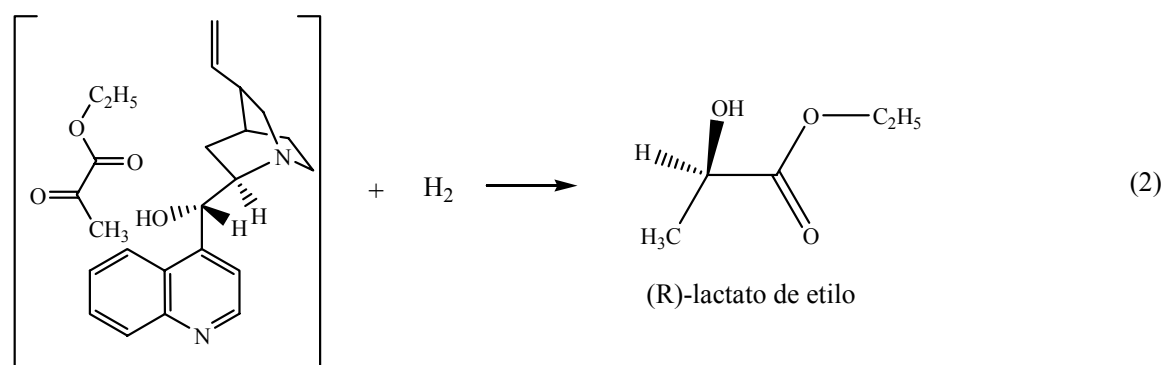
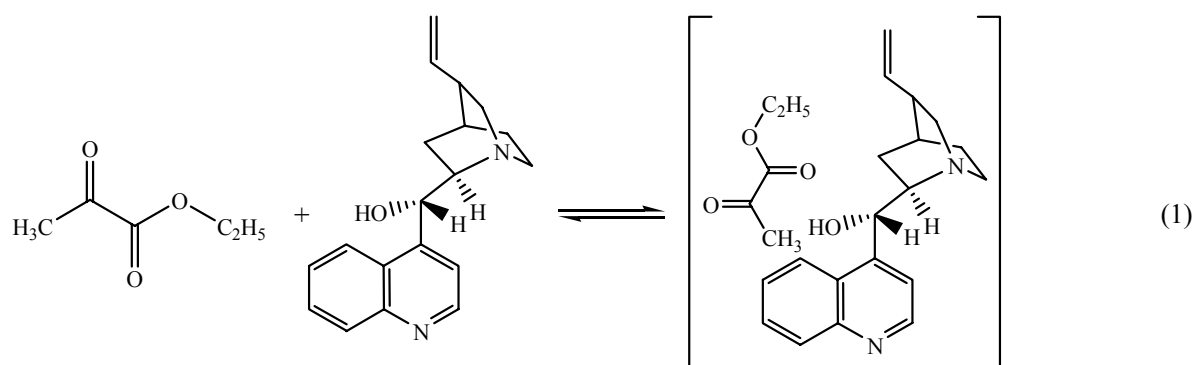


Figura 57. Esquema de reacción simplificado para la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo.

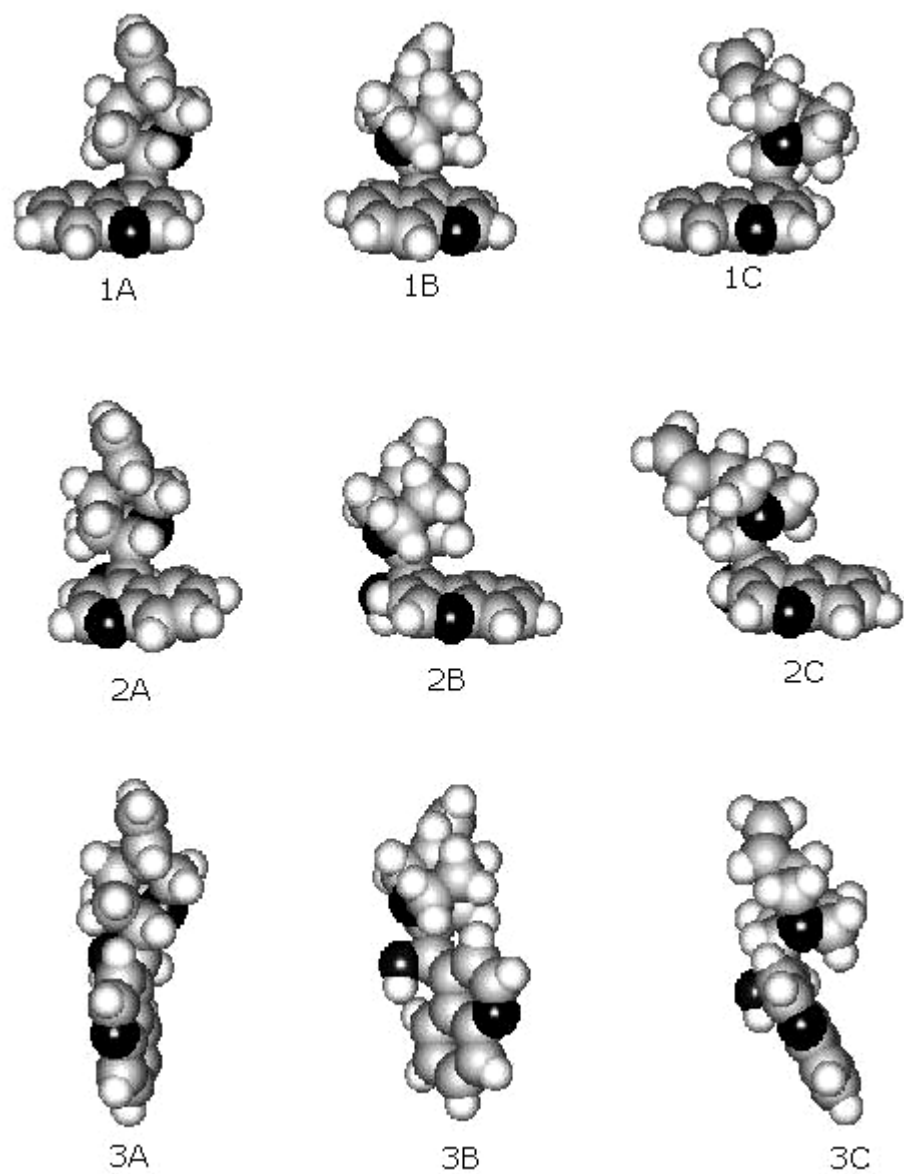


Figura 58. Diferentes conformeros de la cinconidina.

Los espectros de RMN de la cinchonidina en CD_3OD mostraron que el protón del C-9 (ver Figura 59), se caracteriza por un doblete a 5,65 ppm. En presencia de sustrato ocurre un desplazamiento químico de la señal a campo más bajo aproximadamente a 5,85 ppm y aparece una nueva señal (singlete pequeño) a 6,0 ppm. Más notable aún es el desplazamiento del C-9 a 6,3 – 6,4 ppm con la formación del singlete cuando se le añade piruvato de etilo a la solución de cinchonidina en C_6D_6 .

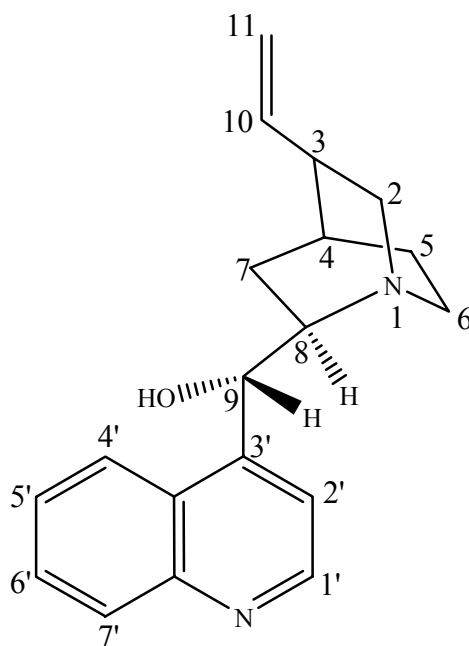


Figura 59. Estructura de la cinchonidina.

Estos resultados de RMN sugieren que el ángulo de torsión entre los átomos de hidrógeno de los carbonos C-8 y C-9 de la cinchonidina ha cambiado, obteniéndose un nuevo conformero. Es posible que este desplazamiento se deba a que el anillo de la quinolina ó quinuclidina es rotado en torno a los ejes del C-9 y C-8 ó C-9 y C-4' de la cinchonidina respectivamente. Estos estudios indicaron que se forma el aducto cuando se tiene la mezcla sustrato + modificador en presencia ó ausencia de hidrógeno. La Tabla 26 resume los desplazamientos químicos

observados en el protón del carbono C-9 de la cinconidina durante la interacción con distintos sustratos. Originalmente el protón aparece como un doblete a 5.25 ppm, en el momento que se le adiciona el sustrato la señal se desplaza a campo bajo en forma de singlete dependiendo del sustrato utilizado, por ejemplo para el piruvato de metilo la señal del protón aparece como singlete a 6.55 ppm, lo que sugiere que la interacción es del tipo nucleofílica con el grupo carbonilo por parte del par de electrones libres del átomo de N de la quinuclidina presente en la cinconidina (ver Figura 60).

Tabla 26. Resultados de RMN para el protón del C-9 de la cinconidina con distintos sustratos.

Sustrato	H9 (ppm)	Δ (ppm)	J_{H9-H8} (Hz)	ee (%)
<i>Sin sustrato</i>	5.25 doblete	--	4.9	--
<i>Piruvato de metilo</i>	6.55 singlete	1.30	0.0	85
<i>Trifluoracetofenona</i>	5.41 singlete	0.16	0.0	60
<i>Acetofenona</i>	5.70 doblete	0.45	4.2	0
<i>Fenilglioxilato de metilo</i>	6.30 singlete	1.05	0.0	72

[CD] = 8.5×10^{-4} M, [sustrato] = 1 M, solvente = benceno, T = ambiente.

Tabla 27. Resultados de RMN para los protones aromáticos de la cinconidina con distintos sustratos.

Sustrato	H2'	H3'	H5'	H6'	H7'	H8'
	d	d	d,d	t,d	t,d	d,d
<i>no</i>	8.86	7.24	8.38	7.36	7.24	8.05
<i>Acetato de etilo</i>	8.89	7.48	8.33	7.37	7.26	8.16
<i>Piruvato de etilo</i>	8.92	7.59	8.40	7.40	7.42	8.30
<i>Piruvato de metilo</i>	8.93	7.70	8.34	7.35	7.30	8.22
<i>Trifluoracetofenona</i>	8.80	--	8.32	7.37	7.31	8.16
<i>Fenilglioxato de Metilo</i>	8.89	7.55	8.30	7.28	7.24	8.20

[CD] = 8.5×10^{-4} M, [sustrato] = 1 M, solvente = benceno, T = ambiente.

Para esta reacción el ee obtenido fue del 85 %. También se estudió el efecto de diferentes sustratos sobre los protones aromáticos de la cinconidina (ver Tabla 27).

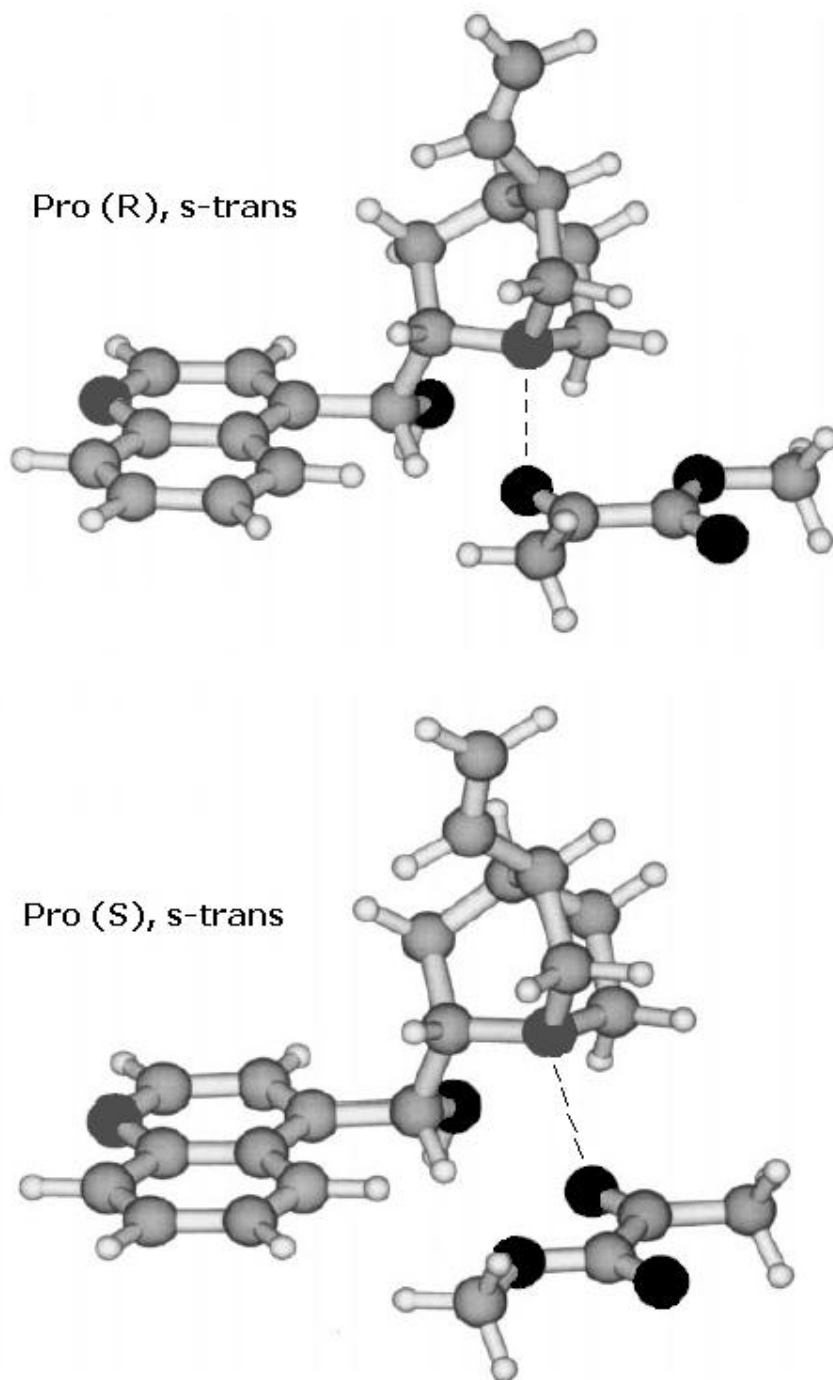


Figura 60. Interacción cinconidina - sustrato.

