

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. LA CATÁLISIS EN LA INDUSTRIA DE LA QUÍMICA FINA.

Una parte cada vez más importante de la industria química está dedicada en la actualidad a la producción de compuestos de alto valor añadido, tales como algunos principios activos o intermediarios sintéticos de gran uso en las industrias farmacéuticas, de cosméticos, de aditivos alimentarios y perfumes [1,2].

Un número elevado de estos compuestos, algunos de los cuales se encuentran descritos en la Figura 1.1, se obtienen mediante reacciones orgánicas en fase líquida [3], que utilizan como catalizadores homogéneos ácidos y sales de ácidos [4,5]. Muchos de estos procesos, que se conocen genéricamente como procesos de química fina (“fine chemicals process”) [6], utilizan todavía cantidades estequiométricas de metales de transición (KMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$, etc.), generando una importante cantidad de subproductos con los consiguientes problemas operativos de recuperación del producto final.

En la Tabla 1.1 se compara el volumen de residuos generados por Kg de producto formado (Factor E) [6] en diversos tipos de industrias, observándose que muy al contrario de la opinión generalizada, las industrias farmacéuticas y de química fina son las que generan, relativamente, una mayor cantidad de residuos. Los valores tan significativos del Factor E en este tipo de procesos son debidos a los bajos rendimientos obtenidos por paso de síntesis, y principalmente al uso de un exceso de reactivos, y a las etapas de neutralización necesarias para aislar el producto final.

Tabla 1.1. El Factor E en las diversas industrias químicas [6].

Industria	Volumen de producción (Ton.)	Factor E (kg subproductos / kg producto)
Refinería	$10^6 - 10^8$	≈ 0.1
Productos a gran escala	$10^4 - 10^6$	$< 1 - 5$
Química fina	$10^2 - 10^4$	$5 - 50$
Farmacéutica	$10 - 10^3$	$25 > 100$

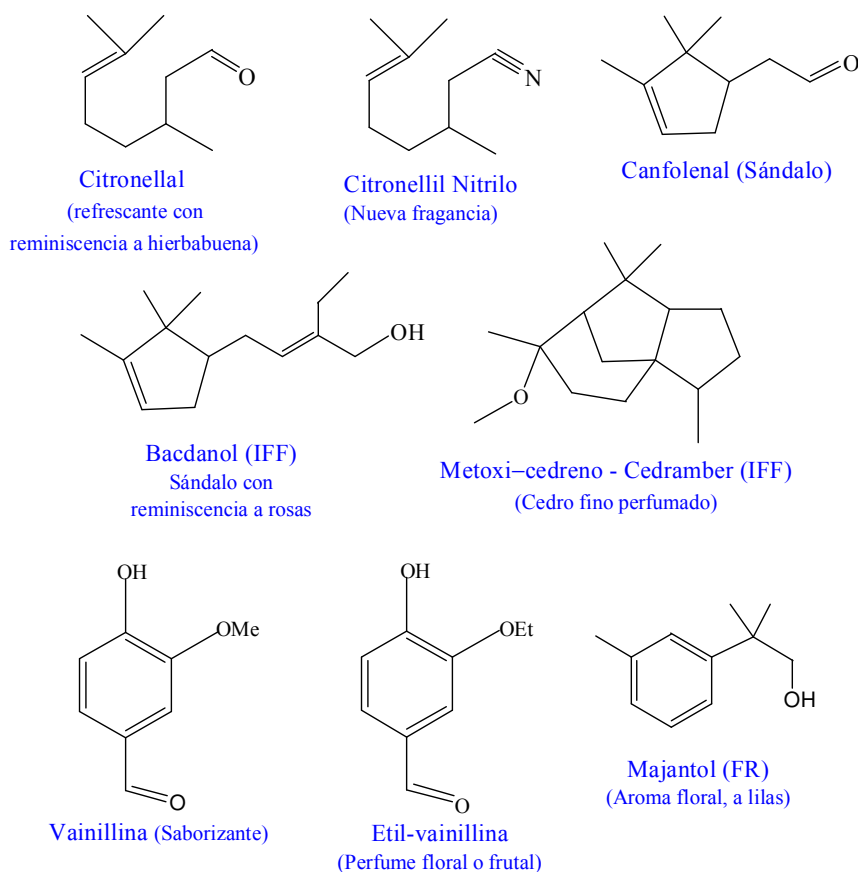


Figura 1.1. Algunos compuestos orgánicos utilizados como principios en fragancias y saborizantes [7].

Las restricciones impuestas por las nuevas normativas medioambientales y las tendencias innovadoras de la llamada Química Verde son los motores que impulsan la necesaria sustitución de los procesos industriales clásicos que utilizan cantidades estequiométricas de reactivos inorgánicos, por métodos catalíticos alternativos que conduzcan a una mejora en el Factor E y aumenten la eficiencia del proceso. Dicha eficiencia se encuentra también relacionada con el concepto de Ahorro Atómico [6], que ofrece una idea cuantitativa respecto a la cantidad de átomos introducidos como reactivos que terminan en el producto deseado (Ecuación 1.1).

$$\text{Ecuación 1.1} \quad \text{Ahorro Atómico (\%)} = \frac{\text{PM del producto deseado}}{\sum \text{PM de todos los productos}}$$

De forma continuada, muchos de los procesos más utilizados en química fina (sulfonaciones, nitraciones, acilaciones, alquilaciones y oxidaciones) y que normalmente conducían a un ahorro atómico negativo, van sustituyéndose por métodos catalíticos alternativos que hacen uso de catalizadores sólidos y no generan efluentes contaminantes para el medio ambiente [8]. Así por ejemplo, la obtención del acetoanisol, importante intermedio para otros productos de química fina como PARSOL 1789[®] o 2-metoxi-acetil-naftaleno, se llevaba a cabo en fase líquida en diclorometano y usando AlCl_3 como catalizador, dando lugar a la producción de 4500 kg de sales inorgánicas por tonelada de producto. Actualmente, Rhodia obtiene el acetoanisol con un mejor rendimiento atómico, generando sólo 35 kg de subproducto (ácido acético) por ton. de producto, mediante un proceso catalítico en un reactor de lecho fijo que no requiere el uso de disolvente y que utiliza un catalizador ácido de tipo zeolítico [9] (Figura 1.2).

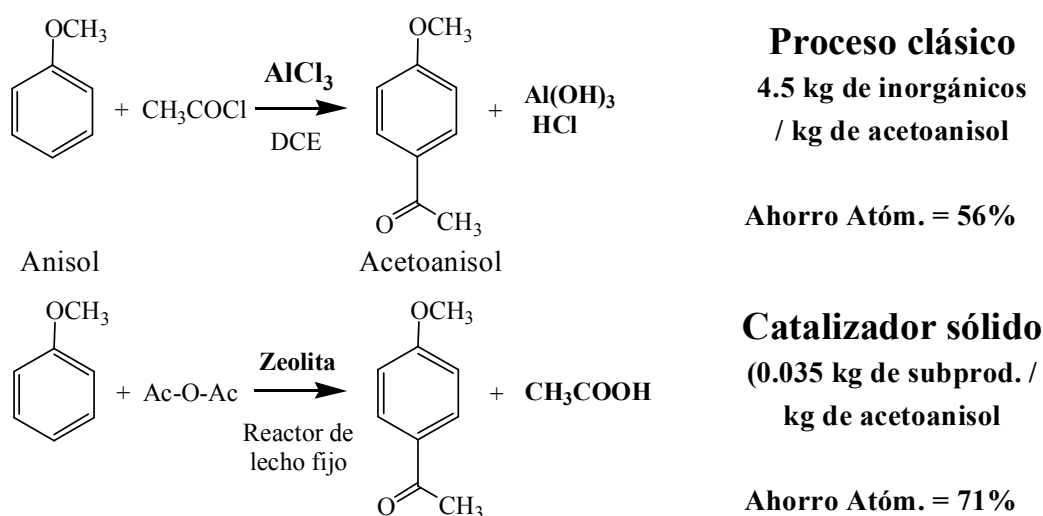


Figura 1.2. Procesos alternativos para la obtención del acetoanisol.

Otro ejemplo de mejora del Factor E lo constituye la obtención de hidroquinona (Figura 1.3), proceso que normalmente se llevaba a cabo en las etapas finales mediante oxidación de anilina con MnO_2 y H_2SO_4 , y posterior reducción del producto intermedio con Fe / HCl para dar la hidroquinona (proceso Eastman) [10], con un enorme gasto atómico y bajos rendimientos. La

alternativa catalítica propuesta por los investigadores de Enichem usando Ti-silicalita como catalizador con H_2O_2 como oxidante [11,12] parte del fenol y obtiene la correspondiente hidroquinona con un apreciable ahorro atómico y mínima producción de subproductos [13].

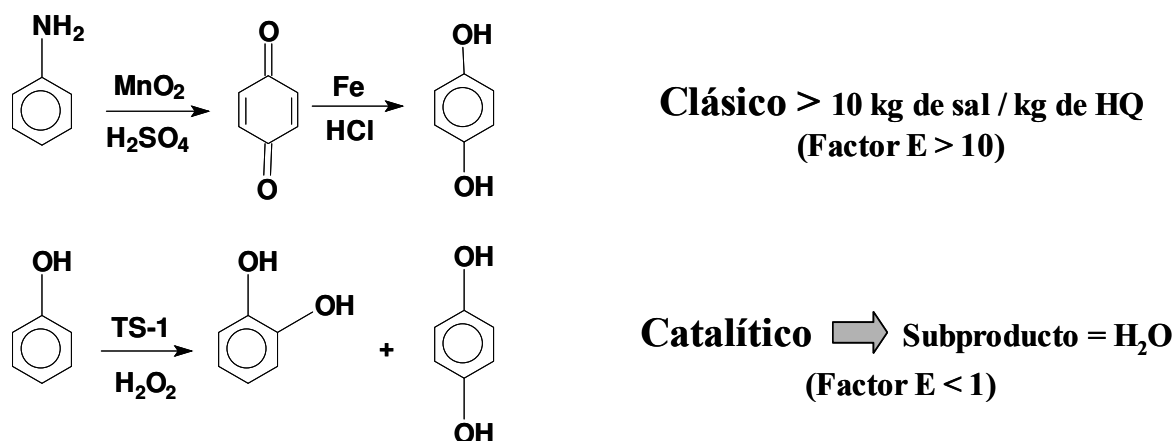


Figura 1.3. Procesos alternativos para la obtención de hidroquinona (HQ).

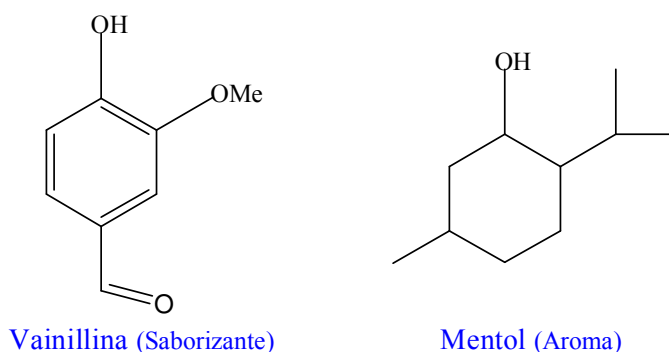
1.1.1. Principales características de la industria de química fina.

Comparativamente, los productos de química fina difieren considerablemente de aquellos producidos a gran escala, no sólo en sus precios relativos en el mercado o en el nivel de producción, sino también en los tiempos de vida medios en el mercado que suelen ser relativamente cortos (entre 10 y 20 años) para los primeros, mientras que los productos a gran escala presentan una media del tiempo de vida entre 20 y 50 años [14]. Sin embargo, tanto los tiempos como el coste total de la investigación y desarrollo para los productos de química fina suelen ser bastante menores, lo cual les otorga una gran ventaja competitiva, siempre y cuando la materia prima y la tecnología del proceso no aumenten en demasía el precio del producto final (Tabla 1.2).

Algunos pocos productos de química fina, tales como la vainillina (aroma a vainilla), o el mentol (fragancia mentolada), entre otros, pueden ser considerados productos a gran escala por sus elevados niveles de producción y rendimientos económicos [15] (Figura 1.4).

Tabla 1.2. Productos de química fina vs. productos a gran escala.

	Productos de Química Fina	Productos a Gran Escala
Producción anual (Ton)	$10^2 - 10^4$	$10^4 - 10^6$
Precio (\$/kg)	10 - 100	1 - 10
Tiempo de I + D (años)	0 - 6	5 - 10
Ganancias (Millón \$)	1 - 100	50 - 500

**Figura 1.4.** Productos de química fina de producción a gran escala ($>10^5$ Tons. anuales)

Los procesos a desarrollar en la industria de química fina deben tener en cuenta una serie de factores y condiciones esenciales, algunas de las cuales se enumeran en la siguiente tabla:

Tabla 1.3. Principales características de la industria de la química fina [16].