En la Tabla 27 se observa un desplazamiento significativo para H3' y H8' del anillo quinolínico presente en la CD. Estos resultados confirman que el anillo quinolínico cumple un rol muy importante, ya que involucra la formación del complejo sustrato-modificador. Se sugiere que el anillo quinolínico se adsorbe sobre la partícula metálica (Figura 61) produciendo la enantioselectividad requerida. Cabe destacar que si el anillo quinolínico es completamente hidrogenado, el exceso enantiomérico disminuye considerablemente [79].

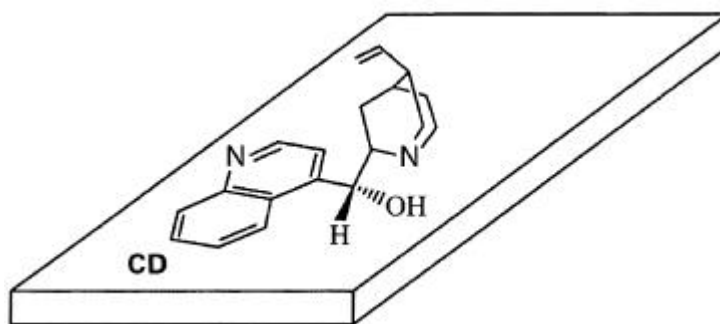


Figura 61. Adsorción del conformero dominante de la cinconidina (CD) vía su anillo quinolínico en forma paralela a la superficie metálica.

Con respecto al rol del metal no se excluye la adsorción del modificador en los sitios metálicos, ya que es uno de los pasos más importantes en el proceso de hidrogenación. Sin embargo, se elimina la formación de multicapas de modificador sobre Pt y el cubrimiento total de los sitios de Pt por el modificador debido a las bajas concentraciones de modificador [118].

La débil adsorción del modificador libre sobre el Pt conduce a la hidrogenación del grupo vinilo [117,227-228], mientras que una fuerte adsorción resulta en la hidrogenación del anillo quinolínico de la CD [79]. La hidrogenación del grupo vinilo no tiene una gran influencia en el comportamiento global, sin embargo, la hidrogenación del anillo quinolínico conduce a la pérdida completa de la enantiodiferenciación [79]. Se sugiere que en este sistema catalítico el rol que tiene el metal es (i) proporcionar el hidrógeno adsorbido para las reacciones de hidrogenación y (ii) ser relativamente inactivo en la hidrogenación del anillo

quinolínico del modificador. La última afirmación es esencial para controlar los pasos de la enantiodiferenciación.

Los resultados obtenidos confirmaron que la hidrogenación enantioselectiva de piruvato de etilo tiene un carácter complejo y que la hidrogenación catalizada por el sistema Pt-CD ocurre en pequeños mesoporos. Esto revela algunos aspectos importantes en el diseño de catalizadores, debido a las limitaciones físicas tales como el diámetro del mesoporo y los requerimientos químicos que las partículas metálicas necesitan para tener un tamaño suficiente para prever la adsorción adyacente del modificador y el reactante.

3.4.2 Hidrogenación de 2,3-butanodiona y 3,4-hexanodiona sobre 1%Pt/MCM-41 y 1%Pt/SiO₂.

La hidrogenación enantioselectiva de 2,3-butanodiona y 3,4-hexanodiona fue estudiada sobre catalizadores de Pt soportado en diferentes tipos de sólidos (1%Pt/MCM-41, 1%Pt/SiO₂, 5%Pt/Al₂O₃) en presencia de CD. Los resultados indican que no hay un efecto significativo al utilizar la técnica de inyección y pre-mezclado con respecto al exceso enantiomérico (ee) y la velocidad de reacción, siendo la técnica de pre-mezclado de la CD ligeramente más rápida para altas conversiones (ver Figura 62).

La forma de introducir la CD al medio de reacción podría tener algún efecto en el exceso enantiomérico obtenido. La Figura 63 muestra claramente que el exceso enantiomérico no es afectado por la forma de introducir la CD en el medio de reacción, la inducción de la enantioselectividad al isómero (R) es cercana al 60 % para ambas formas. Debido a estos resultados se decidió utilizar la técnica de pre-mezclado en todos los experimentos. Este mismo comportamiento fue observado para la hidrogenación de 2,3-butanodiona y todos los catalizadores estudiados.

La Figura 64 muestra el efecto del solvente en la velocidad inicial para la hidrogenación enantioselectiva más representativa (3,4-hexanodiona). Se observó que la velocidad inicial en tolueno fue ligeramente más alta que en diclorometano

por lo tanto, el solvente es un factor muy importante en la hidrogenación enantioselectiva, en el sistema Pt/modificador/sustrato [82] y en la interacción sustrato-modificador [93] afectando en última instancia la enantioselectividad.

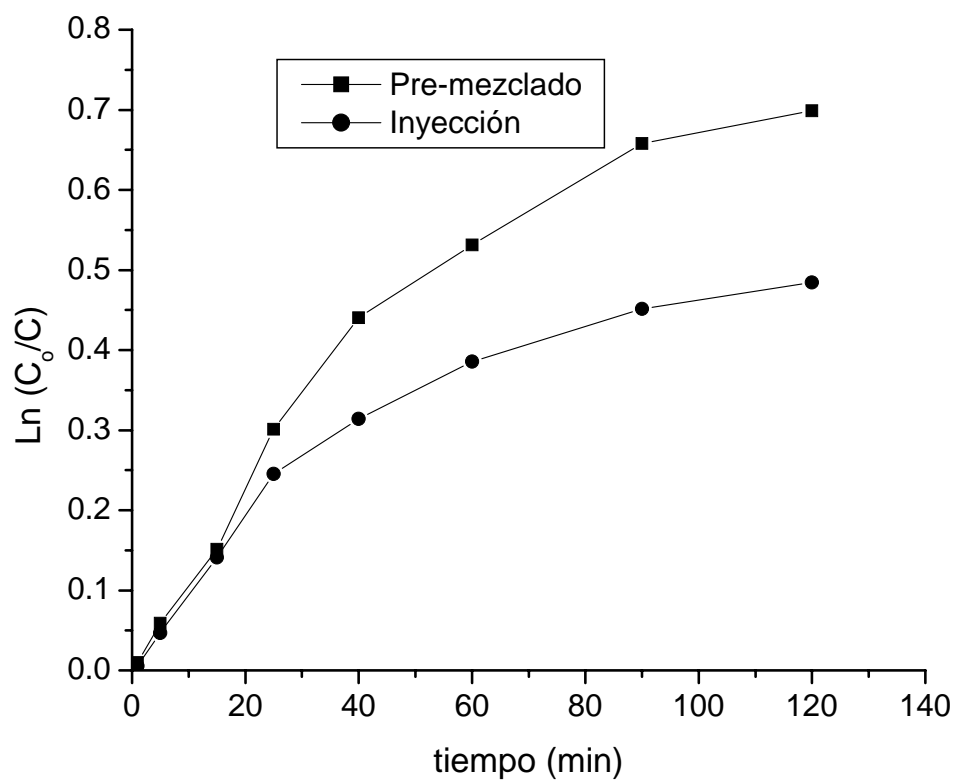


Figura 62. Curvas cinéticas en la hidrogenación de 3,4-hexanodiona sobre el catalizador 5%Pt/Al₂O₃. [CD] = 1 x 10⁻⁴ M, [Sustrato] = 1 M, Solvente = tolueno, p = 50 bar.

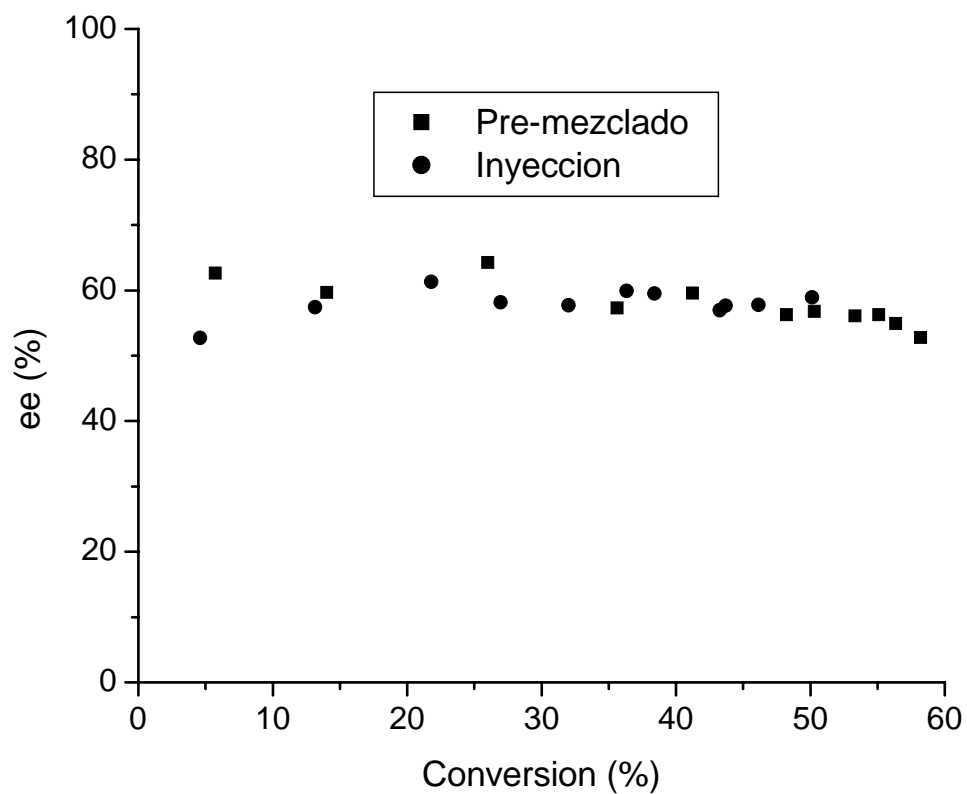


Figura 63. Efecto de la técnica de introducción de la CD en el medio de reacción sobre el exceso enantiomérico. Catalizador = 5%Pt/Al₂O₃, [CD] = 1 x 10⁻⁴ M, [Sustrato] = 1 M, Solvente = tolueno, p = 50 bar.

Se han reportado diferencias al usar diclorometano, tolueno y etanol como solventes para la hidrogenación enantioselectiva de 2,3-butanodiona [230]. Los estudios mostraron que los valores del ee fueron mejores en solventes débilmente polares, mientras que la actividad fue mayor en solventes polares.

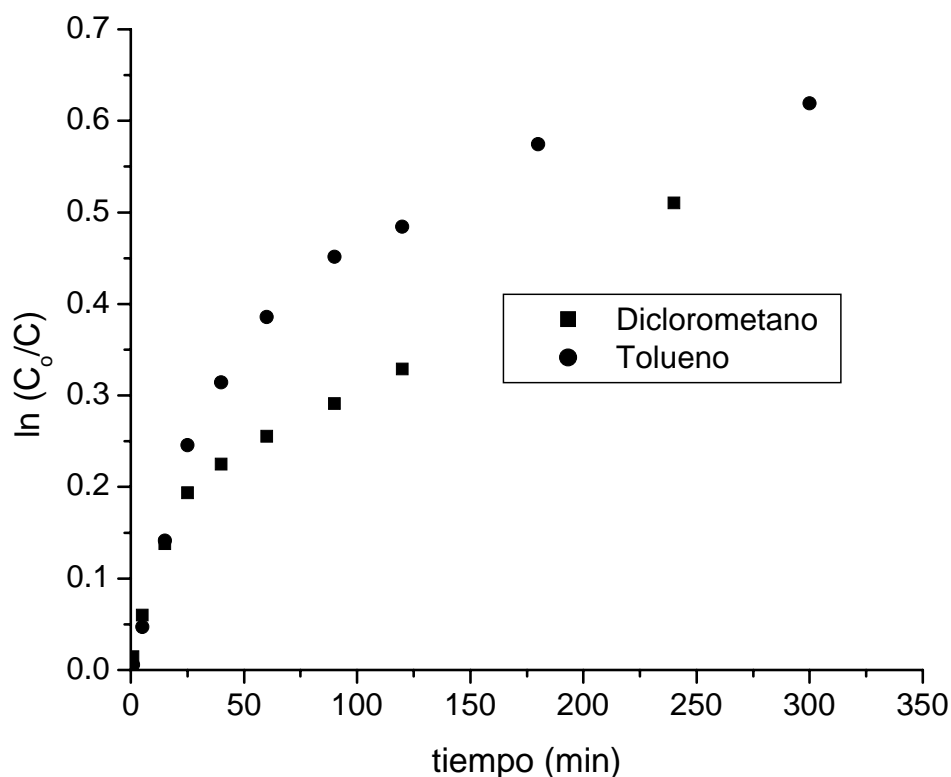


Figura 64. Efecto del solvente en la cinética de reacción para la hidrogenación de 3,4-hexanodiona sobre el catalizador 5%Pt/Al₂O₃. [CD] = 1 x 10⁻⁴ M, [Sustrato] = 1 M, Solvente = tolueno, p = 50 bar.

En la Figura 64 se observa que la velocidad de reacción es superior en tolueno que en diclorometano lo que indica que la actividad es mayor en solventes no polares. Además, en este caso el ee fue ligeramente más alto en solventes no polares como tolueno (ver Figura 65), contrario a lo reportado por Vermeer y colaboradores [230]. Este comportamiento fue observado para todos los catalizadores estudiados. Augustine y colaboradores [103,230] utilizaron diferentes

solventes tales como tolueno y benceno en las hidrogenaciones enantioselectivas. Demostrando que existe una fuerte interacción con el catalizador de Pt logrando interferir con la adsorción del sustrato y el modificador sobre la superficie metálica. Algunos autores reportaron resultados donde optimizan el comportamiento catalítico de la hidrogenación de α -dicetonas empleando mezclas de solventes mediana y fuertemente polares, obteniendo buenas enantioselectividades acompañadas de altas velocidades de reacción [232]. A partir de todas estas consideraciones, el tolueno fue seleccionado como el solvente estandar.

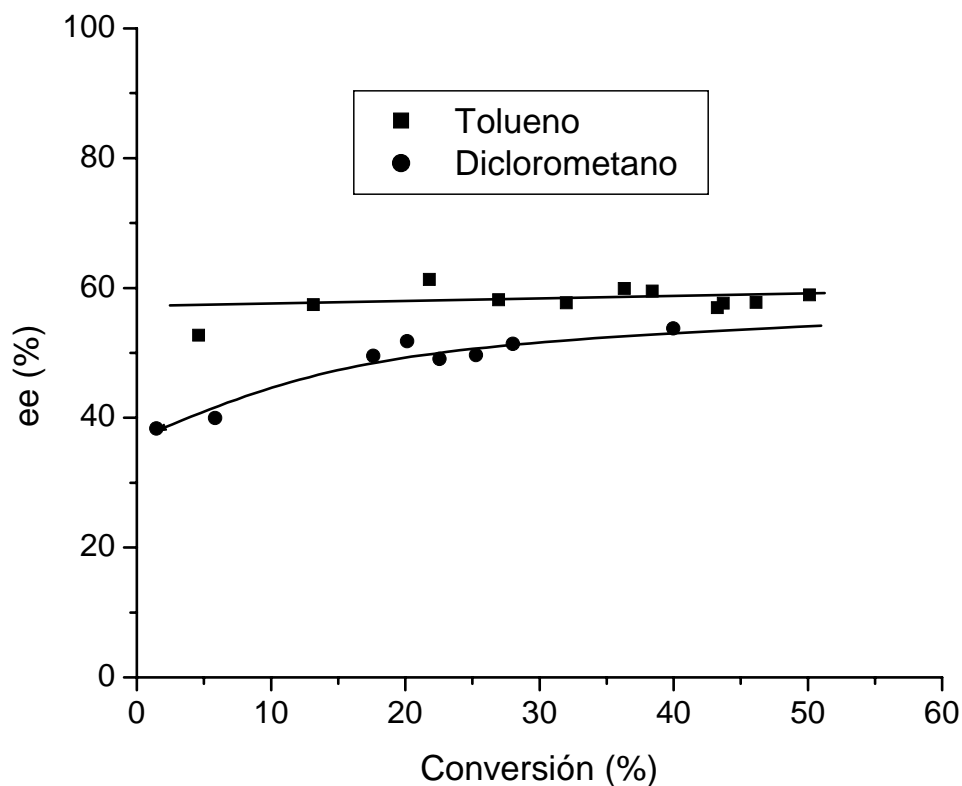


Figura 65. Efecto del solvente en el exceso enantiomérico para la hidrogenación de 3,4-hexanodiona sobre el catalizador 5%Pt/Al₂O₃. [CD] = 1 x 10⁻⁴ M, [Sustrato] = 1 M, Solvente = tolueno, p = 50 bar.

El catalizador 5%Pt/Al₂O₃ y tolueno como solvente se utilizaron para estudiar la influencia de la concentración de la CD en la velocidad inicial de reacción y la enantioselectividad. La adición de CD al sistema de reacción conduce no sólo a la enantiodiferenciación, sino en muchos casos, influye en la velocidad de la reacción. El análisis de este tipo de dependencias permite deducir los posibles modos de acción del modificador [101,227,233]. La Figura 66 muestra el efecto de la concentración de modificador en la velocidad de reacción.

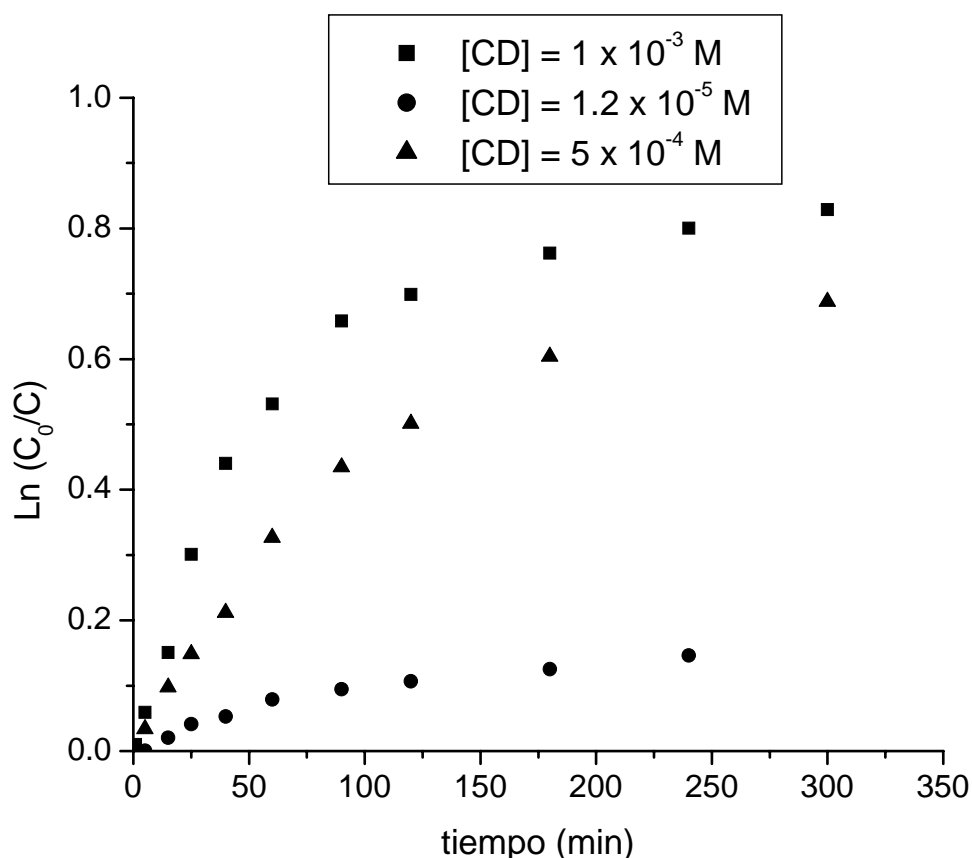


Figura 66. Efecto de la concentración de cinconidina en la cinética de reacción para la hidrogenación de 3,4-hexanodiona sobre el catalizador 5%Pt/Al₂O₃. [Sustrato] = 1 M, Solvente = tolueno, p = 50 bar.

La concentración de CD es un factor importante en la velocidad de reacción, a medida que aumenta la concentración de CD la velocidad de reacción incrementa [84], mientras que, el exceso enantiomérico aumenta con el incremento de la concentración de CD (ver Figura 67). Estos resultados indicaron que la concentración óptima de CD para obtener altas velocidades de reacción y excesos enantioméricos moderados fue 1×10^{-3} M. Este comportamiento se observó para todos los catalizadores estudiados.

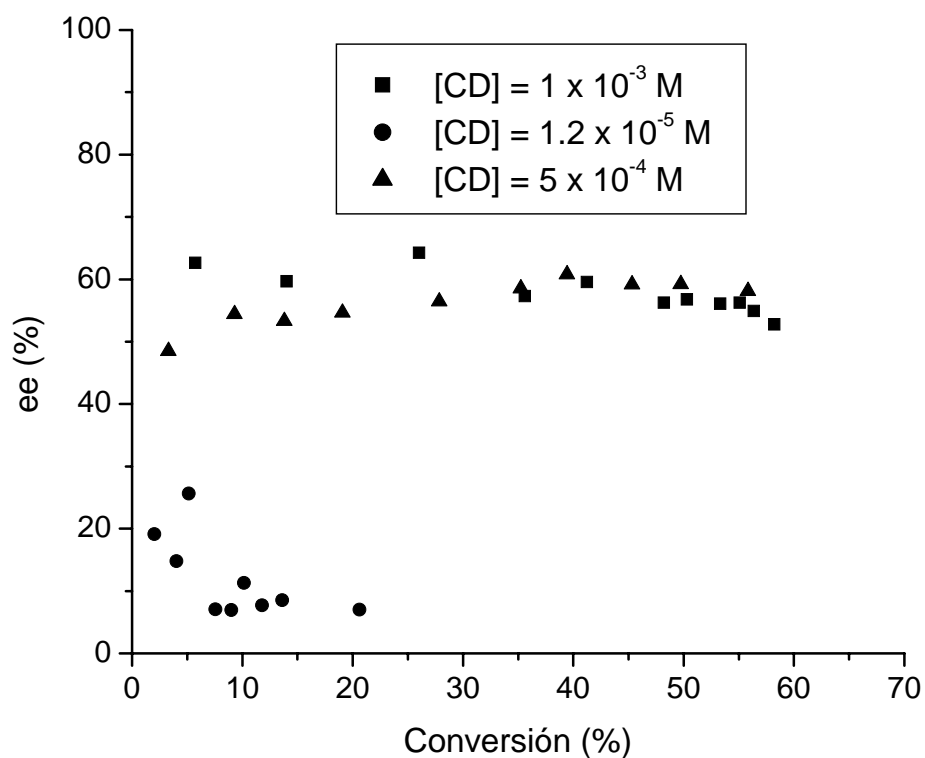


Figura 67. Efecto de la concentración de cinconidina en el exceso enantiomérico para la hidrogenación de 3,4-hexanodiona sobre el catalizador 5%Pt/Al₂O₃. [Sustrato] = 1 M, Solvente = tolueno, p = 50 bar.

Los resultados obtenidos están de acuerdo con los reportados por Reschetilowski y colaboradores [234] para altas concentraciones de CD. La disminución de la velocidad de reacción y del ee se postula debido a la formación

del dímero de la CD ya que en tolueno es muy probable que cierta cantidad de modificador se dimerice [234]. En el dímero la interacción entre las dos moléculas de alcaloide es del tipo puente de hidrógeno formado entre el grupo OH del carbono C(9) y el hidrógeno quinuclidínico [229].

Las curvas cinéticas de la hidrogenación enantioselectiva se muestran en la Figura 68, observándose un comportamiento de dos pasos para la hidrogenación de piruvato de etilo [139].

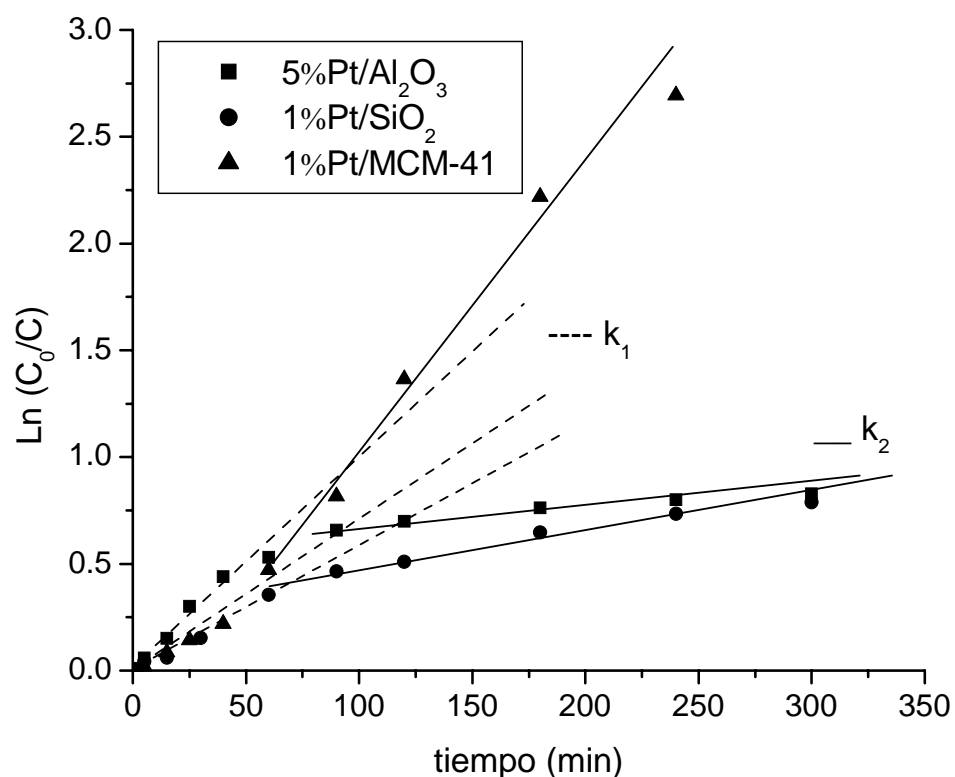


Figura 68. Curvas cinéticas de reacción para la hidrogenación enantioselectiva de 3,4-hexanodiona sobre los catalizadores de Pt soportados. $[CD] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Sustrato}] = 1 \text{ M}$, Solvente = tolueno, $p = 50 \text{ bar}$.

Este mismo comportamiento se observó para la hidrogenación de 2,3-butanodiona. Los resultados de las medidas cinéticas para el catalizador

5%Pt/Al₂O₃ bajo diferentes condiciones de reacción son resumidos en la Tabla 28. Las constantes de velocidad de primer orden fueron medidas en las primeras horas de reacción entre 1 y 4 horas (k_1 y k_2 , respectivamente) las cuales se utilizaron para comparar la actividad de los catalizadores bajo las 7 condiciones experimentales estudiadas. Los valores de $conv_{240}$ y ee_{240} fueron medidos después de 4 horas de reacción.

Un marcado incremento en la velocidad de reacción inicial fue observado al aumentar la concentración de CD, mientras que el incremento de la concentración de sustrato resulta en una significativa disminución de la velocidad de reacción. Este comportamiento se puede interpretar como un fuerte envenenamiento de los sitios por parte de sub-productos, en base a los valores encontrados donde $k_1 \gg k_2$ en todos los experimentos.

Es conocido que la velocidad de hidrogenación de dicetonas es más baja que las observadas en los α -cetoesteres [235]. Este hecho se puede atribuir a la alta habilidad de las dicetonas de formar oligómeros y polímeros, los cuales son considerados como venenos de las partículas metálicas presentes en el catalizador. Los resultados cinéticos confirman que la 2,3-butanodiona es más reactiva que la 3,4-hexanodiona en todos los catalizadores estudiados. En el caso de la 2,3-butanodiona se observó la formación de los respectivos dioles y su comportamiento cinético fue similar a trabajos anteriormente reportados [236]. No se encontraron diferencias significativas al utilizar tolueno y diclorometano como solventes. Los resultados confirman que una concentración de CD igual a 1×10^{-3} M es necesaria para alcanzar altas velocidades de reacción y ee de 50-60 %. La hidrogenación de la 3,4-hexanodiona fue utilizada para comparar el comportamiento de diferentes catalizadores de Pt soportados. La mayor velocidad de reacción ha sido obtenida sobre el catalizador 1%Pt/MCM-41 y fue el único catalizador donde la constante de velocidad k_2 excede a k_1 . Ninguno de los otros catalizadores estudiados presentó desactivación durante el avance de la reacción.

El comportamiento del catalizador 1%Pt/MCM-41 probablemente se deba a la baja acidez del soporte MCM-41 la cual puede ser responsable de la eliminación de las reacciones laterales indeseadas. Sin embargo, los valores para el exceso

enantiomérico (ee) en este catalizador fue solamente de un 26 %, este valor es bajo comparado con el valor obtenido sobre el catalizador 5%Pt/Al₂O₃ (ver Tabla 29).

Tabla 28. Datos cinéticos para la hidrogenación de diferentes dicetonas sobre catalizadores de Pt soportado en alúmina.

Sust.	[S] ₀ (M)	[CD]*10 ⁻³ (M)	Solv.	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	ee _{max} (%)	ee ₂₄₀ (%)	conv ₂₄₀ (%)
3,4-HD	1.0	--	Tolueno	0.0015	0.0003	--	--	18
3,4-HD	1.0	0.05	Tolueno	0.0036	0.0005	45	43	38
3,4-HD	1.0	0.50	Tolueno	0.0049	0.0012	61	57	48
3,4-HD	1.0	1.00	Tolueno	0.0065	0.0014	61	57	43
3,4-HD	0.5	1.00	Tolueno	0.0151	0.0042	55	54	82
3,4-HD	0.1	1.00	Tolueno	0.0218	0.0044	55	55	85
3,4-HD	1.0	1.00	CH ₂ Cl ₂	0.0077	0.0014	54	54	40
2,3-BD	1.0	1.00	Tolueno	0.0162	0.0058	51	51	66
2,3-BD	1.0	1.00	CH ₂ Cl ₂	0.0198	0.0018	52	50	80

Sust. = sustrato, [S] = concentración sustrato, [CD] = concentración cinconidina, Solv. = solvente, ee_{max} = exceso enantiomérico máximo, 3,4-HD = 3,4-hexanodiona, 2,3-BD = 2,3-butanodiona, técnica de inyección de CD, P_{H₂} = 50 bar, T = ambiente.