Moléculas	Procesos	Requerimientos Catalíticos
Relativamente complejas	Varias etapas	Alta selectividad
Varios grupos funcionales	Reacciones orgánicas clásicas	Utilizables en diferentes reacciones
Estabilidad térmica limitada	Reactores batch y en disolución	Actividad a bajas temperaturas
Corto tiempo de desarrollo	Equipos multi-propósito	Tecnología sencilla

La creciente complejidad de las moléculas orgánicas en la industria de química fina, la coexistencia de varios grupos funcionales, y la necesidad de obtener productos con altas quimio-, regio-, e incluso estereoselectividades, son factores a tener en cuenta a la hora de seleccionar un proceso de producción. Por lo general, y dados los altos puntos de ebullición y la limitada estabilidad térmica de este tipo de compuestos, se prefieren reacciones en fase líquida y a temperaturas moderadas. Esto no implica que en algunos casos, como por ejemplo la obtención de citral desarrollada por BASF utilizando O_2 y un catalizador de Ag soportado sobre SiO_2 [17], los procesos en fase gaseosa sean muy eficientes. Por otro lado, y a diferencia de los productos en gran escala que utilizan procesos en continuo y exclusivos para un único producto, los procesos en química fina suelen ser discontinuos (reactores batch) y con carácter multi-operacional, lo cual otorga a esta industria una gran versatilidad y ventajas competitivas. En contrapartida, este tipo de industria es muy sensible a consideraciones medioambientales. En este sentido, no sólo es importante considerar la cantidad de subproductos generados, sino también el tipo, naturaleza y grado de toxicidad de los reactivos que se utilizan y de los desechos finales, teniendo en cuenta que las legislaciones vigentes en países desarrollados son muy exigentes en lo relacionado al vertido de efluentes y residuos sólidos, transporte, almacenamiento y uso de reactivos peligrosos y nocivos para el hombre y el medio ambiente. Con este fin, se utiliza normalmente un cociente medio-ambiental EQ (Ecuación 1.2), en muchos casos traducido como ECU [18], que viene dado por el factor E multiplicado por un valor arbitrario Q que gradúa la agresividad hacia el medio ambiente del reactivo. Así por ejemplo, si se le asigna un valor Q de 1 al NaCl, entonces las sales de cromo pueden tener un valor $Q = 100$.

$$\text{Ecuación 1.2.} \quad EQ = (\text{kg residuo} / \text{kg producto}) \cdot Q \text{ (grado de agresividad hacia el medio ambiente)}$$

En consecuencia, el uso estequiométrico de reactivos y catalizadores que poseen una alta toxicidad y que son ecológicamente indeseables es cada vez más restrictivo. Es por ello, que reactivos utilizados frecuentemente como

fosfógeno, ácido sulfúrico, fluoruro de hidrógeno, ácido peracético, o halógenos, están siendo sustituidos por otros alternativos. De esta manera, los sólidos ácidos se convierten en una interesante opción frente a los ácidos convencionales, con las ventajas de su facilidad de operación y la posibilidad de reutilización que ofrece grandes beneficios económicos.

Así mismo, la selección del disolvente en este tipo de procesos adquiere una gran importancia, ya que en razón de su toxicidad o dificultades de manipulación, disolventes de uso corriente en reacciones de química orgánica, como por ejemplo éter, benceno, o compuestos halogenados, no son recomendables. En este caso, la mejor opción sería no utilizar disolvente, con las consecuentes ventajas económicas y de disminución de volumen del reactor. Si realmente es necesaria la utilización de un disolvente, es preferible que éste sea agua. Sin embargo, muchos catalizadores no actúan de la manera adecuada en presencia de agua, e incluso puede ocurrir que se produzca una inhibición total de la actividad catalítica. Un avance en este aspecto es el desarrollo de catalizadores eficaces en reacciones que ocurren en sistemas bifásicos agua / orgánico, como por ejemplo los peroxotungstofosfatos (HPA's) en presencia de un agente de transferencia de fase [19-24]. Otra vía alternativa son los procesos biocatalíticos que utilizan enzimas en medio acuoso [25], como por ejemplo el uso de cloroperoxidasa para catalizar la oxidación asimétrica de sulfuros a sulfóxidos (ee \approx 99%) [26], o los llamados catalizadores biomiméticos, que imitan el comportamiento de las enzimas, como los complejos de Mn, Fe o Ru pentacoordinados que simulan la acción de la Citocromo P-450, y son empleados en diversas reacciones de oxidación en fase acuosa en presencia de peróxidos [27].

1.1.2. El tipo de oxidante.

A diferencia de los procesos industriales a gran escala, donde la elección del oxidante se ve limitada por razones económicas al oxígeno molecular en la mayoría de los casos, el alto valor añadido de los productos de química fina permite una selección más amplia del tipo de oxidante. En este caso, la elección del tipo de oxidante más adecuado químicamente evita, por ejemplo,

las reacciones secundarias vía radicales libres producidas por las oxidaciones con O₂, que disminuyen las selectividades a los productos deseados.

En la selección del oxidante adquiere gran significación la capacidad dadora de oxígeno del reactivo. En la tabla 1.4 se puede observar el porcentaje de oxígeno activo para algunos de los oxidantes más utilizados en química. Sin embargo, otros factores tales como el precio, la facilidad de manipulación y las consideraciones medio ambientales, deben tenerse en cuenta a la hora de elegir el oxidante más adecuado para llevar a cabo un proceso a escala industrial.

Cuando el oxígeno molecular no resulta conveniente debido a las reacciones secundarias radicalarias, la mejor opción es el peróxido de hidrógeno, ya que además de ser económicamente accesible para la obtención de productos de alto valor añadido, posee una buena capacidad dadora de oxígeno, el subproducto liberado es el agua. Sin embargo, otros oxidantes como el tert-butil hidroperóxido (TBHP) o el ácido peracético, son frecuentemente utilizados en diferentes reacciones orgánicas.

Tabla 1.4. Tipos de oxidante [17].

Oxidante	% Oxígeno activo	Subproducto
H ₂ O ₂	47.0 ^a	H ₂ O
O ₃	33.3	O ₂
CH ₃ CO ₃ H	26.6	CH ₃ CO ₂ H
<i>t</i> -BuO ₂ H	17.8	<i>t</i> -BuOH
NaClO	21.6	NaCl
NaClO ₂	19.9 ^b	NaClO
NaBrO	13.4	NaBr
HNO ₃	25.4	NO _x
C ₅ H ₁₁ NO ₂ ^c	13.7	C ₅ H ₁₁ NO
KHSO ₅	10.5	KHSO ₄
NaIO ₄	7.0 ^b	NaI
PhIO	7.3	PhI

a- Basado en H₂O₂ al 100%. b- Asumiendo que se consume un átomo de oxígeno.

c- *N*-Metilmorfolina-*N*-óxido.

1.1.3. El uso de catalizadores en las industrias de química fina, petroquímica y refino.

En 1999, el mercado mundial de catalizadores (incluyendo metales preciosos) facturó valores cercanos a los 9000 M\$, siendo la distribución por procesos la que se muestra en la Figura 1.5. Del total de catalizadores producidos, cerca del 40% son sólidos (640000 tons. anuales). La previsión para el año 2005 estima un crecimiento aproximado en la producción y ventas cercanos al 18%, variando la relación según los mercados de Europa y USA [28-30].

La mayoría de estos catalizadores se utilizan en procesos del refino del petróleo: cracking, hidrotratamiento, hidrocracking, reformado, producción de H₂, polimerizaciones, isomerizaciones. Los procesos de petroquímica, tales como las transformaciones de aromáticos mediante reacciones de alquilación, isomerización, desproporciónación / trans-alquilación, tienen también un impacto apreciable en el consumo global de catalizadores.

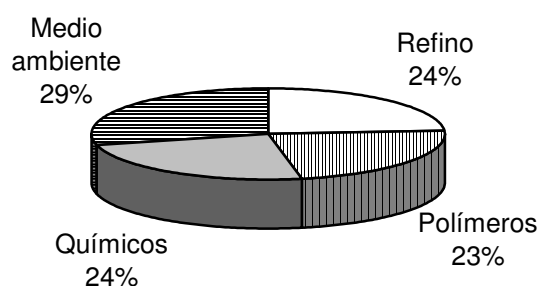


Figura 1.5. Distribución del uso de catalizadores en procesos industriales.

Dentro de los catalizadores sólidos, las zeolitas y en general los tamices moleculares adquieren cada día mayor aplicabilidad tanto en el campo de la petroquímica como del refino [31], aunque en el caso de las zeolitas su mayor consumo está relacionado con las industrias de detergentes y adsorbentes, estando sólo el 12% de la producción total de estos materiales sólidos destinada a su uso como catalizadores.

En el caso de la química fina, el uso a nivel mundial de catalizadores sólidos está cada vez más extendido, aunque resulta aún incipiente en relación a las miles de toneladas consumidas por los procesos a gran escala. Una de las características principales de los procesos de química fina, y en particular de los procesos de oxidación catalíticos, es que las reacciones se llevan a cabo en fase líquida. El uso de catalizadores homogéneos tiende a sustituirse, cuando es posible, por catalizadores sólidos lo que facilita el manejo, la recuperación y regeneración del catalizador, separándolo de los productos deseados por simple filtración, con evidentes ventajas económicas y medio ambientales. De esto se deriva que los estudios dirigidos a la búsqueda y optimización de catalizadores sólidos altamente selectivos sean de especial relevancia en el campo de la catálisis.

1.2. ÁCIDOS DE LEWIS.

Por definición, un ácido de Lewis es un aceptor de electrones, capaz de recibirlos de una base de Lewis para conformar un aducto ácido-base [32]. Muchos metales, fundamentalmente metales de transición, se consideran ácidos de Lewis y se utilizan como tales en diferentes reacciones. Entre ellos cabe destacar:

Aluminio, Antimonio, Azufre, Boro, Cerio, Cobalto, Cobre, Estaño, Europio, Fósforo, Germanio, Hafnio, Hierro, Lantano, Litio, Magnesio, Molibdeno, Níquel, Paladio, Plata, Silicio, Talio, Titanio, Vanadio, Iterbio, Zinc, Zirconio

Distintos compuestos de los mencionados metales se utilizan como catalizadores ácidos de Lewis en reacciones de síntesis orgánica, destacando entre ellos BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 o TiCl_4 [33-36]. Estos reactivos clásicos activan los grupos funcionales de los sustratos con relativamente baja estereo-, regio-, y quimioselectividad. Sin embargo, la acidez de Lewis de estos metales puede ser modulada cuando se coordinan con diferentes ligandos orgánicos.

En general, todos los ácidos de Lewis se caracterizan por poseer una fuerte afinidad por varios heteroátomos presentes en moléculas orgánicas, particularmente nitrógeno y oxígeno (oxígenofilicidad), por lo que son capaces de generar complejos de coordinación 1:1, donde el sustrato orgánico se comporta como una base de Lewis [34]. La coordinación del ácido de Lewis induce la polarización de la molécula reactante como consecuencia de la pérdida de densidad electrónica del reactivo en beneficio del catalizador, activando la primera y produciendo la reacción química y el producto deseado. En una etapa final, el complejo [ácido de Lewis-producto] se disocia, regenerando el centro ácido para otro ciclo catalítico. La eficiencia catalítica del proceso estará determinada por cada una de estas etapas que pueden ser dimensionadas mediante las respectivas constantes, K_a , k_r y K_d (Figura 1.6) [37].

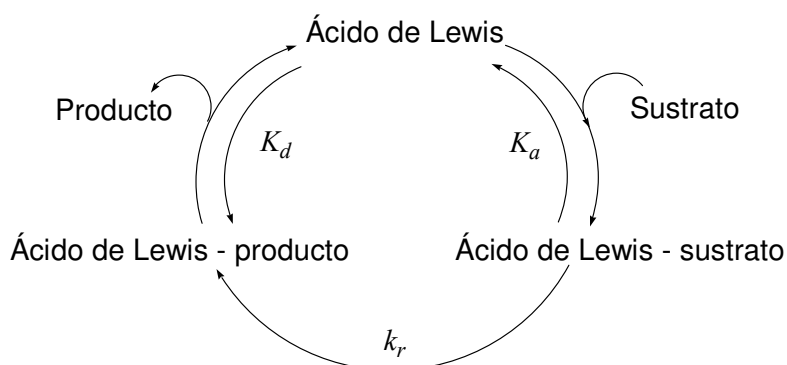


Figura 1.6. Esquema del proceso catalizado por un ácido de Lewis. Donde: K_a es la constante de asociación ácido de Lewis – sustrato, K_d es la constante de disociación ácido de Lewis – producto, y k_r es la constante de velocidad de la reacción química.

Con el fin de explicar la actividad catalítica de los ácidos de Lewis se puede hacer uso de dos conceptos: fuerza ácida y dureza-blandura del centro ácido. El primer concepto, fuerza ácida, se relaciona de manera intuitiva con las interacciones coulómbicas entre el catalizador y el sustrato, mientras que el segundo concepto, dureza-blandura, estaría más relacionado con las interacciones covalentes asociadas a los procesos de recubrimiento orbital entre los orbitales frontera.

De acuerdo con Pearson [38], los ácidos y bases duros (“Hard”) son, por lo general, átomos o moléculas pequeñas y no muy polarizables con cargas altamente localizadas. Por otro lado, ácidos y bases blandas (“Soft”) son átomos o moléculas fácilmente polarizables con cargas deslocalizadas. Una selección de especies ácidos de Lewis ordenados de acuerdo a su fortaleza ácida en solución acuosa se presenta en la Tabla 1.5.