Los resultados de RMN medidos en fase líquida (Tabla 30) demostraron que solamente los sustratos afectan el desplazamiento químico de los protones H3' y H9 de la CD (ver Figura 59). Estos datos confirman que la interacción entre las dicetonas y el modificador quirral ocurre en fase líquida. No se observó ningún efecto de los sustratos utilizados. Tampoco se encontró ninguna conexión directa entre los datos cinéticos (velocidad de reacción y exceso enantiomérico) con el desplazamiento químico de los protones observados por RMN. Las medidas de RMN en fase líquida confirman la interacción de ambas dicetonas 2,3-butanodiona y 3,4-hexanodiona con el alcaloide utilizado.

Tabla 29. Datos cinéticos de la hidrogenación enantioselectiva de 3,4-hexanodiona sobre diferentes tipos de catalizadores de Pt soportado.

[CD]* 10 ⁻³ (M)	Sust.	Catalizador	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	ee _{max} (%)	ee ₂₄₀ (%)	conv ₂₄₀ (%)
1	3,4-HD	5%Pt/Al ₂ O ₃	0.0094	0.0009	64	56	55
1	3,4-HD	1%Pt/SiO ₂	0.0058	0.0019	35	32	52
1	3,4-HD	1%Pt/MCM-41	0.0056	0.0128	26	25	93
--	3,4-HD	1%Pt/MCM-41	--	--	--	--	--

Sust. = sustrato, [Sust.] = 1 M, [CD] = concentración cinconidina, Solvente = tolueno, ee_{max} = exceso enantiomérico máximo, 3,4-HD = 3,4-hexanodiona, 2,3-BD = 2,3-butanodiona, P_{H₂} = 50 bar, T = ambiente.

Tabla 30. Resultados de RMN para los protones aromáticos de la cinconidina durante la interacción sustrato-modificador en fase líquida.

Sustrato	H2' d	H3' d	H5' d	H6' d	H7' d	H8' d	H9
<i>no</i>	8.86	7.54	8.15	7.69	7.54	8.09	5.59 d
<i>Piruvato de metilo</i>	8.89	7.76	8.09	7.66	7.51	8.07	6.40 s
<i>2,3-butanodiona</i>	8.84	7.65	8.11	7.69	7.57	8.07	6.02 d
<i>2,3-pentanodiona</i>	8.82	7.76	8.12	7.71	7.59	8.10	6.41 s
<i>3,4-hexanodiona</i>	8.88	7.75	8.41	7.70	7.58	8.09	6.42 s
<i>1-fenil-1,2-Propanodiona</i>	8.92	7.76	8.15	--	--	8.12	6.49 s
<i>Acetona</i>	8.84	7.53	8.16	7.68	7.54	8.09	5.54 d
<i>Acetato de etilo</i>	8.84	7.53	8.16	7.68	7.54	8.07	5.53 d

[CD] = 1x10⁻³ M, [sustrato] = 1 M, solvente = CD₂Cl₂, T = ambiente, d = doblete, s = singulete.

Se estudió la reproducibilidad de la hidrogenación enantioselectiva de dicetonas. Diversos autores reportaron que la velocidad de hidrogenación de dicetonas es menor que las observadas para los α-cetoesteres [235]. La diferencia en la velocidad de hidrogenación puede ser atribuida al incremento en la fuerza de

adsorción sobre la superficie del platino de las dicetonas comparada con la de los α -cetoesteres [232,235]. El efecto de envenenamiento de los oligómeros formados desde las dionas no de ser descuidado. Estos compuestos de elevada masa molar pueden formarse durante el almacenamiento de la dionas o en la reacción de hidrogenación. De acuerdo con medidas de espectrometría de masas, estos compuestos aparecen en diferentes cantidades en soluciones de 3,4-hexanodiona. Los oligómeros fueron enriquecidos especialmente en los residuos de la destilación de las dicetonas [8].

Los resultados obtenidos en diferentes soluciones de 3,4-hexanodiona utilizando diferentes métodos de purificación se muestran en la Tabla 31. Los datos presentados en la Tabla 31 muestran el comportamiento de diferentes soluciones de 3,4-hexanodiona preparadas (ver corridas 1, 6, 9 y 2, 3, 4). En esta serie de experimentos, se usaron bajas concentraciones de CD encontrándose que la adición de una cantidad de CD en el reactor no mejoró la actividad (ver experimentos 4, 5). Estos resultados sugieren que el envenenamiento de la partícula metálica a la transformación indeseada (dimerización) de la CD se traduce en una pérdida de actividad.

El tratamiento con carbón activo de la dicetona de partida conduce a un incremento de la velocidad de reacción. La actividad más alta fue encontrada en el experimento 11 ($k_1 \approx k_2$). Los resultados obtenidos en estos experimentos mostraron que un incremento en la concentración de CD aumenta los valores de k_1 y ee, sin afectar k_2 . En todos los experimentos excepto el 11, la constante de velocidad (k_1) sigue un régimen de orden uno y es significativamente mayor que k_2 .

En algunos experimentos (ver experimentos 4 y 5 de la Tabla 31) la reacción prácticamente se detiene después de 2-3 horas. Algo similar es observado para el experimento 8, en que al duplicar la cantidad de catalizador se incrementa el valor de k_1 , pero no de k_2 . Todas estas observaciones para todos los catalizadores estudiados pueden ser explicadas por un efecto de envenenamiento de la partícula metálica por algunos de los procesos descritos con anterioridad.

Tabla 31. Efecto del tratamiento de la 3,4-hexanodiona.

Exp.	Sust.	Tram.	[CD]*10 ⁻⁴ (M)	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	ee _{max} (%)	ee ₂₄₀ (%)	conv ₂₄₀ (%)
1	HD1	No	0.12	0.0014	0.0003	19	9	14
2	HD2	No	0.24	0.0079	0.0004	55	55	42
3	HD3	No	0.24	0.0020	0.0001	31	24	14
4	HD4	No	0.24	0.0038	>0.0001	22	21	20
5 ^a	HD4	No	0.24	0.0044	>0.0001	23	22	15
6	HD4	No	0.12	0.0022	0.0002	19	10	13
7	HD4	Carbon	0.12	0.0047	0.0006	33	27	42
8 ^b	HD4	Carbon	0.12	0.0071	0.0007	29	28	46
9	HD5	No	0.12	0.0018	0.0002	11	11	15
10	HD5	Carbon	0.12	0.0028	0.0003	19	18	20
11	HD5	Destil.	0.12	0.0066	0.0058	22	11	79

^a cantidad de cinconidina inyectada a 60 min (4,8 x 10⁻⁵ M), ^b Cantidad doble de catalizador, catalizador = 0,125 g 5%Pt/Al₂O₃, P_{H2} = 50 bar, T = ambiente, Exp. = número de la corrida, Sust. = soluciones de sustrato utilizado, Tram. = tratamiento realizado al sustrato.

La Figura 69 muestra la dependencia del ee con la conversión en la hidrogenación enantioselectiva de la 2,3-butanodiona. Se observa que al introducir una amina terciaria aquiral (ATA) al medio de reacción, como la quinuclidina se observa un incremento significativo en los valores de ee para el rango de conversión obtenido.

El efecto de la adición de quinuclidina, sobre la constante de velocidad de orden uno (k₁), es incrementada desde 0.0102 hasta 0.0158 min⁻¹, mientras que k₂ permanece constante (0.0008 y 0.0005 min⁻¹). Después de 4 horas de reacción, se encontró una cantidad considerable de butanodiones. En ausencia de quinuclidina (R,R) = 2.0 %, (S,S) = 1.7 %, (R,S) = 5.4 %, y en presencia de quinuclidina (R,R) = 2.3 %, (S,S) = 1.2 %, (R,S) = 3.7 %. La dependencia del ee con la conversión en la hidrogenación enantioselectiva de la 3,4-hexanodiona presentó el mismo comportamiento mostrado por la 2,3-butanodiona. Nuevos datos experimentales

obtenidos acerca del efecto de la adición de ATA en la hidrogenación de 3,4-hexanodiona se muestra en la Tabla 32.

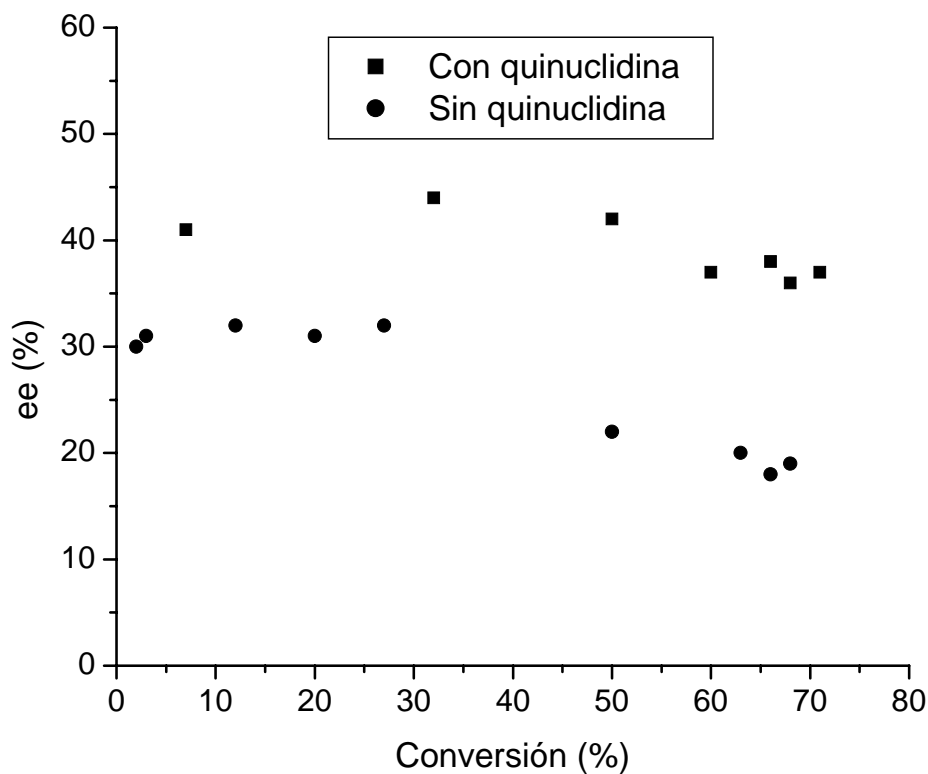
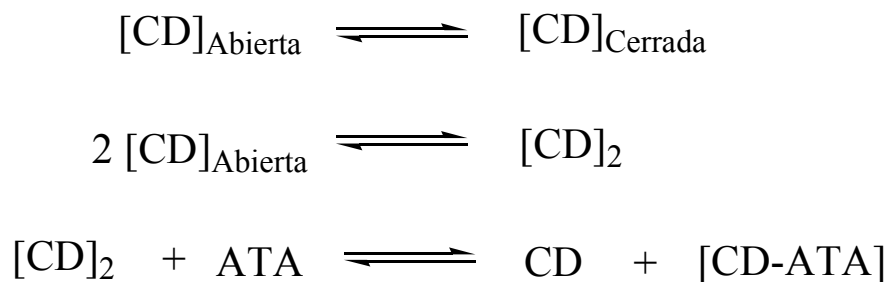


Figura 69. Efecto de la adición de ATA en el ee para la hidrogenación de 2,3-butanodiona. $[CD] = 1,2 \times 10^{-5}$ M, $[sustrato] = 1$ M, solvente = tolueno, catalizador = 0,125 g 5%Pt/Al₂O₃, sustrato purificado, $P_{H_2} = 50$ bar, T = ambiente.

Los datos de la Tabla 32 muestran que para una concentración cercana a 1×10^{-4} M, la adición de ATA provoca un ligero incremento de la velocidad de reacción y una disminución en los valores de ee_{240} , con un ee_{max} constante. El efecto de la adición de ATA con una concentración de CD de 10^{-5} M, es incrementar la actividad (para k_1 y k_2) y enantioselectividad a valores cercanos de un 25 %. En la hidrogenación de piruvato de etilo, el efecto de la adición de ATA fue observado solo en etanol. Esto puede ser explicado al igual que en el caso de la hidrogenación de dicetonas, donde puede ocurrir un desplazamiento en el equilibrio

de la ecuación 5 (equilibrio entre el diméromo y el monómero de la CD) junto con otros procesos que tienen que ser considerados para poder explicar el efecto ATA (ver Esquema 3).



Esquema 3

Tabla 32. Datos obtenidos para la hidrogenación de 3,4-hexanodiona a 4-hidroxi-3-hexanona.

Exp.	Solv.	[CD]* 10 ⁻⁴ (M)	[QN]* 10 ⁻⁴ (M)	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	ee _{max} (%)	ee ₂₄₀ (%)	conv ₂₄₀ (%)
1	Tolueno	1	0	0.0094	0.0004	51	46	51
2	Tolueno	0.12	0	0.0047	0.0006	33	27	42
3	Tolueno	0.12	0.6	0.0067	0.0003	45	33	44
4 ^a	Tolueno	0.12	0.6	0.0058	0.0004	48	33	46
5	Tolueno	1	5	0.0112	0.0010	54	39	62
6	EtOH	0.12	0	0.0045	0.0002	9	7	30
7	EtOH	0.12	0.6	0.0101	0.0016	21	13	57
8	EtOH	0.24	0.6	0.0126	0.0017	23	18	66

^a DABCO es usado como ATA, HD4 tratada con carbon activo, catalizador = 0,125 g, P_{H₂} = 50 bar, T = ambiente, en todos los experimentos después de 240 min la cantidad de hexanodiolos es menor que 5 %.

Se asume que la co-adsorción de un ATA disminuye la hidrogenación del anillo aromático de la CD el cual tiene gran importancia a bajas concentraciones de

CD, disminuyendo el efecto de envenenamiento por parte de los oligómeros formados. Esta última afirmación juega un rol más importante que la primera y se corrobora para la hidrogenación asimétrica de 2,3-butanodiona y 3,4-hexanodiona. Una adecuada purificación de los sustratos es necesaria para conseguir velocidades de reacción mayores y ee moderados.