De esta manera, la teoría predice altas estabilidades para aductos formados entre un ácido duro y una base dura, fundamentalmente por el resultado de interacciones electrostáticas, y entre ácido blando y base blanda, donde los enlaces covalentes pueden llegar a ser importantes. Los complejos formados por ácido duro – base blanda o viceversa, tienen usualmente escasa estabilidad. En términos cuantitativos, cuando se utiliza el concepto de dureza y blandura para predecir reactividades entre especies con dureza y blandura intermedias los resultados pueden no ser satisfactorios. El problema se complica todavía más cuando se utilizan disolventes que influyen sobre la reactividad del sistema.

Tabla 1.5. Clasificación de algunos ácidos de Lewis seleccionados de acuerdo al concepto dureza-blandura en solución acuosa [39].

Duros	Intermedios	Blandos
H ⁺	Fe ²⁺	Cu ⁺
Fe ³⁺	Ni ²⁺	Hg ²⁺
Co ³⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺
Al ³⁺	Zn ²⁺	
La ³⁺		

Los solventes más frecuentes en la catálisis vía ácidos de Lewis son apróticos y apolares, como por ejemplo diclorometano o benceno [40,41]. Los procesos catalizados por ácidos de Lewis con agua como disolvente son poco comunes, si bien actualmente la tendencia se está revirtiendo debido al éxito conseguido con algunos de ellos, que han encontrado incluso aplicación industrial. Este es, por ejemplo, el caso del proceso de hidroformilación

utilizando el complejo Rh(TPPTS) (tri-fenil-fosfina tri-sulfonada) desarrollado por Ruhr Chemie Rhone-Poulenc (Rhodia) [42]. El hecho de que la mayoría de los reactivos ácidos de Lewis comúnmente utilizados (BF_3 , TiCl_4 o AlCl_3 , entre otros) reaccionen violentamente con el agua hace que disolventes polares y próticos sean normalmente no deseables para este tipo de catalizadores. La incompatibilidad es debida a la fuerte interacción de estos solventes comportándose como bases de Lewis con el ácido de Lewis, compitiendo con el reactivo en la adsorción sobre el catalizador.

1.3. REACCIONES ORGÁNICAS CATALIZADAS POR ÁCIDOS DE LEWIS. LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN.

Los ácidos de Lewis clásicos, como por ejemplo AlCl_3 , TiCl_4 o SnCl_4 , son capaces de catalizar una gran variedad de reacciones de química orgánica llevadas a cabo en fase líquida y homogénea. Así por ejemplo, estos compuestos promueven la formación de nuevos enlaces C – C, uno de los procesos más importantes en síntesis orgánica [43]. Entre las reacciones de este tipo comúnmente catalizadas por ácidos de Lewis se pueden mencionar: alquilaciones y acilaciones de Friedel-Crafts [44,45], reacciones de Diels-Alder [46], diversas condensaciones aldólicas [47,48], adiciones de Michael [49], además de reordenamientos como el de Claisen [50] o isomerizaciones de cadena [51], entre otras (Figura 1.7).

Teniendo en cuenta el tipo de interacción que se produce entre el ácido de Lewis y el sustrato, y como evoluciona la reacción hasta llegar a los productos, los procesos catalizados por estos ácidos se pueden clasificar en dos grandes grupos (Figura 1.7). El primer grupo lo constituyen las reacciones de reordenamiento o isomerización en general, donde una vez formado el aducto ácido de Lewis – sustrato, el proceso deriva en la re-estructuración del sustrato terminando con la disociación del aducto y la liberación del correspondiente producto isomerizado (Grupo I). Por otro lado, algunos complejos ácido de Lewis – sustrato son lo suficientemente estables para reaccionar con otro reactivo en el sistema para generar el correspondiente producto bimolecular (Grupo II). En este segundo grupo se incluyen reacciones como las ya

mencionadas de Diels-Alder, adición de Michael, condensaciones aldólicas, además de esterificaciones [52], amidaciones [53], y muchas otras más (Figura 1.7). De esta manera, los grupos carbonilos presentes en compuestos saturados pueden activarse por coordinación con el ácido de Lewis, con importantes consecuencias sobre la reactividad y estereoquímica del proceso. Esto da lugar a toda una serie de reacciones, como por ejemplo las condensaciones de grupos carbonilos con dienos [54], las reacciones de Merweein-Ponndorf-Verley y Opennauer [55], o las reacciones tipo Barbier [56] y Mannich [57], todas ellas de gran importancia en síntesis orgánica.

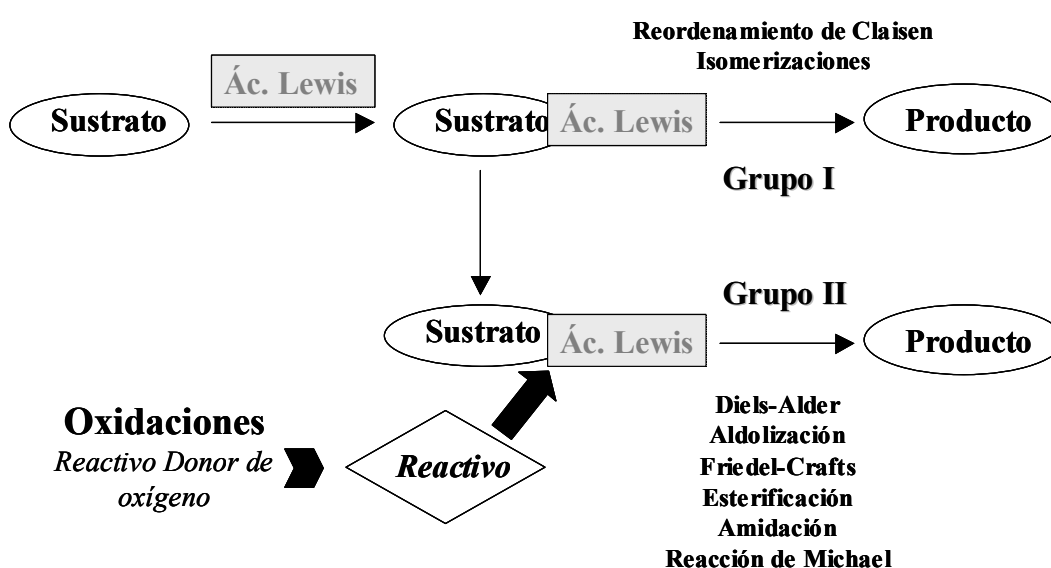


Figura 1.7. Clasificación de las reacciones orgánicas catalizadas por ácidos de Lewis.

En este segundo tipo de reacciones, cuando el reactivo foráneo al aducto ácido de Lewis – sustrato es un compuesto capaz de donar un oxígeno, la reacción se transforma en una oxidación catalítica, siendo el producto obtenido al final del proceso el sustrato oxidado. Las oxidaciones selectivas de alcanos [58], alquenos [59] y alcoholes [60], son ejemplos de este tipo de procesos en fase líquida y homogénea. Como oxidantes pueden utilizarse varios tipos de moléculas dadoras de oxígeno, aunque de todas ellas se prefiere el peróxido de hidrógeno por ser más económico y menos contaminante (ver Tabla 1.4, apartado 1.1.2).

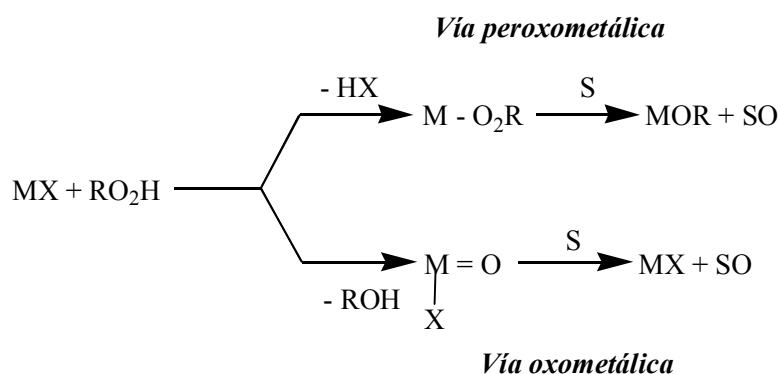
1.3.1. Los mecanismos de la oxidación catalítica. La transferencia de oxígeno.

Las oxidaciones catalíticas pueden tener lugar por tres mecanismos de reacción diferentes [61,62], a saber:

I. *Autooxidaciones por radicales libres.* La descomposición de la molécula de RO_2H en radicales se cataliza por iones metálicos (mecanismo Haber-Weiss) [63]. Estos últimos cambian su estado de oxidación en el proceso, que continúa con el esquema clásico de autooxidaciones. Estos procesos radicalarios poseen baja quimio- y regio-selectividad, aunque siguen siendo útiles para sustratos relativamente simples con una única posición reactiva. Ejemplos de ello son las conocidas autooxidaciones en fase líquida de ciclohexeno y cumeno con O_2 , base de sendos procesos industriales [64,65].

II. *Oxidación de sustratos coordinados a un ión metálico.* La reacción transcurre por coordinación al ión metálico obteniéndose como productos el correspondiente sustrato oxidado y la forma reducida del ión metálico, el cual se regenera posteriormente con un oxidante que puede ser oxígeno molecular o un dador de oxígeno (proceso de transferencia de oxígeno). Ejemplos de estos procesos lo constituyen la oxidación de olefinas con catalizadores de paladio(II) [17] y la deshidrogenación oxidativa de alcoholes [66].

III. *Transferencia de oxígeno.* En este caso la reacción se produce entre un dador de oxígeno y un sustrato orgánico catalizada por un metal o un catalizador orgánico. La transferencia de oxígeno puede ocurrir a través de intermedios oxometálicos o peroxometálicos, según se detalla en el siguiente esquema:



Esquema 1.1. Mecanismos de acción de los procesos de transferencia de oxígeno.

Elementos de transición tales como Ti, Zr, Mo y W, entre otros, reaccionan a través de intermedios peroxometálicos, como lo demuestran los estudios catalíticos en procesos de oxidación de olefinas a epóxidos con catalizadores homogéneos de Mo(VI) (Proceso Arco) [10], y de alcoholes a aldehídos con $ZrO(acac)_2$ [67]. Por el otro lado, la catálisis con Cr, Mn, y Fe implica la formación de intermedios oxometálicos [68], como ha sido propuesto en las reacciones de epoxidación de olefinas catalizadas por distintos tipos de complejos de Mn(III) [69]. Otros elementos como el vanadio pueden actuar a través de uno u otro mecanismo dependiendo del tipo de sustrato [17].

La principal diferencia entre ambas vías de transferencia de oxígeno radica en que en el mecanismo peroxometálico el ión metálico no cambia su estado de oxidación durante la reacción, y simplemente, al comportarse como un ácido de Lewis y coordinar al dador de oxígeno, aumenta el poder oxidante del grupo peroxo [68,70].

Muchos de los ácidos de Lewis utilizados normalmente como catalizadores en química orgánica actúan mediante un mecanismo de transferencia de oxígeno, que combina las ventajas de la oxidación catalítica con oxígeno molecular (económica y ecológicamente preferida) con las propias de los oxidantes estequiométricos tradicionales (alta selectividad y gran variedad de aplicaciones), aumentando el potencial uso de este tipo de ácidos dentro de la síntesis orgánica.

1.3.2. Catalizadores ácidos de Lewis homogéneos en oxidaciones selectivas.

En las últimas dos décadas, se han investigado y descubierto una enorme variedad de catalizadores ácidos de Lewis homogéneos capaces de catalizar en reacciones de oxidación selectiva en fase líquida. El diseño de catalizadores específicos para cada tipo de proceso, mediante la modificación del metal o el tipo de ligando unido a la especie metálica, ha hecho posible aumentar actividades y selectividades, e incluso llegar a la obtención de productos

enantioméricamente puros. Ejemplos de estos catalizadores lo constituyen los complejos de Ti(IV)-dietil-tartrato (Sharpless y col.) [71] y de Mn(III)-(salen) quirales (Jacobsen y col.) [72], así como otros complejos desarrollados posteriormente a partir de la incorporación de nuevos ligandos que han alcanzado excelentes resultados en reacciones de epoxidación de alquenos [73,74] y alcoholes alílicos [75,76]. La síntesis asimétrica de epóxidos [77] y la apertura estereoselectiva de los mismos para la obtención de dioles vecinales quirales [78] mediante el uso de algunos de estos complejos metálicos con auxiliares quirales, son temas relevantes de constante actualidad, según puede deducirse del volumen de publicaciones anuales en revistas especializadas.

Una mención especial merece la aplicación de catalizadores homogéneos del complejo metil-trioxo-renio(VII) en epoxidaciones de diferentes olefinas y terpenos con H_2O_2 como oxidante [79-81]. Así mismo, este catalizador se ha utilizado también con éxito por su comportamiento ácido de Lewis en reacciones de metátesis de olefinas y ciclización de dienos con dienófilos (Dies-Alder), entre otras [82,83]. En el mismo apartado destacan los catalizadores peroxotungstofosfatos desarrollados por Venturello y col. [19,20], del tipo heteropoliácidos (HPA), que han seguido evolucionando hasta la actualidad [21,23]. Estos catalizadores son en realidad sólidos cristalinos capaces de disolverse en medio acuoso, demostrando su eficiencia en la epoxidación de alquenos con H_2O_2 y en fase líquida en un sistema bifásico mediante el uso de agentes de transferencia de fase [24].

1.4. CATALIZADORES SÓLIDOS ÁCIDOS DE LEWIS EN REACCIONES DE OXIDACIÓN.

La mayoría de los catalizadores ácidos utilizados en forma de complejos y sales metálicas en las reacciones orgánicas en fase líquida (sistema homogéneo) contienen especies metálicas u oxo-metálicas capaces de coordinarse a las moléculas orgánicas en disolución. Estos catalizadores presentan dos limitaciones muy importantes. Una de ellas es la tendencia de algunas especies oxometálicas a oligomerizarse en el medio reactivo, formando μ -oxocomplejos que son catalíticamente inactivos. Otra limitación

viene dada por la destrucción oxidativa de los ligandos que conduce a la destrucción del catalizador. Con el objetivo de salvar estas limitaciones, y al mismo tiempo evitar los problemas de trabajar en un sistema homogéneo, las especies metálicas u oxo-metálicas se pueden heterogeneizar en matrices inorgánicas de diversas maneras. Atendiendo a la forma en que estos catalizadores se heterogeinizan podemos distinguir:

◇ *Metales soportados por impregnación o precipitación:*

Es bien conocido que metales como Pd o Pt soportados sobre carbón activo son capaces de catalizar la dehidrogenación oxidativa de alcoholes con O₂ en presencia de álcalis [84], así como oxidación de dioles vecinales [85], hidroxil-ácidos [84] y carbohidratos [86]. Sin embargo, en estos casos la desactivación del catalizador por envenenamiento dificulta la puesta en marcha de los procesos a nivel industrial, y sólo unos pocos catalizadores han logrado aplicarse industrialmente con éxito.

La inmovilización de metales y metales nobles en nuevos tipos de soportes de alta superficie, como sílices mesoporosas y materiales mesoporosos ordenados, puede llevarse a cabo de una manera simple, obteniéndose catalizadores activos para la oxidación de alcanos y alquenos con O₂ [87]. Ni y Co han demostrado estar entre los metales más activos, con conversiones entre el 3 y 6% y buenas selectividades (75-80%, ciclohexanona + ciclohexanol) en la oxidación de ciclohexano, compitiendo incluso con complejos metálicos homogéneos de Co [88] o Mn [89] normalmente utilizados en la industria.

◇ *Metales soportados por intercambio iónico:*

Una manera de inmovilizar iones metálicos consiste en utilizar una resina de intercambio iónico como soporte. Así, la oxidación de ciclohexano a ciclohexanona puede llevarse a cabo con iones Co⁺² intercambiados en una resina de acidez débil, utilizando ácido acético como disolvente a 85-100°C y 5-20 bar [90]. Estos catalizadores también se han utilizado en reacciones de transferencia de oxígeno con H₂O₂ y alquil-hidroperóxidos [84,85], aunque en todos los casos, el “leaching” del metal con el tiempo es un problema no solucionado.

Los metales de transición también se pueden inmovilizar por intercambio iónico en zeolitas [84,85]. Así, Fe y Cu pueden intercambiarse en la zeolita ZSM-5 para su utilización en reacciones de oxidación selectiva con O₂ [91], y también en zeolita Y para oxidar el ácido acético en disolución acuosa con H₂O₂ como oxidante [92,93]. Por otro lado, los nuevos materiales mesoporosos ordenados como MCM-41 permiten el intercambio iónico con estos metales de transición (Cu²⁺ y Fe³⁺), convirtiéndose en catalizadores efectivos para el acoplamiento oxidativo del 2-naftol con O₂ o aire [13]. La pérdida del metal y de la estabilidad en las condiciones de reacción con el tiempo son los inconvenientes más importantes de estos catalizadores.

◇ *Óxidos metálicos y óxidos metálicos soportados (óxidos mixtos):*

Existen dos grupos diferenciados de óxidos metálicos. Por un lado se encuentran materiales como sílice, alúmina, e incluso óxido de magnesio, que se han utilizado en reacciones de cracking, isomerización de alquenos y aromáticos, o dehidrogenación de alcoholes, alquilación de aromáticos, aldolización de cetonas, según sus características ácidas o básicas, o incluso bifuncionales. Por otro lado, se pueden agrupar los óxidos metálicos compuestos por metales de transición con capacidad semi-conductora que poseen propiedades redox relacionadas con sus características ácido-base. Esta última familia de óxidos metálicos se han utilizado normalmente en las autoxidaciones de hidrocarburos [94], con el inconveniente de que, en la mayoría de los casos, el óxido metálico se disuelve en el medio de reacción, probablemente mediante la formación de un complejo metal-carboxilato, transformándose en un catalizador homogéneo. Se han descrito catalizadores de óxido de Ce efectivos en la oxidación de ciclohexanona en ácido acético (5-15 bar y 98-118°C) sin disolución en el medio de reacción [95], mientras que el dopado de óxido de Ni(II) con algunos metales alcalinos aumenta la actividad catalítica de estos compuestos en la oxidación de alcanos, permitiendo su posterior regeneración con oxígeno molecular [96].

Óxidos de zirconio (zirconia), silicio (sílice) y aluminio (alúmina), entre otros, soportan óxidos de diferentes metales de transición, aunque también pueden actuar sólo como agentes dispersantes. Se han ensayado diferentes combinaciones de óxidos metálicos, siendo el catalizador de Ti(IV)/SiO₂

obtenido por Shell para la epoxidación de olefinas con hidroperóxidos alquílicos [97] el que ha conseguido un mayor éxito industrial [98]. A partir de este catalizador, muchos óxidos mixtos de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ y de otros metales de transición, obtenidos por síntesis mediante co-precipitación [99] y técnicas sol-gel [100-102], se han mostrado catalíticamente activos en reacciones de oxidación, inclusive utilizando H_2O_2 como oxidante [103].

◇ *Complejos metálicos soportados y Complejos metálicos encapsulados:*

Los complejos de metales de transición también se pueden inmovilizar sobre diferentes soportes, e incluso intercambiar en resinas de intercambio iónico. Por esta última vía, un catalizador coloidal formado por el complejo cobalto-ftalocianina tetrasulfonato (CoPcTs) intercambiado a través de sus aniones sulfonatos a un polímero (poli-estireno-divinil benceno) conteniendo grupos amonio cuaternarios, ha mostrado su actividad en la autooxidación del 2,6-ditert-butilfenol en medio acuoso [104].

Son innumerables los ejemplos de complejos metálicos soportados utilizados en reacciones de oxidación y que requieren de ácidos Lewis. Así, los complejos de Mn(salen) [105] y Mn(porfirinas) [106] se han soportado mediante anclaje por enlace co-valente sobre sílice amorfa [107], zeolitas [108] y materiales mesoporosos [109], con excelentes resultados en reacciones de oxidación de alcanos y alquenos en fase heterogénea, sin disolución del metal en las condiciones de reacción.

Sin embargo, muchos de los complejos organometálicos que muestran excelentes comportamientos en reacciones de oxidación en fase homogénea se pueden encapsular mediante el método de barco en botella ("ship in a bottle") en el interior de cavidades de materiales zeolíticos o mesoporosos ordenados. Los sistemas catalíticos desarrollados por Barton y col. (sistemas de Gif) [110], utilizados para la oxidación de alcanos con H_2O_2 o hidroperóxidos orgánicos en disolución, tienen su versión heterogénea mediante la preparación del complejo Fe^{3+} -picolinato en el interior de los poros de una zeolita intercambiada con Fe^{3+} , con altos rendimientos en la oxidación de ciclohexano a ciclohexanona [111].

◇ *Heteropoliácidos (HPA's) y heteropoliácidos soportados:*

Un heteropoliácido (HPA), se define como un agregado de diferentes oxo-ácidos, formado fundamentalmente por iones oxo-metálicos de transición (W, Mo, V, Co, entre otros) que se disponen en posiciones preferenciales alrededor de un oxo-heteroátomo (P, Si, Ge, entre los más comunes), pudiendo adoptar distintas estructuras cristalinas. De entre las diferentes formas cristalinas, las estructuras de Keggin y Dawson son las que poseen aplicaciones catalíticas debido a su mayor estabilidad [112] (Figura 1.8).

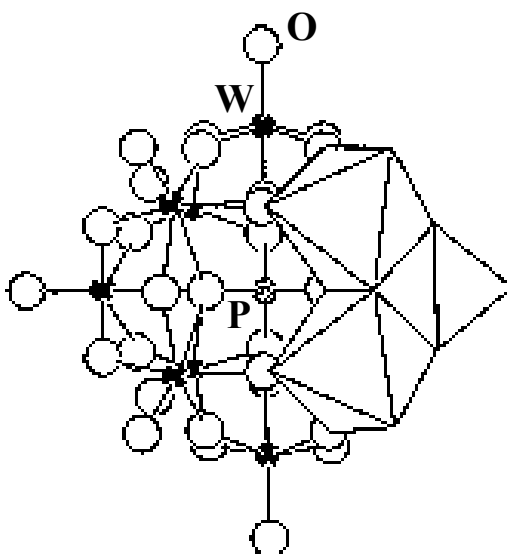


Figura 1.8. Esquema de la estructura Keggin del anión $PW_{12}O_{40}^{3-}$.

Estos materiales poseen propiedades ácido-base y redox que pueden ser aprovechadas para catalizar distintas reacciones en química orgánica. Así por ejemplo, HPA's como el $H_3PM_{12}O_{40}$ (donde M puede ser W o Mo) catalizan la reacción de Prins entre estireno y formaldehído para la formación de 1,3-dioxanos en fase acuosa mediante un mecanismo ácido de Lewis [112]. Así mismo, los HPA's son capaces de promover reacciones en fase líquida en medios orgánicos o en sistemas bifásicos orgánico/agua comportándose como un catalizador cuasi-heterogéneo, siendo efectivos en la oxidación de alquenos [113,114], alcoholes [115] y sulfuros [116] con hidroperóxidos y agentes de transferencia de fase.

Cuando los HPA's se soportan sobre diversos materiales inorgánicos se transforman en eficientes catalizadores sólidos ácidos en reacciones en fase líquida y gaseosa. Así por ejemplo, diferentes HPA's heterogeneizados sobre sílice han mostrado actividad catalítica en oxidaciones de alquenos con H_2O_2 como oxidante [117,118]. Las resinas de intercambio iónico como la Amberlite [119] también se han ensayado como soportes de HPA's con P y W en reacciones de oxidación de distintas olefinas y terpenos con moderada actividad; además de carbón activo y alúmina [120]. En el caso de las reacciones de oxidación en fase gaseosa con oxígeno molecular, HPA's con P y Si como heteroátomos catalizan reacciones de oxidación de alquenos, grupos carbonílicos, ésteres, nitrilos y amidas, entre otros [121-123].

◇ *Arcillas y arcillas pilareadas:*

Las arcillas [124] pueden definirse como silicatos de aluminio/magnesio hidratados que, en ocasiones, contienen otros elementos, principalmente hierro, calcio, sodio o potasio. Estos materiales poseen estructura de láminas ordenadas, estando cada lámina compuesta por capas continuas formadas por unidades estructurales de tetraedros (SiO_4) u octaedros (AlO_6/MgO_6) (Figura 1.9).

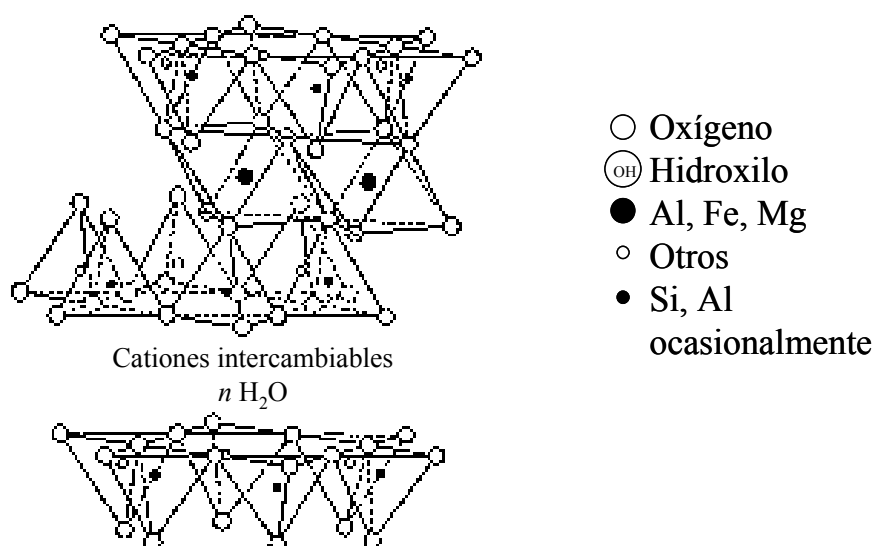


Figura 1.9. Esquema de la estructura tipo esmectita de montmorillonita.