3.4.3 Hidrogenación de 1-fenil-1,2-propanodiona sobre 1%Pt/MCM-41 y 1%Pt/SiO₂.

Drogas ópticamente activas, fragancias y agroquímicos son productos extremadamente importantes debido a la naturaleza quiral del cuerpo humano. Existen diferentes métodos de preparación de compuestos ópticamente activos como resolución cinética, transformaciones enzimáticas y microbiales, catálisis y síntesis asimétrica [238].

Una de las reacciones más complejas es la hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona usando CD como modificador quiral (Figura 70 y 71). El parámetro más importante de los catalizadores modificados con CD es el tamaño de partícula metálica. En la hidrogenación de piruvato de etilo sobre catalizadores de Pt modificados con CD, se han obtenido buenos resultados con partículas de Pt relativamente grandes y dispersiones menores de un 50 % [116].

Ensayos preliminares en la hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona sobre catalizadores 1%Pt/MCM-41 y 1%Pt/SiO₂ han sido estudiados. Las dispersiones metálicas para los sistemas 1%Pt/MCM-41 y 1%Pt/SiO₂ fueron 21 y 22 %, respectivamente, de acuerdo con las medidas de quimisorción de H₂.

Generalmente, la alúmina ha sido el mejor soporte de catalizadores de Pt en la hidrogenación de la 1-fenil-1,2-propanodiona la cual contiene una cierta cantidad de poros grandes [239-242]. Sin embargo, los poros hexagonales ordenados en las silicas del tipo MCM-41 presentan una gran ventaja en este tipo de reacciones, ya que el 80 % del volumen total de poro se encuentra localizado en el rango de los mesoporos.

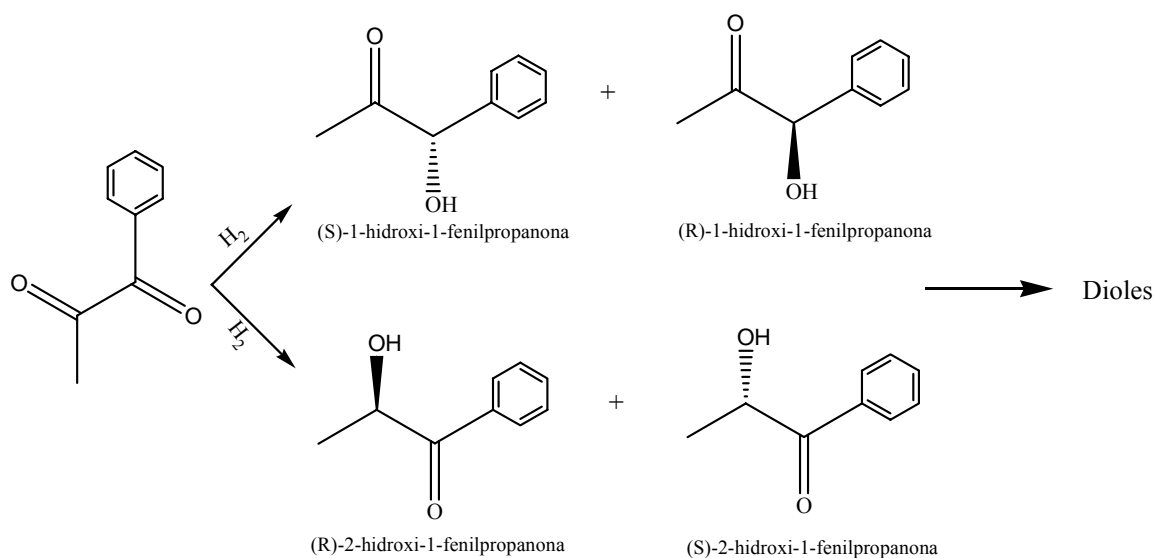


Figura 70. Esquema de reacción de la 1-fenil-1,2-propanodiona.

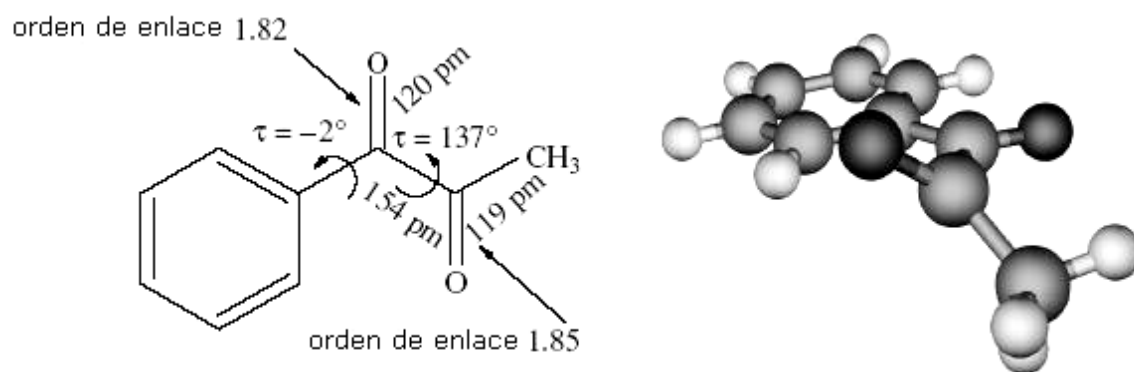


Figura 71. Estructura optimizada, ordenes de enlace, angulos de torsión (τ) y longitud de enlace de la 1-fenil-1,2-propanodiona.

Las hidrogenaciones preliminares de 1-fenil-1,2-propanodiona fueron realizadas a temperatura ambiente y 20 bar de presión de H₂ en diclorometano (CH₂Cl₂) como solvente. La Figura 72 muestra que la hidrogenación de la dicetona sigue un régimen cinético de primer orden, donde la velocidad de reacción inicial fue mayor para el sistema 1%Pt/MCM-41 en presencia de CD, mientras que la velocidad de reacción para el sistema 1%Pt/SiO₂ fue 1.5 veces menor.

Las diferencias observadas en la velocidad de reacción del catalizador 1%Pt/MCM-41 comparada con el catalizador 1%Pt/SiO₂ son atribuidos a diferencias de movilidad de las moléculas dentro del arreglo hexagonal ordenado presente en el soporte mesoestructurado MCM-41. Por lo tanto, la probabilidad de reaccionar con hidrógeno es mayor para este tipo de moléculas grandes, como es el caso de la 1-fenil-1,2-propanodiona.

Murzin y colaboradores [243], estudiaron la hidrogenación de la 1-fenil-1,2-propanodiona sobre catalizadores 5%, 10% y 15%Pt/MCM-41 en presencia y ausencia de CD. Estos autores reportaron velocidades de reacción menores que las obtenidas en 5%Pt/Al₂O₃ y atribuyen estas diferencias a limitaciones difusionales dentro de la estructura porosa de la MCM-41 causada por la CD y la molécula de reactante debido a las dimensiones de las moléculas 1.1 nm y 0.7 nm, respectivamente. Es posible que exista algún tipo de limitación cuando se forma el complejo sustrato-modificador, pero el diámetro de poro en este tipo de sólidos se encuentra en un rango entre 2.5 hasta 4.1 nm donde este tipo de limitaciones difusionales podrían obviarse. Los altos contenidos metálicos causan el bloqueo de los poros impidiendo la difusión de las moléculas a los sitios activos del catalizador, lo que se ve reflejado en una disminución de la actividad catalítica. De ser así la hidrogenación ocurriría fuera de los canales sobre partículas de Pt más grandes, produciendo sobre-hidrogenación y una pérdida de la enantiodiferenciación.

El exceso enantiomérico (ee) de (R)-1-hidroxi-1-fenilpropanona, definido como $ee = ([R]-[S])/([R]+[S])$ con 1%Pt/MCM-41 fue de un 47 % (ver Tabla 33), por lo tanto puede ser concluido que el ee de (R)-1-hidroxi-1-fenilpropanona

prácticamente no fue afectado por limitaciones difusionales internas de las moléculas.

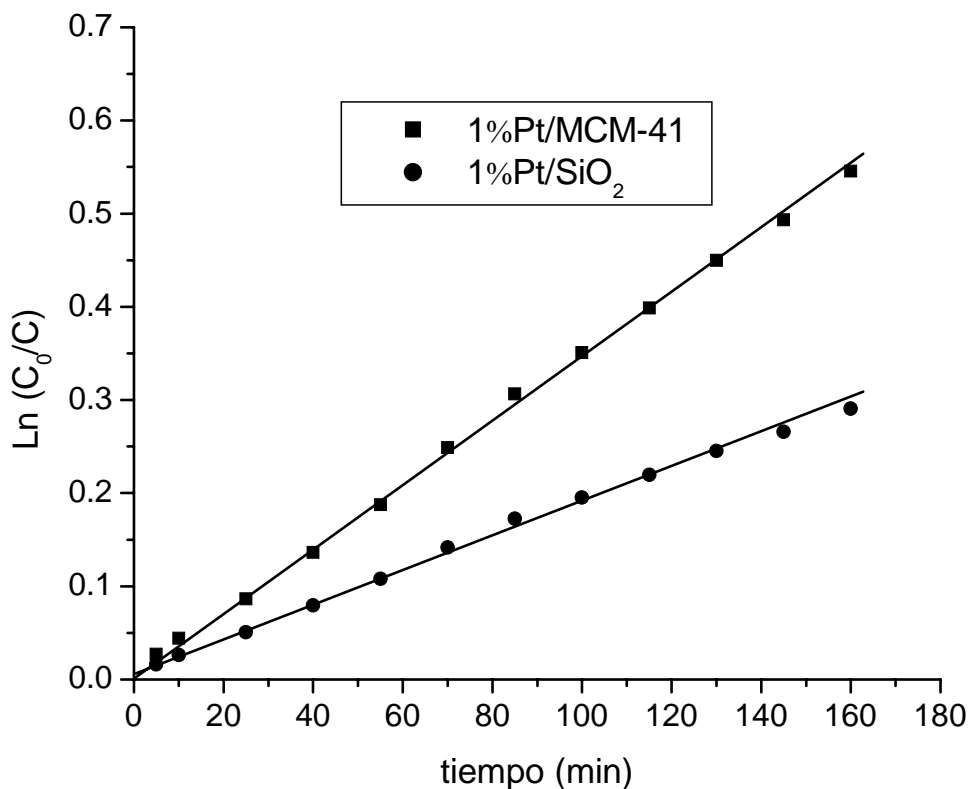


Figura 72. Curvas cinéticas para la hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona sobre catalizadores de Pt soportado. T = ambiente, $P_{H_2} = 20$ bar, $[CD] = 6 \times 10^{-4}$ M, masa catalizador = 80 mg, solvente = CH_2Cl_2 .

La hidrogenación de la 1-fenil-1,2-propanodiona produce dos regioisómeros como productos predominantes, llamados (*R*)- y (*S*)-1-hidroxi-1-fenilpropanona y (*R*)- y (*S*)-2-hidroxi-1-fenilpropanona. Los productos de sobrehidrogenación (dioles) no fueron observados en ambos catalizadores. La regioselectividad (*rs*), definida como la razón entre la suma de los estereoisómeros del 1-hidroxi-1-fenilpropanona sobre la suma de los estereoisómeros del 2-hidroxi-1-fenilpropanona para los catalizadores en presencia de modificador fue < 5 %, es decir, la cantidad de (*R*)- y (*S*)-2-hidroxi-1-fenilpropanona es insignificante.

La regioselectividad obtenida puede ser explicada por factores estéricos como: (i) el anillo fenilo en la vecindad del C-1 inhibe la hidrogenación del grupo carbonilo, (ii) el espacio no es muy favorable para la adsorción planar y de multipuntos del anillo fenilo y el C-1 del grupo carbonilo.

En principio, los materiales mesoporosos con tamaños de poro definidos dan la posibilidad de optimizar la regio y enantioselectividad, en que el grupo carbonilo en la posición 1, puede ser hidrogenado más fácilmente que el grupo carbonilo en la posición 2, cerca del grupo metilo.

Tabla 33. Constante de velocidad y ee para la hidrogenación de la 1-fenil-1,2-propanodiona sobre catalizadores de Pt soportados.

Catalizador	Solvente	[CD]*10⁻⁴ (M)	k (min⁻¹)	ee_{max} (%)	rs (%)
<i>1%Pt/MCM-41</i>	CH ₂ Cl ₂	no	---	---	---
<i>1%Pt/MCM-41</i>	CH ₂ Cl ₂	6	0.0035	47	< 5
<i>1%Pt/SiO₂</i>	CH ₂ Cl ₂	6	0.0019	28	< 5

P_{H2} = 20 bar, T = ambiente, masa catalizador = 80 mg.

El valor ee de 47 % para el catalizador 1%Pt/MCM-41 es prometedor en comparación con los mejores valores de ee obtenidos en la hidrogenación enantioselectiva de dicetonas, así como en la hidrogenación de la 1-fenil-1,2-propanodiona sobre catalizadores 5%Pt/Al₂O₃ en que el ee fue de 54 % [239], mientras que, en la hidrogenación de 2,3-butanodiona sobre catalizadores de Pt soportado en SiO₂ los valores de ee fueron solo de un 42 % [235].

La Figura 73 muestra los niveles de ee en función de la conversión. Se encontró que el ee aumenta a medida que se incrementa la conversión hasta llegar a un valor constante a altas conversiones. Este comportamiento se observó para ambos catalizadores siendo más pronunciado para el catalizador 1%Pt/MCM-41 y puede ser explicado por el efecto que produce el uso de soportes con estructuras porosas bien definidas. De acuerdo con la literatura, los catalizadores con grandes

tamaños de partículas metálicas muestran altos valores de enantioselectividad [93]. En el caso estudiado, el catalizador 1%Pt/MCM-41 posee tamaños de partícula mayores (ver Tabla 11) que los observados en el catalizador 1%Pt/SiO₂ (determinadas por TEM).