De la amplia familia de minerales de la arcilla, las esmectitas han sido las más usadas como catalizadores ácidos en reacciones de síntesis orgánica con requerimientos tanto de acidez Brønsted como Lewis [112,125]. En este sentido, la montmorillonita [126] $\{M_x[Al_{2-x}Mg_x](Si_4)O_{10}(OH)_2\}$ ha resultado ser la más efectiva, ya que puede transformarse en un material pilareado [127], evitando, de esta manera, los problemas de accesibilidad en procesos catalíticos en los que intervienen reactivos orgánicos voluminosos. Los pilares, grupos de gran tamaño que sustituyen a los cationes interlaminares de la arcilla y mantienen separadas las láminas a cierta distancia, pueden poseer grupos funcionales con propiedades catalíticas adicionales a las intrínsecas de cada lámina [128]. Cationes organometálicos complejos y polihidroximetallatos se encuentran entre los agentes pilareantes más utilizados, además de óxidos de distintos metales de transición (Al, Zr, Fe, Ti o Si, entre otros) [129].

Así, las arcillas pilareadas se han utilizado como catalizadores sólidos en reacciones de acilación y alquilación de Friedel-Crafts, entre muchas otras [112,125]; y de forma más general, en procesos donde reemplace al H_2SO_4 concentrado como catalizador, siendo necesaria en estos casos la reducción del contenido de H_2O del medio para evitar reacciones secundarias de hidrólisis. En relación con sus propiedades redox, se ha descrito que montmorillonitas pilareadas con un complejo de Ti catalizan la oxidación de sulfuros pro-quirales a sus correspondientes sulfóxidos en presencia de hidroperóxido de t-butilo (estequiométrico) y un auxiliar quiral [130].

◇ *Alumino-silicatos sintéticos (zeolitas, materiales mesoporosos ordenados, materiales deslaminados):*

Sin duda alguna, y dentro de los sólidos con propiedades de tamiz molecular, los alumino-silicatos, y metalo-silicatos en general, con propiedades de acidez Lewis y capacidad redox son los más utilizados en distintas reacciones de interés en petroquímica y química fina [125,131-134].

Gracias a la posibilidad de incorporación de diferentes elementos de transición en la estructura reticular de estos materiales, se pueden generar centros metálicos aislados y estables, con lo que se previene la formación de oligómeros y la eliminación del metal del sólido hacia el medio de reacción ("leaching"). Este hecho genera catalizadores ácidos de Lewis heterogéneos

ideales para su aplicación en reacciones con sustratos orgánicos en fase líquida, por lo que serán tratados con más detalle a continuación. Nos centraremos en aquellos materiales en los que el óxido de Si(IV) es el componente mayoritario, conteniendo además ciertas cantidades de óxidos de otros metales de transición.

1.4.1. Zeolitas y zeotipos.

Las zeolitas son aluminosilicatos microporosos cristalinos de la familia de los tectosilicatos, formados por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 unidos a través de los átomos de oxígeno de sus vértices. El reemplazo de una proporción de los iones Si^{4+} por Al^{3+} (u otros iones trivalentes como Ga^{3+} o B^{3+}) introduce cargas negativas que pueden ser compensadas por protones u otros cationes, confiriendo al sólido acidez Brønsted. Centros metálicos con diferente coordinación (tri, tetra, penta o hexacoordinados) pueden funcionar como sitios ácidos de Lewis.

Las diferentes maneras por las cuales los tetraedros de $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ se pueden unir dan lugar a sistemas de canales internos y cajas en una, dos o tres dimensiones, generando poros uniformes con diámetros moleculares definidos de manera muy precisa. Las aperturas de canales y cajas vienen definidas por el número de átomos de oxígeno miembros que conforman los anillos que permiten la entrada o forman los canales (anillos de 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 18 o más átomos), dando lugar a zeolitas de poro pequeño (diámetro de poro, $d < 0.5\text{nm}$, anillos de menos de 10 miembros), medio ($d \approx 0.55\text{nm}$, anillos de 10 y 11 miembros), grande ($d \approx 0.74\text{nm}$, anillos de 12 miembros), y ultra-grande ($d > 0.74\text{nm}$, anillos con más de 12 miembros), respectivamente.

En algunos casos, es posible obtener estos mismos materiales en ausencia de Al, o con otros elementos en la composición de la estructura. Así por ejemplo, si en lugar de Si, los tetraedros de AlO_4 se alternan con tetraedros cuyo átomo central es fósforo, el aluminofosfato microporoso formado recibe el nombre de zeotipo, conocido genéricamente como ALPO. Estos materiales pueden contener otros elementos (Me) en su composición, tales como Si, V, Co, Mn, Zn, entre otros, dando lugar a los conocidos como MeAPO's.

La incorporación en la estructura de zeolitas y zeotipos de metales de transición, tales como Ti, V, Cr, Fe, Co, Sn, por sustitución isomórfica puede realizarse por síntesis hidrotérmal (síntesis directa), o por tratamiento de la zeolita con un reactivo secundario (síntesis secundaria), aunque no en todos los casos es posible. Las aplicaciones de estos materiales varían dependiendo de la estructura y, fundamentalmente, de la composición química.

Las primeras aplicaciones de las zeolitas fueron como intercambiadores catiónicos y como adsorbentes [135,136]. Sin embargo, su aplicación más importante debido al alto valor añadido que supone el proceso, es su utilización como catalizadores heterogéneos en muy diversas reacciones químicas [125].

Los factores que hacen particularmente valiosas a las zeolitas frente a otro tipo de catalizadores pueden resumirse en:

- ✓ Poseen elevada área superficial y alta capacidad de adsorción.
- ✓ Las propiedades de adsorción pueden ser controladas, variando la polaridad de los materiales.
- ✓ Se puede controlar efectivamente la fuerza, concentración y tipo de centro activo (por ejemplo, ácido de Lewis) en el interior de las cavidades, en función de la composición química de la zeolita, para una aplicación determinada.
- ✓ Muchas moléculas de interés pueden ser preactivadas para una determinada reacción, por efecto de confinamiento electrónico en el interior de los canales y cavidades.
- ✓ La estructura de sus canales permite diferentes tipos de selectividad de forma hacia productos, intermediarios, o estados de transición, conduciendo a elevados rendimientos con minimización de los productos indeseables.
- ✓ Elevada estabilidad térmica e hidrotérmal, que permite su utilización en condiciones extremas de presión, temperatura y humedad, así como su regeneración por calcinación.

Entre las múltiples aplicaciones catalíticas de zeolitas y zeotipos, nuestro interés se basa en reacciones mediadas por acidez Lewis [32-36]. Ejemplos de su utilización en reacciones de alquilación y acilación de Friedel-Crafts [137,

138], MPV-O [139] y apertura de epóxidos [140], entre muchas otras, son continuamente publicados en la literatura. Además, la sustitución isomórfica de Si por metales de transición como Ti, V, Cr, Mn, Co, o Sn, entre otros, ha permitido el uso de este tipo de materiales en una variada gama de procesos de oxidación catalítica en fase líquida [13,141].

1.4.2. Zeolitas con Ti en su composición.

1.4.2.1. *La Aparición de la Ti-silicalita (TS-1).*

Una importante revolución en el uso de catalizadores ácidos de Lewis compatibles con el medio ambiente se produjo al descubrirse la actividad catalítica de la Ti-Silicalita (TS-1) [142] en reacciones de oxidación en fase líquida usando H_2O_2 como oxidante [98].

Si bien alguna estructura zeolítica conteniendo Ti fue ensayada hacia el año 1967 [143], la sustitución isomórfica del Si^{IV} por Ti^{IV} fue reivindicada por primera vez por investigadores de ENICHEM en 1983, quienes sintetizaron la zeolita TS-1, con estructura MFI, conformada por un sistema tridimensional de canales rectos (diámetro de poro, $d = 5.3 \times 5.6 \text{ \AA}$), y de canales sinuosos ($d = 5.1 \times 5.1 \text{ \AA}$) (Figura 1.10).

La oxidación selectiva de numerosos sustratos orgánicos puede llevarse a cabo utilizando TS-1 como catalizador ácido de Lewis en presencia de H_2O_2 . Así, la zeolita TS-1 cataliza reacciones de: epoxidación de olefinas [144-146], hidroxilación de compuestos aromáticos [151], amoximación de ciclohexanona con NH_3 [147], oxidaciones de alcanos [148-152], alcoholes [153], aminas [154, 155], sulfuros [156], y éteres [157], entre otras.

Desde 1986, son ampliamente conocidas las aplicaciones industriales en la hidroxilación de fenol [158], y la obtención de ciclohexanona oxima a partir de ciclohexanona. También compite comercialmente con el proceso de oxidación de propileno a óxido de propileno con el catalizador de Ti^{IV} / SiO_2 desarrollado por Shell, que utiliza un hidroperóxido orgánico (EBHP) como oxidante [159, 160]. Obviamente, la ventaja competitiva radica en la utilización del H_2O_2 , cuyo único subproducto es H_2O , siendo el proceso más favorable para el medio

ambiente. Sin embargo, el relativamente elevado precio del H_2O_2 en relación al sistema formado por propileno + hidroperóxido de etilbenceno para producir óxido de propileno y estireno, todavía limita la aplicación de la TS-1 y H_2O_2 para producir óxido de propileno a gran escala.

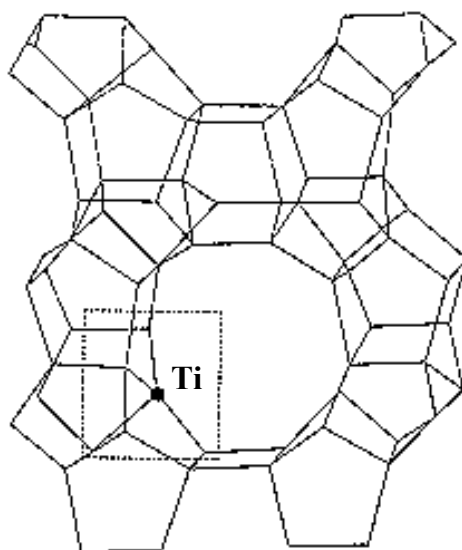


Figura 1.10. Esquema de la estructura de la Ti-Silicalita (TS-1).

En la zeolita TS-1, la incorporación de los átomos de Ti en posiciones reticulares ha sido demostrado por distintas técnicas espectroscópicas y estudios de caracterización, concluyéndose que las excepcionales propiedades de oxidación de la TS-1 están relacionadas con la presencia de Ti^{IV} tetraédrico aislado en posiciones de red (Figura 1.11A). Sin embargo, no debe descartarse la formación de especies $\text{Ti}=\text{O}$ bajo las condiciones de reacción utilizadas (Figura 1.11B), probablemente por hidrólisis de la banda $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ en presencia de H_2O [161].

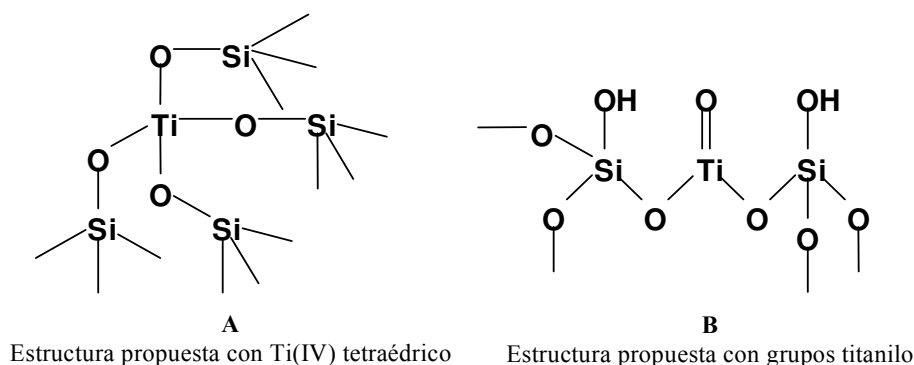


Figura 1.11. Esquema de las posibles disposiciones del Ti en la red de la Ti-silicalita (TS-1).

Dado el interés despertado por la TS-1, muchos nuevos materiales zeolíticos de poro medio conteniendo titanio han sido desarrollados con desigual éxito. Así, la TS-2 [162,163], con estructura tipo MEL y características similares a la TS-1, ha mostrado actividad catalítica para la oxidación de numerosos sustratos orgánicos con H_2O_2 [156,164,165]. Además de la obtención de Ti-Ferrierita (Ti-FER) por síntesis directa, también se ha sintetizado Ti-ZSM-48, zeolita de poro medio, que a pesar de ser inactiva en la hidroxilación de compuestos aromáticos y olefinas cíclicas por problemas difusionales [166], cataliza la oxidación de etanol a acetaldehído y ácido acético con H_2O_2 [167], aunque con bajas selectividades al oxidante debido a la presencia de anatasa.

1.4.2.2. Zeolitas de poro grande: La zeolita Ti-Beta.

Como hemos visto, la oxidación catalítica de diversos sustratos orgánicos en fase líquida y con H_2O_2 como oxidante puede llevarse a cabo mediante sólidos ácidos de Lewis microporosos de poro medio conteniendo Ti (TS-1, TS-2, Ti-ZSM-48, entre otros) con excelentes resultados. Sin embargo, su aplicación está restringida a sustratos relativamente pequeños ($<5.5\text{Å}$) debido a las limitaciones en la difusión de muchos reactivos debido a su reducido diámetro de poro. Para lograr la oxidación de sustratos más voluminosos, cuyos productos son de mayor interés en el área de la química fina, se necesitó

disponer de centros formados por Ti tetraédricos en estructuras silícicas con poros y canales de mayor diámetro.

La incorporación de Ti en la estructura de la zeolita BETA (BEA), formada por un sistema tridimensional de canales, unos con diámetro medio de $7.6 \times 6.3 \text{ \AA}$, y otros de $5.5 \times 5.5 \text{ \AA}$, se logró en el ITQ en el año 1992 [168,169]. La Ti-zeolita de poro grande resultante fue activa y selectiva en reacciones de epoxidación de olefinas [170,171], hidroxilación de fenol [172], y oxidaciones de alcoholes [173], alcanos [174], y sulfuros orgánicos [175], tanto con H_2O_2 como con hidroperóxidos orgánicos. La disposición tetraédrica del átomo de Ti en la red zeolítica se demostró por estudios espectroscópicos y de reactividad, mientras que la investigación metódica desarrollada sobre la influencia de la composición del catalizador en la actividad catalítica condujeron al desarrollo de diferentes métodos de síntesis [176-178], hasta que se consiguió una zeolita Ti-Beta sin Al y con un marcado carácter hidrófobo [179]. Inicialmente, los catalizadores Ti-Al-Beta lograban epoxidar olefinas con un bajo rendimiento a epóxido debido a la apertura del anillo oxirano producida por la acción de los sitios ácidos Brønsted relacionada con la presencia de átomos trivalentes en la red zeolítica. Al lograr sintetizar Ti-Beta sin Al en medio básico (OH^-), se aumentaba considerablemente la actividad catalítica respecto a los catalizadores bi-metálicos, pero la hidrofiliidad del material causada por la presencia de defectos estructurales ($=\text{Si-OH}$ y/o $=\text{Ti-OH}$) y su acidez Lewis inducían la apertura del epóxido. Con las muestras más hidrófobas de Ti-Beta sintetizadas en medio F^- , se consiguió un material sin defectos estructurales y moderada acidez Lewis, incrementando de modo eficaz la actividad catalítica y la selectividad al epóxido. De esta manera, se alcanzaron rendimientos del producto deseado cercanos a los obtenidos con TS-1, cuando los sustratos eran olefinas pequeñas, superándolos notablemente con sustratos más voluminosos [179].

Además de la Ti-Beta, se sintetizaron otros materiales zeolíticos de poro grande, como Ti-ZSM-12, Ti-ITQ-7 y Ti-MCM-22 (MWW), mediante la incorporación del Ti por síntesis directa. La Ti-ZSM-12 presenta actividades catalíticas menores a la Ti-Beta debido a su menor diámetro de poro y su carácter unidimensional [180]. La zeolita Ti-ITQ-7 [181], con sistema tri-direccional de canales, presenta baja eficiencia en la incorporación de Ti, la

cual puede ser incrementada (al igual que su actividad intrínseca en reacciones de oxidación) introduciendo Ge en la composición de gel [182]. Recientemente, se ha preparado por síntesis directa, y después del “leaching” en medio ácido de parte del titanio, el material Ti-MCM-22 (Ti-MWW), resultando activo y selectivo para la oxidación de moléculas pequeñas [183].

Además de las zeolitas antes mencionadas, la incorporación de Ti por síntesis directa ha sido alcanzada en la Ti-Mordenita (Ti-MOR), zeolita activa en la oxidación de benceno y n-hexano, y también por síntesis secundaria mediante reacción de la zeolita ácida con TiCl_4 [184]. Otras zeolitas de poro grande conteniendo Ti, tales como Ti-FAU, Ti-MAZ y Ti-LTL han sido preparadas por métodos post-sintéticos [13].

1.4.2.3. *Mecanismos de acción de las Ti-zeolitas. Interacción con el oxidante y efecto del disolvente.*

Los centros de Ti en las zeolitas pueden interaccionar con adsorbatos como H_2O , NH_3 , MeOH u otros disolventes polares, aumentando su número de coordinación de 4 a 6. Para poder aumentar su esfera de coordinación durante el proceso de adsorción, el Ti tiende a moverse de su posición original en la red a una más externa y relajada donde los enlaces Si-O-Ti son más alargados con respecto a su valor normal. Este comportamiento puede ser la clave de las propiedades catalíticas de las especies de Ti aisladas presentes en Ti-zeolitas.

En el caso de la interacción con el H_2O_2 , se ha propuesto que el peróxido actúa como ligando bidentado ($\eta^2\text{-O}_2$) desplazando a otros ligandos para formar peroxocomplejos del tipo metallodioxirano tetraédrico (Figura 1.12). En presencia de hidroperóxidos orgánicos, las especies de Ti(IV) en la red zeolítica también forman peroxocomplejos (hidroperoxo), por desplazamiento de un único ligando (Figura 1.12). Siendo los complejos del tipo metallodioxirano muy estables y muy poco reactivos, no explican el efecto de ácidos, bases y disolventes en las reacciones de oxidación catalizadas por Ti-zeolitas [185].

1.4.3. Otras Me-zeolitas.

El desarrollo y éxito alcanzados por los catalizadores zeolíticos conteniendo Ti ha impulsado la incorporación de otros metales de transición en este tipo de estructuras, siendo V, Cr, Co, Mn, Sn y Zr los más frecuentemente utilizados [188,189]. Algunas de estas nuevas Me-zeolitas se han ensayado como catalizadores sólidos, no sólo en reacciones de oxidación sino también en otros tipos de reacciones que requieren sitios metálicos activos con acidez Lewis [132].

Así, por incorporación de V a las Silicalitas se han obtenido los materiales VS-1 (MFI) y VS-2 (MEL), activos y selectivos en la oxidación de alcanos y tolueno, y en la hidroxilación de fenol, aunque con menores rendimientos y eficiencia del H_2O_2 que los conseguidos con la TS-1 [190,191]. El Cr también se ha incorporado en la estructura reticular de la Silicalita [192-194], aunque con baja eficiencia en la incorporación del metal, y gran tendencia al "leaching".

En el caso de los alumino-fosfatos del tipo ALPO's, V, Cr, Co y Mn se han incluido en las estructuras de los zeotipos. De esta manera, se han obtenido materiales del tipo VAPO-5 y VAPO-11 [195,196] activos en la epoxidación de alcoholes alílicos y oxidaciones bencílicas con hidroperóxido de t-butilo (TBHP). También han resultado activos para este tipo de reacciones el Cr-APO-5 y el Cr-APO-11, inclusive usando O_2 como oxidante [197,198]. El material Co-APO-5 [195] se ha obtenido por síntesis directa, y utilizado en la oxidación de alcanos y alquil-aromáticos en fase líquida. Además, el Co se ha introducido en otros alumino-fosfatos, reemplazando isomórficamente al aluminio, por ejemplo: CoAPO-18, CoAPO-37 y CoAPO-31 [199,200]. En este último material se han incluido también metales como Mn y Zn.

Sin embargo, en todos los MeAPO's, V- y Cr-silicalitas antes mencionados, se ha observado una marcada tendencia a la extracción de átomos de metal de la red zeolítica durante el proceso de calcinación [13]. A este hecho se suma una importante pérdida del metal desde el sólido hacia la fase líquida en condiciones de reacción, por lo que en estos casos se considera que los procesos reactivos se darán, al menos parcialmente, en fase homogénea [194]. Este efecto de "leaching" es también perjudicial a la hora de la reutilización del catalizador, y particularmente importante en el caso del Cr, por la elevada

peligrosidad y toxicidad de las especies Cr^{6+} que pueden generarse en el medio de reacción.

Cuando las reacciones se llevan a cabo en fase gaseosa, la pérdida del metal de la red zeolítica se ve disminuida en gran medida, como se ha observado en la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos livianos con MeAPO's [201,202], y particularmente en la prometedora oxidación de alcanos con O_2 utilizando Mn o Co-ALPO's [203].

La introducción del Sn en posiciones de red se ha reivindicado en varias estructuras zeolíticas, tales como: MFI, ZSM-12, ZSM-48 y Beta [204-210]. Estos catalizadores son activos y selectivos en diversas reacciones de oxidación de compuestos aromáticos con H_2O_2 , como hidroxilación de fenol (Sn-silicalita); tolueno, m-cresol y m-xileno (Sn-ZSM-12); oxidación de naftaleno, 2-metil-naftaleno y 1,3,5-trimetil-benceno (Sn-Al-Beta) [205,211]. En general, el átomo metálico tiende a localizarse en los defectos de las zeolitas. En el caso de la zeolita Sn-Beta (sin Al), se ha demostrado que en la muestra deshidratada el Sn presenta coordinación tetraédrica [212], siendo un excelente catalizador para la oxidación de Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas usando H_2O_2 diluído (Figura 1.15), con altos rendimientos a la correspondiente lactona, mostrándose igualmente eficiente cuando los sustratos son aldehídos [213].

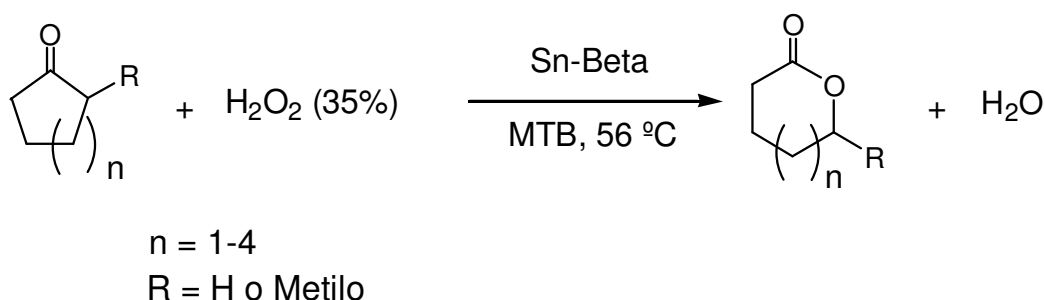


Figura 1.15. Oxidación de Baeyer-Villiger de cetonas con H_2O_2 sobre Sn-Beta.

1.4.4. De Microporos a Mesoporos en catalizadores sólidos para oxidación en fase líquida.

Siguiendo la definición aceptada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) los materiales porosos pueden ser agrupados en tres clases basados en sus diámetros de poro (d):

- Microporosos \longrightarrow $d < 2.0 \text{ nm}$
- Mesoporosos \longrightarrow $2.0 \leq d \leq 50 \text{ nm}$
- Macroporosos \longrightarrow $d > 50 \text{ nm}$

En este sentido, a pesar de sus variadas y muy deseables propiedades catalíticas, y de ser utilizados en una gran variedad de procesos industriales en petroquímica y refino, los tamices microporosos (zeolitas y zeotipos) poseen limitadas aplicaciones en el campo de la química fina, donde los diámetros de sus canales y cavidades ofrecen serias dificultades a los reactivos más voluminosos para difundir a través de los canales. Más aún, del total de catalizadores sólidos ácidos comercializados hasta el momento para procesos de química fina (104 procesos), sólo el 54% son zeolitas, y de ellos, las estructuras más comunes son USY, Beta y Mordenita [214].

Con el fin de aumentar las posibilidades de aplicación de los tamices moleculares, se podría incrementar el tamaño de poro de las zeolitas usando nuevas rutas sintéticas, llegando a la obtención de zeolitas con poros ultra-grandes mediante estrategias como:

- El uso de unidades de espaciado específico para construir la estructura inorgánica (ALPO-5) [215].
- El uso de diferentes sistemas de óxidos (VPI-5) [216].
- El uso de agentes directores de estructura más voluminosos y especialmente diseñados (Cloverite , UTD-1) [217-219].

En la mayoría de los casos, estas zeolitas de poro extra-grande no se pueden utilizar en procesos catalíticos debido a su inestabilidad térmica, lo cual no constituye un hecho casual. Si se representa la distribución de las distintas estructuras zeolíticas conocidas (años 1978, 1992 y 2001) en función de su densidad de red (Densidad de red = $T / 1000 \text{ \AA}^3$) (Figura 1.16), y a pesar de

que el número de estructuras se ha multiplicado casi por cuatro (de 38 a 133), se observa que dicha distribución ha cambiado muy poco a lo largo de los años, siendo tanto las estructuras muy densas (> 19 T) como las de baja densidad (< 14 T) poco abundantes. Estudios teóricos muestran que la estabilidad de redes zeolíticas “ideales”, que se suponen constituidas exclusivamente por Si, aumenta (hasta un determinado punto) con la densidad de red del material [220,221], es decir, disminuye al aumentar la fracción de volumen vacío. Por lo tanto, la cristalización de zeolitas de poro ultra-grande se encuentra claramente desfavorecida, y a pesar de que se han incorporado algunos heteroátomos al sistema aumentando las posibilidades de éxito, siempre estaríamos hablando de cavidades y canales con diámetros $< 20\text{Å}$.