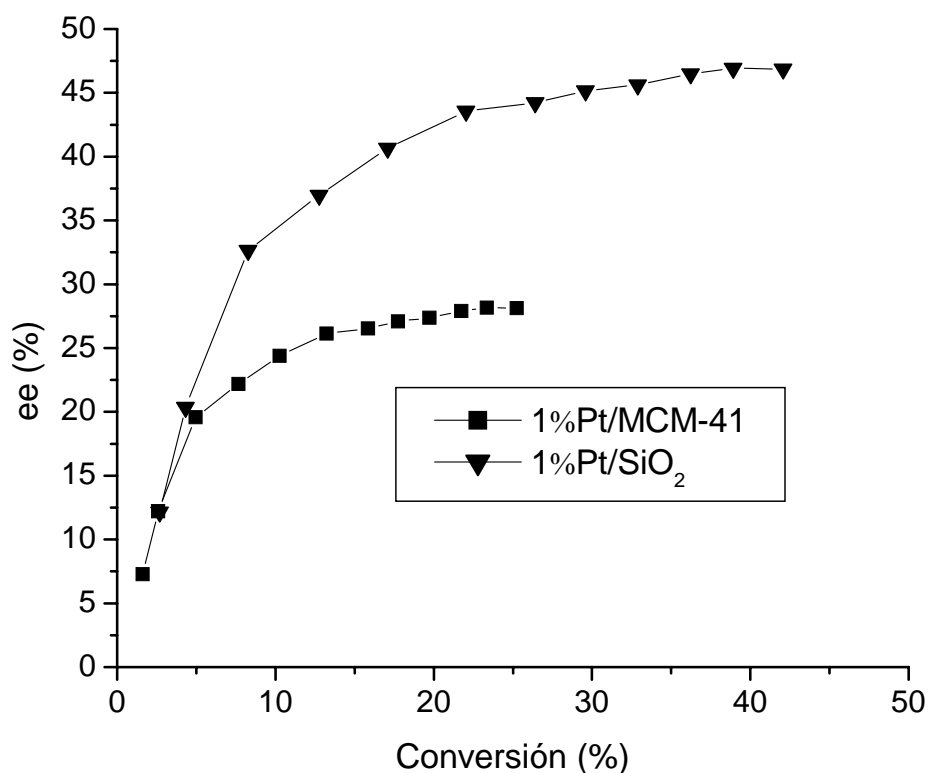


Figura 73. Exceso enantiomérico (ee) en función de la conversión de la diona sobre diferentes catalizadores de Pt soportado. [CD] = 10⁻⁴ M, Solvente = CH₂Cl₂, T = ambiente, P_{H₂} = 20 bar.

Por otra parte, con el fin de encontrar la concentración óptima de CD se realizó la hidrogenación de la diona a distintas concentraciones de modificador sobre el catalizador más representativo (1%Pt/MCM-41). La Figura 74 muestra el efecto que produce la concentración de CD sobre el ee. La concentración óptima de CD fue de 1 x 10⁻⁴ M, mientras que para altas concentraciones se observa el efecto

de inhibición del modificador adsorbido (ver Figura 75), similar a los resultados obtenidos en la hidrogenación de piruvato de etilo sobre catalizadores de Pt soportado en alumina [226].

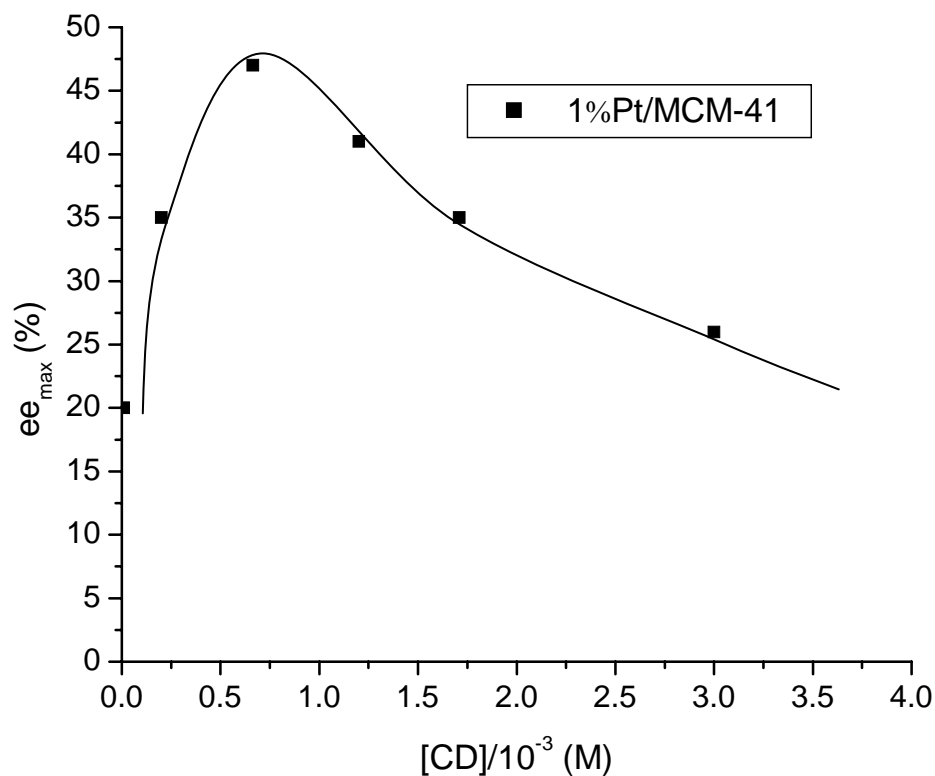


Figura 74. Efecto de la concentración de CD en el exceso enantiomérico (ee) durante la hidrogenación de la 1-fenil-1,2-propanodiona sobre el catalizador 1%Pt/MCM-41.

De acuerdo a los estudios por TEM, la distribución del tamaño de partícula metálica fue estrecho, lo que conlleva a una ligera correlación entre el tamaño de partícula y el ee. El catalizador 1%Pt/MCM-41 posee un mayor tamaño de partícula logrando valores de ee razonables. Generalmente, las partículas localizadas en la superficie externa de la estructura de la MCM-41 permanecen sin cambios durante la modificación del Pt. La disminución observada para el ee a altas concentraciones de modificador posiblemente se deba a la dimerización de la CD llevando consigo una disminución de la enantiodiferenciación.

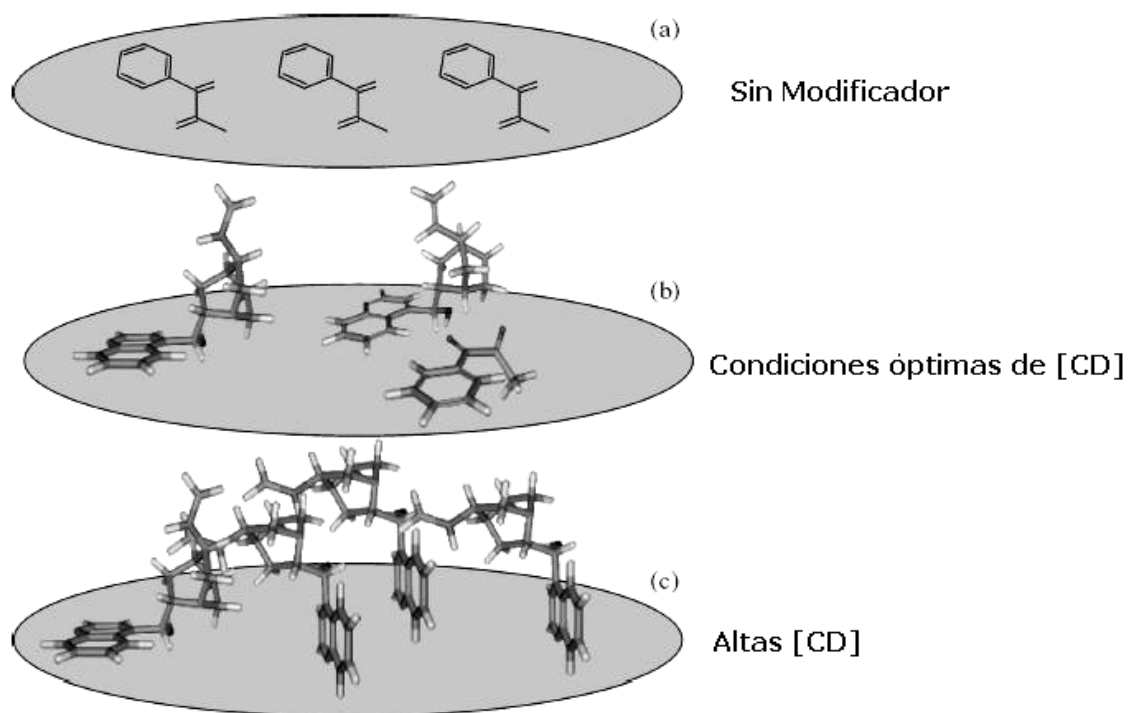


Figura 75. Esquema del mecanismo de hidrogenación de la 1-fenil-1,2-propanodiona, (a) en ausencia de modificador, (b) bajo condiciones óptimas de concentración de modificador y (c) altas concentraciones de modificador.

La posibilidad de utilizar catalizadores de Pt soportados en sólidos mesoporosos del tipo MCM-41 demostró ser un éxito, aunque la velocidad de reacción fue menor comparada con las obtenidas con los clásicos catalizadores de Pt soportado en alúmina. La hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona sobre el catalizador 1%Pt/MCM-41 modificado con CD dió 47 % de exceso enantiomérico al (*R*)-1-hidroxi-1-fenilpropanona. Este valor es relativamente alto comparado con los valores obtenidos para diferentes hidrogenaciones de dicetonas sobre catalizadores de Pt soportado en sílice y alúmina.

Por lo general, puede predecirse que el rol de la catálisis heterogénea en la síntesis de compuestos ópticamente puros va a ser incrementado en un futuro cercano. La transferencia de quiralidad desde un inductor quiral (soporte quiralico, metal, ó modificador) es esencial para la catálisis asimétrica heterogénea.

En el caso de la catálisis con ayuda de modificadores quiralicos, las interacciones entre el modificador y los reactantes juegan un papel importantísimo en la enantiodiferenciación. Tales interacciones se asemejan a la interacción llave y cerradura de las enzimas y son análogos a la dependencia de pH y temperatura. Todas las reacciones heterogéneas ocurren en la superficie, un profundo entendimiento de todas las interacciones entre reactantes, modificador, y catalizador proporcionará posibilidades para la síntesis racional de moléculas ópticamente activas.

4. CONCLUSIONES. –

La relación OH/SiO₂ del gel de síntesis de la MCM-41 influye sobre el tamaño de las paredes de la MCM-41, el ordenamiento de los poros, morfología y tamaño de cristal, en consecuencia, la eliminación química ó térmica de la materia orgánica estabiliza la estructura obteniendo el sólido mesoestructurado.

La formación de sólidos mesoestructurados por interacciones del tipo enlace de hidrógeno entre el amino surfactante neutro de larga cadena alquílica y las moléculas del precursor inorgánico proceden desde un proceso de formación cooperativo. En este proceso, la fase laminar del surfactante es transformada dentro de una mesoestructura *wormhole* desordenada debido al incremento de la curvatura de la superficie impartida al surfactante sobre los enlaces de tipo puente de hidrógeno de las especies de sílice. Estas interacciones entre las especies orgánicas e inorgánicas resultan en la formación de la mesofase estable de la sílice.

La síntesis de sílices hexagonales ordenadas MSU en dos dimensiones utilizando silicato de sodio y como direccionador de estructura un co-polímero de tres bloques, las condiciones de síntesis permiten la obtención de una ruta de formación supramolecular no-iónica, lo cual proporciona una oportunidad para manejar el tamaño de poro y la porosidad textural intra-partícula.

Los soportes mesoestructurados sintetizados y utilizados como soporte de partículas de Pd y Pt, mostraron resultados satisfactorios para la semi-hidrogenación estereo y enantioselectiva de compuestos orgánicos.

El efecto del soporte en la hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos indica que al utilizar catalizadores con bajos contenidos de Pd y soportados en sólidos mesoestructurados aumentan significativamente la actividad y selectividad de la reacción.

La adición de pequeñas cantidades de Pb a los catalizadores en la hidrogenación de fenil alquil acetilenos produce una drástica disminución en la actividad como consecuencia del envenenamiento de los sitios metálicos de Pd.

La sililación de la MCM-41 para aumentar su hidrofobicidad y su respectivo uso como soporte para catalizadores de Pd, bloquea el acceso a los poros donde se encuentra la mayoría de los sitios metálicos.

El incremento de la cadena alquílica en los fenil alquil acetilenos utilizados sobre los catalizadores de Pd soportados en MCM-41 aumentan significativamente la actividad de la reacción manteniendo la selectividad prácticamente constante. Efectos de confinamiento dentro de los canales hexagonales ordenados son argumentados como una posible explicación.

El principal producto de la hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos fue el isómero cis para todos los catalizadores estudiados, solamente en los catalizadores que presentaron menor actividad, se observaron proporciones significativas del isómero trans y compuesto saturado.

Las arcillas pilareadas (PILC) como soporte de catalizadores de Pd son adecuadas para las hidrogenaciones estereoselectivas de fenil alquil acetilenos en fase líquida, mostrando actividades comparables con las obtenidas con los sólidos mesoestructurados.

La actividad de los catalizadores de Pd soportados en PILC aumenta a medida que disminuye la razón R:P, manteniéndose constante la selectividad al producto deseado.

El catalizador comercial de Lindlar es el catalizador más eficiente para la hidrogenación de alquinos. Sin embargo, la selectividad al isómero cis obtenida para los catalizadores de Pd soportado en sólidos mesoestructurados y PILC es razonablemente aceptable, predominando el catalizador soportado sobre sólidos mesoestructurados.

La hidrogenación estereoselectiva de fenil alquil acetilenos sobre catalizadores de Pd soportados sobre sólidos mesoestructurados es sensible a la estructura, sin embargo, al utilizar catalizadores de Pd soportados en PILC son insensibles a la estructura.

Las reacciones competitivas muestran en general un aumento de la velocidad de hidrogenación para los fenil alquil acetilenos. La velocidad de

hidrogenación en mezcla se encuentra por encima de las velocidades de cualquiera de los fenil alquil acetilenos individuales.

El 1-fenilpropino es muy sensible a la presencia de un segundo fenil alquil acetileno, y es atribuido a la interrupción del enlace π - π debido a la adsorción competitiva sobre los sitios activos.

Las hidrogenaciones competitivas incrementan la selectividad a los alquenos respectivos como se esperaría por la competición de los sitios.

El catalizador 1%Pd/HMS es el sistema más eficiente en la hidrogenación estereoselectiva de 1-fenil-1-hexino. La diferencia en actividad puede deberse al tipo de estructura “*wormhole*” o esponja presente en la sílice HMS y a la disminución del tamaño de partícula metálica.

Con relación a las reacciones de hidrogenación enantioselectiva, la resonancia magnética nuclear y los resultados catalíticos han demostrado que la cinconidina (CD) desempeña un doble papel durante estas hidrogenaciones.

La adición de aminas terciarias aquirales produce un incremento en la velocidad de reacción y el exceso enantiomérico (ee), debido a la disminución de la posibilidad de dimerización del modificador.

El efecto más importante de las reacciones laterales es la protonación de la cinconidina al lado del producto cíclico del enol. La condensación aldólica como reacción lateral se debe considerar en un futuro en los estudios mecánicos de las hidrogenaciones enantioselectivas de α -cetoésteres y de cetonas activadas que poseen un átomo de hidrógeno en la posición α al grupo carbonilo.

La posibilidad de utilizar sólidos mesoestructurados como soporte de catalizadores de Pt en la hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona fue demostrado con éxito, donde la velocidad de reacción fue mayor que en los catalizadores de Pt soportado en sílice comercial.

Los bajos contenidos de Pt utilizados en los catalizadores soportados en sólidos mesoestructurados para la hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona son esenciales para obtener valores de velocidad de reacción y excesos enantioméricos razonables.

La hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona es muy compleja, pero permite observar la regio y enantioselectividad en los pasos consecutivos de la hidrogenación, así, revelando los rasgos del mecanismo de reacción que generalmente incluye la catálisis heterogénea asimétrica.

El producto principal de la hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona fue el *R*-1-hidroxi-1,2-propanona, sin la formación de los respectivos dioles.

La hidrogenación enantioselectiva de la 1-fenil-1,2-propanodiona sobre sólidos mesoestructurados exhibe nuevos rasgos para los catalizadores de Pt modificados con cinconidina. Los altos ee obtenidos en presencia de catalizadores modificados fue el resultado de la inhibición en la velocidad de formación del *S*-1-hidroxi-1,2-propanona acompañado por el incremento en la velocidad de producción del producto principal (*R*-1-hidroxi-1,2-propanona).

5. REFERENCIAS. –

1. M. E. Davis, *Chem. Ind.*, 137 (1992).
2. C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*. (McGraw-Hill, New York, 1980).
3. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierrotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603 (1985).
4. *The Colloid Chemistry of Silica*, H. E. Bergna Ed., *Adv. Chem. Ser.* V. 234, ACS, Washington, D. C., (1994).
5. J. S. Beck, C. T-W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, WO Patent 91/11390 (1991).
6. J. S. Beck, U. S. Patent 5, 057,296 (1991).
7. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834 (1992).
8. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359, 710 (1992).
9. V. Luzzati, *Biological Membranes*, D. Chapman, Ed., (Academic, New York, 1968) pp. 71-123.
10. J. S. Beck, D. C. Calabro, S. B. McCullen, B. P. Pelrine, K. D. Schmitt, J. C. Vartuli, US Patent 5,246,689, (1993).
11. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface area and Porosity*, (Academic Press, London, 1982).
12. G. Horvath, K. J. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 16, 470 (1983).
13. C. Y. Chen, S. L. Burkett, H-X. Li, M. E. Davis, *Microporus Mater.*, 2, 27 (1993).
14. M. E. Davis, C-Y. Chen, S. L. Burkett, R. F. Lobo, *Better Ceramics Through Chemistry VI*, MRS Symp. Proc., v. 346, A. K. Cheetham, Ed., (Pittsburgh, MRS, 1994) P. 831.
15. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature*, 368, 317 (1994).

16. Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science*, 268, 1324 (1995).
17. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267, 865 (1995).
18. R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker, O. H. Ellestad, *Zeolites and related Microporous Materials, State of the Art 1994*, Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 84, J. Weitkamp, H. G. Karge, H. Pfeifer and W. Hölderich, Eds. K (Elsevier, Amsterdam, 1994), pp. 61-69.
19. T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 8835 (1999).
20. P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 8, 2068 (1996).
21. S. A Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269, 1242 (1995).
22. S. A Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35, 1102 (1996).
23. S. A Bagshaw, T. J. Pinnavaia, US Patent 5,795,559 (1998).
24. *NonIonic Surfactants, Polyoxyalkylene Block Copolymers*, V. M. Nace, Ed. (Marcel Dekker, Inc., New York, 1996).
25. D. J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M. P. McDonald, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 79, 975 (1983).
26. D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, 426 (1996).
27. D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, 8, 874 (1996).
28. D. Zhao, J. F. Q. Hou, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279, 548 (1998).
29. D. Zhao, J. F. Q. Hou, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 6024 (1998).
30. P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, P. D. Yang, D. I. Margolese, J. S. Lettow, J. Y. Ying, G. D. Stucky, *Chem. Mat.* 12, 686 (2000).
31. L. Sierra, J-L. Guth, *Microporous Mesoporous Mat.*, 27, 243 (1999).
32. L. Sierra, B. L. J. Gil and J-L Guth, *Adv. Mater.*, 11, 307 (1999).
33. S-S. Kim, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 835 (2000).
34. S-S. Kim, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia, *Chem. Commun.*, 1661 (2000).
35. R. L. Augustine, *Heterogeneous Catalysis for The Synthetic Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York, 1996, Ch. 5.

36. M. A. Pulido, M. del C. Farias, *La Ciencia Para Todos*, Fondo de Cultura Económica, México, 1997.
37. F. A. Carey and R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry Part B: Reactions and Synthesis*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001, pag. 252.
38. E. L. Eliel and S. H. Wilen, *Estereochemistry of Organic Compounds*, A. Wiley - Interscience Publication. New York, pag. 835, 1994.
39. J.G. Ulan and W.F. Maier, Rational design of a heterogeneous Pd catalyst for the selective hydrogenation of alkynes, *J. of Organic Chem.*, 52, 3132-3142 (1987).
40. S. D. Jackson and L. A. Shaw, *Appl. Catal. A.*, 134, 91-99 (1996).
41. R. Yu, Q. Liu, K-L. Tan, G-Q. Xu, S.C. Ng, H.S.O. Chan, and T.S. Andy Hor, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 12, 2207-2210 (1997).
42. M.A. Volpe, P. Rodríguez, and C.E. Gígola, *Cat. Lett.* 61, 27-32 (1999).
43. L. Guzzi, Z. Schay, G. Stefler, L.F. Liotta, G. Deganello, and A.M. Venezia, *J. Catal.*, 182(2), 456-462 (1999).
44. R.R. Schrock and J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* 98(8), 2143-2147 (1976).
45. J.M. Kerr and C.J. Suckling, *Tetrahedron Letters*, 29 43, 5545-5548 (1988).
46. G.V.M. Sharma, B.M. Choudary, S. M. Ravichandra, and K. Koteswara Rao, *J. Organ. Chem.*, 54 13, 2998-3000 (1989).
47. M. Nikles, D. Bur, and U. Sequin, *Tetrahedron*, 46 (5), 1569-1578 (1990).
48. J. Rajaram, A. P. S. Narula, H. P. S. Chawla, and S. Dev, *Tetrahedron*, 39 (13), 2315-2322 (1983).
49. A. K. Ghosh and K. Krishnan, *Tetrahedron letters*, 39, 947-948 (1998).
50. H. Molero, B. F. Bartlett, and W. T. Tysoe, *J. of Catal.*, 181, 49-56 (1999).
51. B. M. Choudary, M. L. Kantam, N. M. Reddy, K. K. Rao, Y. Haritha, V. Bhaskar, F. Figueras, A. Tuel, *Appl. Catal. A.*, 181, 139 (1999).
52. E. A. Arafa and G. Webb, *Catal. Today*, 17, 411-418 (1993).
53. Y. Jin, A. K. Datye, E. Rightor, R. Gulotty, W. Waterman, M. Smith, M. Holbrook, J. Maj, and J. Blackson, *J. Catal.*, 203, 292 (2001).
54. J. P. Boitiaux, J. Cosyns, and S. Vasudevan, *Appl. Catal.*, 6, 41 (1983).

55. S. Hub and R. Touroude, *J. of Catal.*, 114, 411-421 (1988).
56. J. M. Moses, A. H. Weiss, K. Matusek, and L. Gucci, *J. of Catal.*, 86, 417-426 (1984).
57. P. Chen, S. Westerberg, K. Y. Kung, J. Zhu, J. Grunes, G. A. Somorjai, *Appl. Catal. A.*, 229, 147-154 (2002).
58. A. Mastalir, Z. Király, G. Szollosi, M. Bartók, *Appl. Catal. A.*, 213, 133 (2001).
59. A. Mastarli, Z. Király, G. Szollosi, and M. Bartók, *J. Catal.*, 194, 146 (2000).
60. R. Noyori, *Science*, 248, 1194 (1990).
61. R. Noyori, in: *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis* (Wiley New York, New York, 1994).
62. C. Girard and H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 2923 (1998).
63. T. V. Rajanbabu, A. L. Casalnuovo and T. A. Ayaers, in: *Advances in Catalytic Processes. Asymmetric Catalysis, Vol 2*, ed. M. P. Doyle (JAI Press, London, 1997).
64. G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* 301 (1999).
65. G. J. Hutchings and D. J. Willock, *Topics Catal.*, 5, 177 (1998).
66. Y. Orito, S. Imai y S. Niwa, *J. Chem. Soc. Japan*, 1118 (1979).
67. H. U. Blaser y M. Müller, *Appl. Catal.*, 1997.
68. H. U. Blaser y M. Müller, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 59, 73 (1991).
69. H. U. Blaser, M. Garland y H. P. Jallet, *J. Catal.*, 144, 569 (1993).
70. A. Tai y T. Harad in “Tailored Metal Catalysts” (Ed. Y. Iwasawa) D. Reidel, Dordrecht, P. 265, (1986).
71. G. Webb y P. B. Wells, *Catal. Today*, 12, 319 (1992).
72. W. M. H. Sachtler, in “Catalysis in Organic Reactions (ed. R. Augustine) *Chem. Ind.*, 22, 189 (1985).
73. J. T. Wehrli, A. Baiker, D. M. Monti, H. U. Blaser, y H. P. Jalett, *Appl. Catal.*, 52, 183 (1989).
74. T. Mallat, Z. Bodnár, B. Minder, K. Borszeky y A. Baiker, *J. Catal.*, 168, 183 (1997).

75. T. J. Hall, P. Johnston, W. A. H. Vermeer, S. R. Watson, and P. B. Wells, *Pc. 11th Int. Cong. On Catalysis, Baltimore 1996, Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101, 221 (1996).
76. K. E. Simons, G. Wang, T. Heinz, T. Giger, T. Mallat, A. Pfalz and A. Baiker, *Tetrahedron: Asym.*, 6, 505 (1995).
77. H. U. Blaser, S. K. Boyer and U. Pittelkow, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2, 721 (1991).
78. H. Wynberg, *Topics in Stereochemistry, Vol. 16, Wiley-Interscience, New York, 1986, p. 87.*
79. J. L. Margitfalvi, P. Marti, A. Baiker, L. Botz and O. Sticher, *Catal. Letters*, 6, 281 (1990).
80. J. L. Margitfalvi, B. Minder, E. Tálas, L. Botz and A. Baiker, in L. Guzzi et al. (Editors), *New Frontiers in Catalysis, (Proc. 10th Int. Cong. Catal. Budapest, July 1992), Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 2471.*
81. J. L. Margitfalvi, in M. G. Scaros, M. L. Prunier (Editors), *Chem. Ind.*, 62, *Catal. Org. React.*, Dekker, 1995, p. 189.
82. J. L. Margitfalvi, M. Hegedüs. *J. Mol. Catal. A*, 107, 281 (1996).
83. J. L. Margitfalvi, M. Hegedüs. *J. Catal.*, 156, 175 (1995).
84. J. L. Margitfalvi, M. Hegedüs, E. Tfirst, *Tetrahedron: Asymmetry*, 7, 571 (1996).
85. J. L. Margitfalvi, M. Hegedüs, E. Tfirst, *Stud. Surf. Sci. Catal. (11th International Congress on Catalysis) 101A*, 241 (1996).
86. J. L. Margitfalvi, M. Hegedüs, E. Tfirst, E. Tálas, 17th *Organic Catalysis Society Meeting, New-Orleans, 29 March – 2 April.*
87. P. B. Wells, K. E. Simons, J. A. Slipszenko, S. P. Griffiths, D. F. Ewing, *J. Mol. Catal. A* 146, 159 (1999).
88. G. Farkas, K. Fodor, A. Tungler, T. Mathe, G. Toth, R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal. A*, 138, 123 (1999).
89. S. P. Griffiths, P. Johnston, W. A. H. Vermeer, P. B. Wells, *Chem. Commun.* 2431 (1994).

90. M. Bartok, K. Felföldi, G. Szöllösi, T. Bartok, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 68, 371 (1999).
91. B. Minder, M. Schürch, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Lett.*, 31, 143 (1995).
92. B. Minder, M. Schürch, T. Mallat, A. Baiker, T. Heinz and A. Pfaltz, *J. Catal.*, 160, 261 (1996).
93. A. Baiker, *J. Mol. Catal. A*, 115, 473 (1997).
94. A. Pfaltz, T. Heinz, *Topics Catal.*, 4, 229 (1997).
95. M. Schürch, T. Heinz, R. Aeschimann, T. Mallat, A. Pfaltz and A. Baiker, *J. Catal.*, 173, 187 (1998).
96. G. Szöllösi, C. Somlai, P. T. Szabo, M. Bartok, *J. Mol. Catal. A*, 170, 165 (2001).
97. M. Bartok, B. Török, K. Balazsik, T. Bartok, *Catal. Lett.*, 73, 127 (2001).
98. T. Heinz, G. Wang, A. Pfaltz, B. Minder, M. Schürch, T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Commun.*, 1421 (1995).
99. H. U. Blaser, H. P. Jalett, D. M. Monti, A. Baiker, J. T. Werhli, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 67, 147 (1991).
100. M. Bartok, T. Bartok, G. Szöllösi, K. Felföldi, *Catal. Lett.*, 61, 57 (1999).
101. B. Minder, T. Mallat, A. Baiker, G. Wang, T. Heinz, A. Pfaltz, *J. Catal.*, 154, 371 (1995).
102. G. Wang, T. Heinz, A. Pfaltz, B. Minder, T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Commun.*, 2047 (1994).
103. R. L. Augustine, S. K. Tanielyan, L. K. Doyle, *Tetrahedron: Asym.*, 4, 1803 (1993).
104. T. Bürgi, Z. Zhou, N. Künzle, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.*, 183, 405 (1999).
105. M. von Arx, T. Mallat, A. Baiker, in: *Supported Reagents and their Applications*, eds. D. C. Sherrington, A. P. Kybett (Royal Soc. Chem., Special Publication, Cambridge, 2001).
106. M. von Arx, T. Mallat and A. Baiker, *J. Catal.*, 193, 161 (2000).
107. J. L. Margitfalvi, E. Talas, M. Hegedus, *Chem. Commun.*, 645 (1999).
108. K. Borszky, T. Mallat, A. Baiker, *Tetrahedron: Asym.*, 8, 3745 (1997).