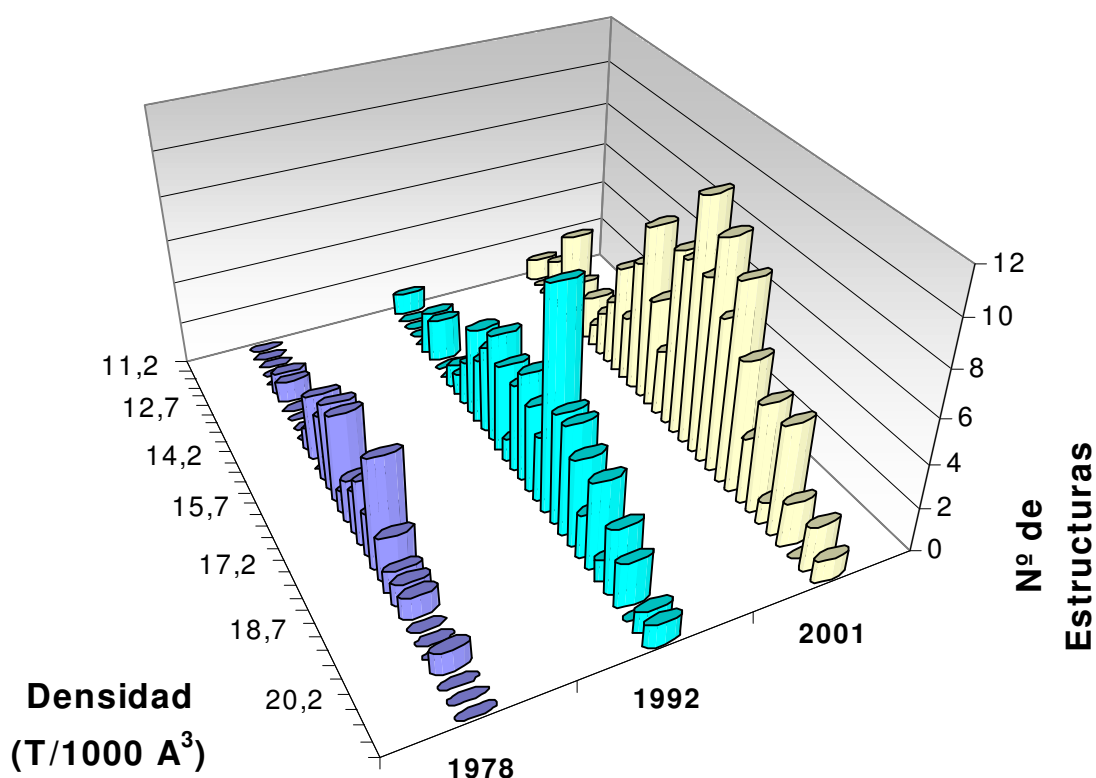


Figura 1.16. Distribución de tipos estructurales vs. la densidad de red [221].

Con el objetivo de aumentar la accesibilidad de reactivos más voluminosos a los centros activos de las zeolitas, se podría reducir el tamaño de cristal de

éstas, con lo que se aumenta el área superficial expuesta y la accesibilidad a los sitios activos del sólido. De esta manera, se obtienen materiales nanocristalinos, de gran interés no sólo en el campo de los nuevos materiales aplicados a la preparación de filmes de zeolita ultra-finos y nanocomposites, y como soporte para reacciones catalíticas y fotoquímicas [222-229], sino también porque estos sólidos utilizados en procesos catalíticos y de adsorción disminuirían la resistencia a las transferencias de masa y calor en los reactores.

No obstante, si nuestra intención es ofrecer catalizadores heterogéneos para reacciones en fase líquida en el rango de la mesoporosidad (entre 2 – 50 nm), deberemos buscar otras alternativas.

1.4.4.1. *Introducción de mesoporos en las zeolitas.*

Una de las alternativas ya conocidas para generar mesoporos en los cristalitos de una zeolita microporosa se descubrió durante la desaluminización de la zeolita Y [230,231] por tratamiento térmico con vapor de agua (“steaming”), en el que se producían mesoporos de diferentes tamaños entre 10 – 20nm. En este caso, la presencia de mesoporos en el interior de la zeolita incrementaría la accesibilidad de grandes moléculas a la apertura externa de los microporos (Figura 1.17).

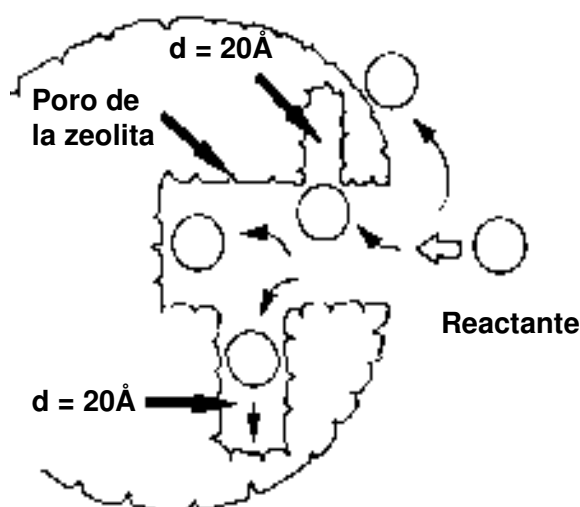


Figura 1.17. Esquema de mesoporos formados en zeolitas desaluminizadas.

1.4.4.2. *Materiales Pilareados.*

Con el fin de conseguir materiales estructurados y con porosidades mayores que las de las zeolitas, se han preparado las llamadas estructuras laminares pilareadas [232-234]. Los compuestos laminares más comunes son las arcillas de la familia de las esmectitas (Apartado 1.4 de esta memoria), metal-fosfatos (Ti, Zr, entre otros), hidróxidos dobles, sílices y óxidos metálicos. En el caso de las arcillas pilareadas, se han logrado materiales que presentan micro y mesoporosidad [235-237] y cuyo esquema de preparación se encuentra detallado en la Figura 1.18.

La intercalación de un polication inorgánico entre las láminas del material laminar de partida es seguida por un proceso de calentamiento que provoca la deshidratación y deshidroxilación de los policationes, obteniéndose partículas de óxidos entre las láminas (pilares), que al finalizar la calcinación (segunda etapa del proceso, Figura 1.18) ofrecen una estructura mesoporosa bi-direccional [238].

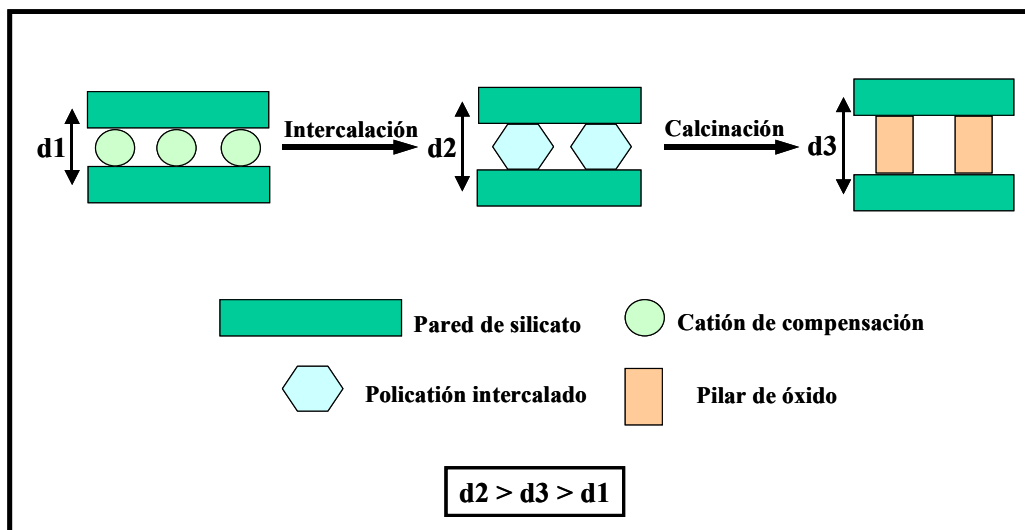


Figura 1.18. Esquema general de preparación de una arcilla pilareada.

Las características de los materiales de partida y de los pilares empleados, óxidos y complejos de metales de transición [238], influye de manera decisiva

en las propiedades catalíticas, siendo posible preparar sólidos tanto con acidez Brönsted como Lewis. En este último caso y en relación a reacciones de oxidación de sustratos de interés en la química fina, se ha reportado el uso de materiales pilareados en la oxidación del limoneno [239], y epoxidación de olefinas y alcoholes alílicos [240], entre otros.

La pilarización de hidróxidos dobles laminares del tipo hidrotalcita (hidróxidos mixtos de Al y Mg) permite la incorporación al sólido de otros metales, tales como Zn, Fe, Ti, o Cr. Cuando estas hidrotalcitas se pilarean con heteropoliácidos del tipo Keggin [241] se logran obtener materiales activos en la oxidación de olefinas con peróxidos [242]. Cuando se utilizan como pilares complejos macrocíclicos de Co [243] o Mo [244,245], se obtienen catalizadores activos para la oxidación de mercaptanos a disulfuros con O₂.

1.4.5. Materiales mesoporosos ordenados.

Desde la década de los cuarenta, y con el fin de disponer de materiales con diámetros de poro en el rango del mesoporo, se prepararon una serie de catalizadores y soportes amorfos, tales como sílices [246] y sílices-alúminas [247]. Sin embargo, estos materiales poseen sistemas de canales muy poco homogéneos, que pueden presentar, en algunos casos, factores de tortuosidad no deseados.

En 1992, investigadores de Mobil publicaron la síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos a los que denominaron genéricamente M41S, que se caracterizan por poseer un sistema periódico de poros con una distribución extremadamente estrecha [248-250]. El diámetro de poro se puede controlar en un amplio rango (1.5 y 10nm), resultando en materiales con un área superficial superior a 700 m²/g y un volumen de poro mayor de 0.7 cc/g.

El hecho de que se pudieran obtener nuevos catalizadores con mesoporosidad controlada que fueran activos en aquellos procesos donde se precisara transformar moléculas voluminosas y en donde los materiales microporosos eran inactivos debido a sus diámetros reducidos, dio lugar a que numerosos grupos de investigación comenzaran a trabajar en estos nuevos materiales. Así, se han obtenido diferentes estructuras mesoporosas, de entre

las cuales destacan por el interés despertado en vistas a posibles aplicaciones como adsorbentes, como catalizadores o como soportes [251], el silicoaluminato de estructura hexagonal MCM-41 [248-250,252] (Figura 1.19), y la estructura cúbica relacionada MCM-48 [250,253] (Figura 1.20), además de las estructuras MCM-50 [254], SBA-15 [255], entre muchas otras.

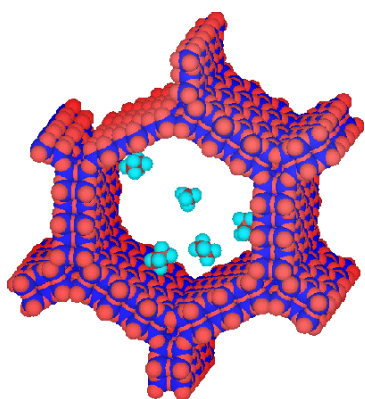


Figura 1.19. Material mesoporoso de estructura hexagonal MCM-41.

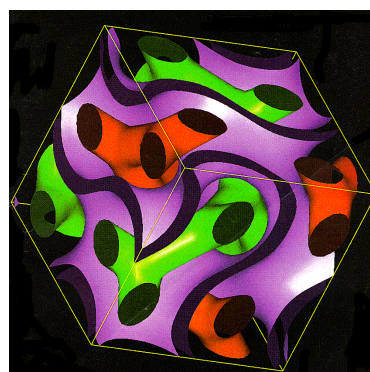


Figura 1.20. Material mesoporoso de estructura cúbica MCM-48.

Estos materiales se sintetizan empleando tensoactivos [256] como agentes directores de estructura (Figura 1.21), pudiendo ser éstos: aniónicos (ácidos grasos, laurilsulfato, etc.), catiónicos (alquilamonios, alquilsulfonios, etc.) neutros (alquilaminas, etc.), o no iónicos (como los formados por unidades de óxido de etileno polimerizadas y de polióxido de propileno). La naturaleza del tensoactivo, de las especies inorgánicas, el óxido de silicio, en su mayoría, y las condiciones de síntesis (pH, temperatura, tiempo), son las variables que determinan la naturaleza del material mesoporoso resultante.

Una vez obtenida la estructura mesoporosa, el tensoactivo queda ocluido dentro de los poros y se debe eliminar adecuada y cuidadosamente, para evitar la destrucción de la estructura. La eliminación del agente director de estructura se lleva a cabo por calcinación [257,258], o por extracción en medio ligeramente polar y en presencia de ácidos minerales [250,259].