109. Y. Nitta, A. Shibata, *Chem. Lett.*, 2, 161 (1998).
110. T. Bürgi, A. Baiker, *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 12920 (1998).
111. G. D. H. Dijkstra, R. M. Kellogg, H. Wynberg, J. S. Svendsen, I. Marko, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 8069 (1989).
112. G. D. H. Dijkstra, R. M. Kellogg, H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, 55, 6121 (1990).
113. M. Bartok, K. Felföldi, G. Szöllösi, T. Bartok, *Catal. Lett.*, 61, 1 (1999).
114. M. Bartok, K. Felföldi, B. Török, T. Bartok, *Chem. Commun.*, 2605 (1998).
115. G. Szöllösi, K. Felföldi, T. Bartok, M. Bartok, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 71, 99 (2000).
116. A. Baiker, *J. Mol. Catal. A*, 163, 205 (2000).
117. I. M. Sutherland, A. Ibbotson, R. B. Moyes and P. B. Wells, *J. Catal.*, 125, 77 (1990).
118. K. E. Simons, P. A. Meheux, S. P. Griffiths, I. M. Sutherland, P. Johnston, P. B. Wells, A. F. Carley, M. K. Rajumon, M. W. Roberts and A. Ibbotson, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 113, 365 (1994).
119. R. Raval, *Cattech*, 5, 12 (2001).
120. C. Bond, P. A. Meheux, A. Ibbotson and P. B. Wells, *Catal. Today* 10, 371 (1991).
121. B. Minder, T. Mallat, P. Skrabal and A. Baiker, *Catal. Lett.*, 29, 115 (1994).
122. O. Schwalm, J. Weber, J. Margitfalvi and A. Baiker, *J. Mol. Struct.*, 297, 285 (1993).
123. O. Schwalm, B. Minder, J. Weber and A. Baiker, *Catal. Lett.*, 23, 271 (1994).
124. M. Schürch, O. Schwalm, T. Mallat, J. Weber and A. Baiker, *J. Catal.*, 169, 275 (1997).
125. T. Bürgi and A. Baiker, *J. Catal.*, 194, 445 (2000).
126. R. L. Augustine and S. K. Tanielyan, *J. Mol. Catal. A*, 112, 93 (1996).
127. A. Saus, K. Zimmermann and O. Gürtler, *Chem. Ztg.*, 115, 252 (1991).
128. X. Zuo, H. Liu and M. Liu, *Tetrahedron Lett.*, 39, 1941 (1998).
129. X. Zuo, H. Liu, C. Guo and X. Yang, *Tetrahedron* 55, 7787 (1999).

130. H. Bönemann and G. A Braun, *Chem. Eur. J.*, 3, 1200 (1997).
131. T. Mallat, S. Frauchiger, P. J. Kooyman, M. Schürch and A. Baiker, *Catal. Lett.*, 63, 121 (1999).
132. B. Török, K. Balazsik, G. Szöllösi, K. Felföldi and M. Bartok, *Chirality* 11, 470 (1999).
133. J. L. Margitfalvi, E. Tfirst, *J. Mol. Catal. A* 139, 81 (1999).
134. Y. B. Xiang, K. Snow and M. Belley, *J. Org. Chem.*, 58, 993 (1993).
135. H. U. Blaser, H. P. Jallet, M. Garland, M. Studer, H. Thies and A. W. Tijani, *J. Catal.*, 173, 282 (1998).
136. D. Y. Murzin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 4784 (1997).
137. J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* 6, 1816 (1994).
138. S. S. Kim, A. Karkamkar, T. J. Pinnavaia, M. Kruk and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* 105, 7663 (2001).
139. J. L. Margitfalvi, E. Tálas, E. Tfirst, C. V. Kumar and A. Gergely, *Appl. Catal. A: General* 191, 177 (2000).
140. D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* 86, 5208 (1992).
141. D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* 87, 5516 (1983).
142. D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* 105, 3767 (1983).
143. T. Yanagisawa, K. Kuroda, C. Kato, *Reactivity Solids*, 5, 167 (1988).
144. T. Yanagisawa, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 3743 (1989).
145. J. M. Rojo, J. Sanz, E. Ruiz-Hitzky, J. M. Z. Serratosa, *Anorg. Allg. Chem.*, 540/541, 227 (1986).
146. E. Ruiz-Hitzky, J. M. Rojo, *Nature*, 287, 28 (1980).
147. W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau, *Zeolites*, 18, 408 (1997).
148. R. A. A. Melo, M. V. Giotto, J. Rocha, E. A. Urquieta-González, *Materials Research*, 2, 173 (1999).
149. C. -F. Cheng, W. Zhou; et al., *J. Am. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93, 359 (1997).

150. A. Montes, E. Consenza, G. Giannetto, E. Urquieta, R. A. Melo, N. S. Gnep, M. Guisnet, Mesoporous Molecular Sieves, L. Bonneviot, F. Béland, C. Danumah, S. Giasson, S. Kaliaguine, eds., Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, The Netherlands, 117, 237 (1998).
151. R. Mokaya, W. Jones, Chem. Commun., 981 (1996).
152. H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Frike, Solid State Ionics, 101, 271 (1997).
153. S. A. Araujo, M. Ionashiro, V. J. Fernández Jr., A. S. Araujo, J. Thermal Análisis and Calorimetry, 64, 801 (2001).
154. J. Cui, J. Yue, Y. H. Sun, W. Y. Dong, Z. Gao, Progress in Zeolite and Microporous Materials, H. Chon, H. K. Ihm, Y. S. Uh, eds., Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier, The Netherlands, 105, 687 (1997).
155. X. S. Zhao, G. Q. Lu, J. Phys. Chem. B, 102, 1556 (1998).
156. G. E. Maciel, D. W. Sindorf, J. Am. Chem. Soc., 102, 7606 (1980).
157. J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, J. L. Schlenker, D. H. Olson, E. W. Sheppard, Chem. Mater., 6, 2317 (1994).
158. S. Hitz, R. Prins, J. of Catal., 168, 194 (1997).
159. C. Y. Chen, S. O. Xiao, M. E. Davis, Microporous Mater., 4, 20 (1995).
160. A. Léonard, J. L. Blin, M. Robert, P. A. Jacobs, A. K. Cheetham, B. L. Su, Langmuir, 19, 5484 (2003).
161. C. Boissiere, A. Larbot, C. Bourgaux, E. Prouzet, C. A. Bunton, Chem. Mater., 13, 3580 (2001).
162. C. Boissiere, M. A. U. Martines, M. Tokumoto, A. Larbot, E. Prouzet, Chem. Mater., 15, 509 (2003).
163. A. Mastalir, Z. Király, J. Catal., 220, 372 (2003).
164. C. E. Gigola, H. R. Aduriz, P. Bodnariuk, Appl. Catal., 627, 133 (1986).
165. Y. A. Ryndin, L. V. Nosova, A. I. Boronin, A. J. Chuvilin, Appl. Catal., 42, 131 (1988).
166. A. Sárkány, A. H. Weiss, L. Guzzi, J. Catal., 98, 550 (1986).

167. P. Albers, K. Seibold, G. Prescher, H. Müller, *Appl. Catal.*, 146, 135 (1999).
168. G. del Angel, J. L. Benitez, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 94, 409 (1994).
169. D. Duca, L. F. Liotta, G. Deganello, *Catal. Today*, 24, 15 (1995).
170. D. Duca, L. F. Liotta, G. Deganello, *J. Catal.*, 154, 69 (1995).
171. G. del Angel, J. L. Benitez, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 51, 547 (1993).
172. M. Bartók, *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis* (Wiley, Chichester, 1985).
173. R. L. Burwell, *Chem. Rev.*, 57, 895 (1957).
174. G. C. Bond, P. B. Wells, *J. Catal.*, 5, 65 (1966).
175. Z. M. Michalska, B. Ostaszewski, J. Zientarska, J. W. Sobczak, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 129, 207 (1998).
176. J. M. Tour, J. P. Cooper, S. L. Pendalwar, *J. Org. Chem.*, 55, 3452 (1990).
177. J. Margitfalvi, P. Szedlacsek, M. Hegedus, F. Nagy, *Appl. Catal.*, 15, 69 (1985).
178. Z. Paál, Z. Zhan, *Langmuir*, 13, 3752 (1997).
179. Z. Paál, X. Lun Xu, J. Paál-Lukács, W. Vogel, M. Muhler, R. Schlögl, *J. Catal.*, 152, 252 (1995).
180. C. A. Henrick, *Tetrahedron*, 33, 1845 (1977).
181. G. Carturan, G. Facchin, G. Cocco, S. Enzo, G. Navazio, *J. Catal.*, 76, 405 (1982).
182. W. Palczewska, in: Z. Paál, P. G. Menon Eds. *Hydrogen Effects in Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1988.
183. R. K. Nandi, P. Georgopoulos, J. B. Cohen, J. B. Butt, R. L. Burwell, D. H. Bilderback, *J. Catal.*, 77, 421 (1982).
184. N. Marín-Astorga, G. Pecchi, J. L. G. Fierro, P. Reyes, *Catal. Lett.*, 91, 115 (2003).
185. M. Crocker, J. G. Buglass, R. H. M. Herold, *Chem. Mater.*, 5, 105 (1993).
186. M. Varga, A. Molnár, M. Mohai, M. Janik-Czachor, A. Szummer, *Appl. Catal. A: General*, 234, 167 (2002).

187. M. Crocker, R. H. M. Herold, J. G. Buglass, P. Companje, *J. Catal.*, 141, 700 (1993).
188. B. M. Choudary, G. V. Sharma, P. Bharanthi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 465 (1989).
189. B. M. Choudary, K. Ravi Kumar, M. Lakshmi Kantam, *J. Catal.*, 130, 41 (1991).
190. B. M. Choudary, P. Bharathi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1505 (1987).
191. H. Lindlar, R. Dubuis, *Org. Synthesis*, 46, 89 (1966).
192. G. Carturan, G. Cocco, G. Facchin, G. Navazio, *J. Mol. Catal.*, 26, 385 (1984).
193. G. Deganello, D. Duca, L. F. Liotta, A. Martorana, A. M. Venezia, A. Benedetti, G. Fagherazzi, *J. Catal.*, 151, 125 (1995).
194. M. Boudart, H. S. Hwang, *J. Catal.*, 39, 44 (1975).
195. G. C. Bond, *Chem. Soc. Rev.*, 20, 441 (1991).
196. S. Hub, L. Hilaire, R. Touroude, *Appl. Catal.*, 36, 307 (1988).
197. G. Deganello, D. Duca, A. Martorana, G. Fagherazzi, A. Benedetti, *J. Catal.*, 150, 127 (1994).
198. X. C. Guo, R. J. Madix, *J. Catal.*, 155, 336 (1995).
199. P. Sautet, J. F. Paul, *Catal. Lett.*, 9, 245 (1991).
200. T. Ouchaib, J. Massardier, A. Renouprez, *J. Catal.*, 119, 517 (1989).
201. M. Arpád, S. Antal, V. Mónika, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 173, 185 (2001).
202. M. Krawczyk, J. Sobczak, W. Palczewska, *Catal. Lett.*, 17, 21 (1993).
203. C. A. Hamilton, S. D. Jackson, G. J. Kelly, R. Spence, D. De Bruin, *Appl. Catal. A: General*, 237, 201 (2002).
204. S. D. Jackson, G. J. Kelly, *Curr. Top. Catal.*, 1, 47 (1997).
205. L. Červený, V. Ruzicka, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 24, 503 (1997).
206. P. Sautet, J. F. Paul, *Catal. Lett.*, 9, 245 (1991).
207. S. D. Jackson, S. R. Watson, G. Webb, P. B. Wells, N. C. Young, in: Michael E. Ford (Ed.), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, p. 477, 2000.

208. C. P. Rader, H. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1443 (1962).
209. G. Webb, in: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper (Eds.), *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 21, Elsevier, Amsterdam, p. 1, 1978.
210. H. Arnold, F. Dobert, J. Gaube, in: G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5, Wiley, New York, p. 2165, 1997.
211. P. Kacer, L. Late, M. Kuzma, L. Červený, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **159**, 365 (2000).
212. Z. Dobrovolná, P. Kacer, L. Červený, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **130**, 279 (1998).
213. T. G. Rucker, M. A. Logan, T. M. Gentle, E. L. Muetterties, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.*, **90**, 2703 (1986).
214. T. M. Gentle, E. L. Muetterties, *J. Phys. Chem.*, **87**, 2469 (1983).
215. A. J. Roberts, S. Haq, R. Raval, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **92**, 4823 (1996).
216. M. A. Chesters, *J. Mol. Struct.*, **173**, 405 (1988).
217. A. Fricke, H. Graupner, L. Hammer, K. Muller, *Surf. Sci.*, **272**, 182 (1992).
218. J. P. Camplin, J. K. Eve, E. M. McCash, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4433 (2000).
219. S. D. Jackson, C. A. Hamilton, D. de Bruin, G. J. Kelly, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **73**, 77 (2001).
220. Ph. Maetz, R. Touroude, *Appl. Catal.*, **149**, 189 (1997).
221. Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A*, **173**, 185 (2001).
222. U. K. Singh, M. A. Vannice, *Appl. Catal. A*, **213**, 1 (2001).
223. J. H. Hildebrand, *J. Phys. Chem.*, **58**, 671 (1954).
224. E. E. Gonzo, M. Boudart, *J. Catal.*, **52**, 462 (1978).
225. M. Boudart, G. Djega-Mariadassou, *Kinetics of heterogeneous Catalytic Reactions*, Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, 1984.
226. H. U. Blaser, H. P. Jalett, M. Müller, M. Studer, *Catal. Today*, **37**, 441 (1997).
227. P. A. Meheux, A. Ibbotson, P. B. Wells, *J. Catal.*, **128**, 387 (1991).

228. M. Garland, H. U. Blaser, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7048 (1990).
229. B. J. Oleksyn, *Acta Cryst. B*, 38, 1832 (1982).
230. W. A. H. Vermeer, A. Fulford, P. Johnston, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1053, (1993).
231. R. L. Augustine, R. W. Warner, M. J. Melnick, *J. Org. Chem.*, 49, 4853 (1984).
232. X. Zuo, H. Liu, J. Tian, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 157, 217 (2000).
233. B. Minder, T. Mallat, K. H. Pickel, K. Steiner and A. Baiker, *Catal. Lett.*, 34 (1995) 1.
234. W. Reschetilowski, U. Böhmer and J. Wiehl, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84, 2021 (1994).
235. J.A. Slipszenko, S.P. Griffiths, P. Johnston, K.E. Simons, W.A.H. Vermeer and P.B. Wells, *J. Catal.*, 179, 267 (1998).
236. M. Studer, V. Okafor and H.U. Blaser, *Chem. Commun.*, 1053 (1998).
237. J. L. Margitfalvi, E. Tálas, A. Gömory, en proceso de publicación.
238. H. U. Blaser, F. Spindler, M. Studer, *Appl. Catal. A*, 221, 119 (2001).
239. E. Toukoniitty, P. Mäki-Arvela, M. Kuzma, A. Vilella, A. K. Neyestanaki, T. Salmi, R. Sjöholm, R. Leino, E. Laine, D. Y. Murzin, *J. Catal.*, 204, 281 (2001).
240. D. Y. Murzin, P. Mäki-Arvela, T. Salmi, *Kinetics and Catalysis*, 44, 323 (2003).
241. E. Toukoniitty, P. Mäki-Arvela, A. K. Neyestanaki, T. Salmi, A. Vilella, R. Leino, R. Sjöholm, E. Laine, J. Väyrynen, T. Ollonqvist, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130, 3363 (2000).
242. E. Toukoniitty, P. Mäki-Arvela, V. Nieminen, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Kinetics and Catalysis*, 44, 562 (2003).
243. E. Toukoniitty, B. Sevcikova, N. Kumar, P. Maki-Arvela, T. Salmi, J. Väyrynen, T. Ollonqvist, E. Laine, P. J. Kooyman and D. Y. Murzin., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135, 23 (2000).