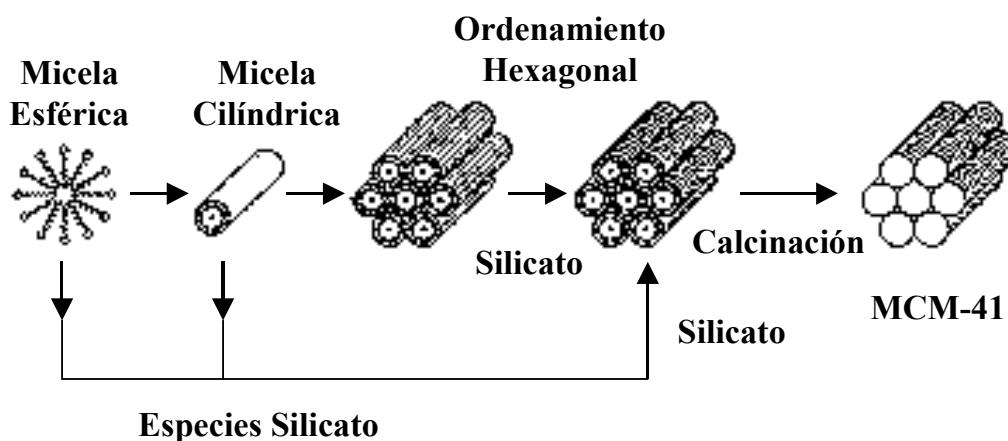


Figura 1.21. Esquema general de preparación de un material mesoporoso.

El empleo de este tipo de materiales en procesos catalíticos requiere la presencia de centros activos. Se ha descrito la incorporación de una gran variedad de heteroátomos a la estructura de estos materiales durante la etapa de formación de la fase mesoporosa o en etapas post-síntesis.

El aluminio fue el primer heteroátomo incorporado en materiales MCM-41 [250,254], y posteriormente a otras estructuras mesoporosas, tales como MCM-48 [260], SBA-15 [261-263], etc.

El Al en la red silícea de MCM-41 produce una disminución del ordenamiento de la estructura mesoporosa [258, 264]. Su presencia en estos sólidos permite obtener propiedades ácidas, tanto Brønsted como Lewis, siendo la distribución de fuerza ácida similar a la de las sílices-alúminas amorfas y muy inferior a la de las zeolitas [259].

El objetivo fundamental de la preparación de estos materiales es llevar a cabo reacciones de catálisis ácida de moléculas muy voluminosas. Dentro de sus aplicaciones, tanto en procesos de petroquímica como en química fina, se ha descrito el uso de Al-MCM-41 en reacciones en las que no se requiere una acidez muy elevada [265-270].

En el campo de la química fina se han conseguido excelentes resultados utilizando Al-MCM-41 como catalizador en reacciones de condensación, en alquilaciones de Friedel-Crafts como la del 2,4-di-*t*-butilfenol con alcohol cinámico [271,272], o del naftaleno con *iso*-propanol [272], en la acetalización

de 2-metoxi-naftaleno con anhídrido acético para la obtención del intermediario de reacción del Naproxen [273], en la acilación de benceno [274], etc. Entre las reacciones publicadas, merece especial mención la obtención del jasminaldehído (α -n-amilcinamaldehído) en una sola etapa de reacción [275, 276].

Otros procesos de interés en los que se ha descrito la utilización de materiales mesoporosos ordenados conteniendo Al son la alquilación de sacáridos con alcoholes para la obtención de distintos alquil-glucósidos [277], la preparación de dimetil-acetales a partir de aldehídos [275], o procesos de apertura de epóxidos. Además, la sustitución de Al por B permite su empleo en el reordenamiento de Beckman de ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama [278].

La incorporación de metales de transición, tales como Ti, V, Sn, Cr, Mn, Fe, etc., en estructuras mesoporosas ha posibilitado el empleo de estos catalizadores en muy diversas reacciones de oxidación mediadas por ácidos de Lewis [279,280].

El primero de los metales incorporado a la estructura MCM-41 fue el titanio [281]. Este catalizador era activo y selectivo en reacciones de epoxidación de olefinas con H_2O_2 , aunque su actividad catalítica intrínseca era inferior a la observada para las zeolitas TS-1 o Ti-Beta en reacciones con moléculas lineales y de bajo peso molecular [281,282]. Sin embargo, el orden de reactividad es distinto cuando se epoxidan olefinas voluminosas tales como norborneno [282], limoneno [283], o colesterol [284] con hidroperóxido de *t*-butilo (TBHP). Con estos reactivos las Ti-zeolitas son prácticamente inactivas dado que por su tamaño las moléculas no pueden acceder a los centros activos de Ti ubicados en los canales zeolíticos. Estas restricciones desaparecen con los catalizadores mesoporosos, en los que el Ti es accesible a reactivos voluminosos.

La incorporación de titanio a la estructura MCM-41 se ha descrito tanto mediante síntesis directa en ausencia de alcalinos [281], como por medio de tratamientos post-síntesis [285]. Por ambos métodos de preparación se obtiene el material Ti-MCM-41 en el que el Ti está incorporado isomórficamente a la red

silíceas de la estructura en entornos aislados y tetraédricos. Esto se ha demostrado mediante diversas técnicas de caracterización, tales como: espectroscopía UV-Visible [286], espectroscopía de absorción de Rayos X [286,287] y espectroscopía de fotoluminiscencia [288], entre otras.

Estos catalizadores también se han mostrado activos en reacciones de oxidación de arilaminas a los correspondientes nitroso y nitro derivados [289], y en la oxidación de tioéteres a sulfóxidos y sulfonas con H_2O_2 o hidroperóxidos orgánicos como oxidantes [290]. En este último caso, y a pesar de que la actividad catalítica de la Ti-MCM-41 es baja comparada con Ti-Beta para sustratos pequeños, cuando se utilizan reactivos más voluminosos como el isopentil-fenilsulfuro, la actividad del material mesoporoso con Ti es claramente superior [290].

Muchas otras reacciones de oxidación de interés industrial con requerimientos de acidez Lewis se han llevado a cabo utilizando Ti-MCM-41 como catalizador [291-295]. Entre ellas, la hidroxilación de compuestos aromáticos como el naftaleno, 1-naftol o incluso el voluminoso 2,6-di-*t*-butilfenol [296], que puede llevarse a cabo sobre Ti-MCM-41 sin disolventes y utilizando H_2O_2 o TBHP como oxidantes [292].

Además de en la Ti-MCM-41, se ha logrado la incorporación eficiente de este metal en otras estructuras mesoporosas, destacándose los materiales Ti-SBA-15 y Ti-MCM-48 [297,298,253], entre muchas otras.

La incorporación de vanadio en estructuras mesoporosas ha dado lugar a catalizadores altamente activos en reacciones de oxidación de hidrocarburos tanto en fase líquida como gaseosa. En las primeras, el vanadio puede migrar al medio de reacción ("leaching") y actuar como un catalizador homogéneo, enmascarando la actividad de los centros de V incorporados a la red silícea [299]. Este factor limita la aplicación de este tipo de catalizadores en reacciones de oxidación en fase líquida. Sin embargo, esta limitación no tiene lugar en reacciones de oxidación de hidrocarburos en fase gaseosa utilizando O_2 como oxidante. Así, se ha descrito la oxidación de metanol y metano a formaldehído utilizando V-MCM-41 [300,301], y también la obtención de propileno con V-MCM-41 y V-MCM-48 mediante la deshidrogenación oxidativa de propano [302,303].

Otros metales de transición, tales como Zr, Cr, Mn, Fe, o Sn [299,322-339], se han incorporado a la estructura de materiales mesoporosos, mostrando cierta actividad catalítica en un buen número de reacciones de oxidación, especialmente en fase líquida. Mientras que las estructuras mesoporosas conteniendo Zr o Sn presentaron una adecuada estabilidad [304,305], existen dudas respecto a la estabilidad del Mn y el Cr en la red silícea [286,299]. Al igual que ocurre con el vanadio, los resultados obtenidos indican que las especies metálicas podrían pasar al medio de reacción en el transcurso de la misma.

Recientemente, se ha presentado el uso de Sn-MCM-41 en la oxidación de Baeyer-Villiger de cetonas cíclicas a las correspondientes lactonas, con excelentes rendimientos y alta estabilidad del material mesoporoso, que permite reciclar el catalizador sin necesidad de una etapa de regeneración [306].

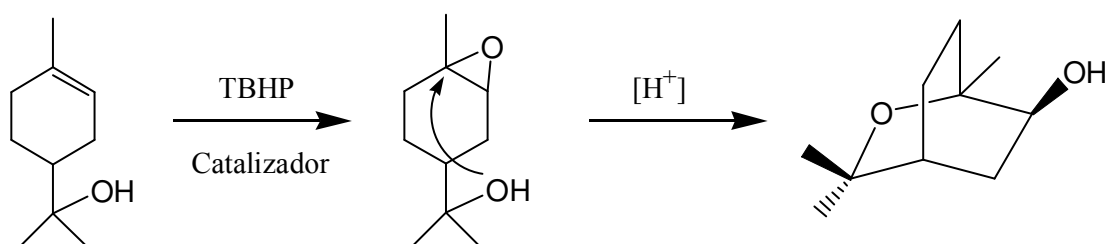


Figura 1.22. Reacción de epoxidación y reordenamiento de α -terpineol sobre Ti-Al-MCM-41.

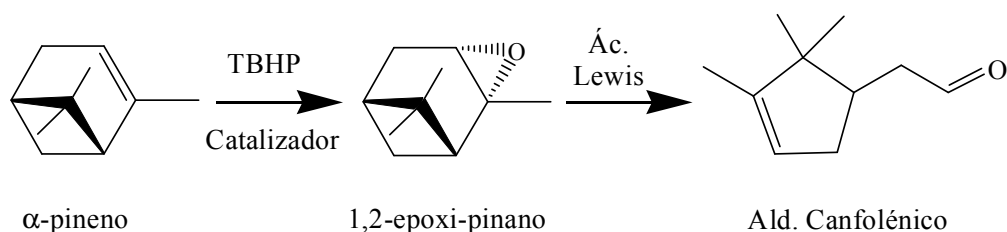


Figura 1.23. Reacción de epoxidación y reordenamiento de α -pineno sobre Ti-Me-HMS.

Además de los catalizadores de Ti-Silicio, se han sintetizado catalizadores bifuncionales ácido-oxidante capaces de llevar a cabo reacciones consecutivas en el mismo medio de reacción (“one pot synthesis”). Este es el caso de materiales mesoporosos del tipo Ti-Al-MCM-41, que catalizan la epoxidación y posterior reordenamiento de linalool o de α -terpineol a los correspondientes hidroxiéteres cíclicos [307,308] (Figura 1.22). También se ha descrito la epoxidación y apertura del epóxido de α -pineno sobre un catalizador conteniendo Ti y B^{3+} , Al^{3+} o Fe^{3+} para la obtención de dioles [309], aunque en este caso es más interesante lograr la apertura selectiva hacia la formación del aldehído canfolénico (Figura 1.23), intermedio de alto valor añadido utilizado en la industria de esencias y fragancias, y que hasta el momento sólo ha sido obtenido a través de catalizadores mesoporosos bifuncionales del tipo Ti-Al-HMS con rendimientos moderados [310].

1.4.5.1. *Tratamientos post-síntesis.*

En muchas ocasiones no es posible obtener las propiedades catalíticas deseadas a través de la síntesis directa de los materiales mesoporosos, por lo que será necesario recurrir a tratamientos post-síntesis para incorporar o modificar centros activos de acuerdo a los requerimientos de la reacción. Este es el caso de catalizadores mesoporosos con acidez fuerte, de catalizadores con propiedades básicas o también cuando se pretende obtener catalizadores enantioselectivos.

La modificación de estos materiales, particularmente de la estructura MCM-41, puede llevarse a cabo incorporando distintos grupos alquilsilano, capaces de modificar las propiedades hidrófilas / hidrófobas de los materiales [311-313].

Una mayor variedad de propiedades catalíticas y de adsorción pueden introducirse mediante funcionalidad en los grupos alquil-silanos. Así, se ha descrito la introducción de grupos vinilo [312], amino [314], amonio [315], ciano [316], tiol [317-319], sulfonato [320], haluro [321], aminoalcoholes [322,323], o aminas cíclicas voluminosas [324]. Aunque este tipo de modificaciones se han descrito principalmente en materiales del tipo MCM-41, también se han publicado algunas modificaciones sobre sólidos mesoporosos del tipo SBA-15 con grupos tiol, amino o carboxilo [325,326]. En este sentido, se han

incorporado funciones ácidas fuertes mediante el anclaje de grupos tiol en la superficie de materiales mesoporosos y posterior oxidación con H_2O_2 a grupos sulfónicos [327-329]. Así, se consiguen catalizadores activos en reacciones de esterificación de ácidos grasos con glicerol, cuyos rendimientos pueden aumentarse (>50%) si se adecuan las propiedades de adsorción del catalizador a las condiciones de reacción, mediante incorporación de grupos metilo en la superficie [328,329].

Así mismo, la incorporación de heteropoliácidos en estos materiales mesoporosos permite utilizarlos como catalizadores en procesos que requieren una fuerza ácida mayor, como son los casos de la alquilación de 4-*t*-butilfenol con isobuteno o estireno [330], o la *trans*-di-*t*-butilación de 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol [331].

Por otro lado, es posible llegar a la formación de complejos organometálicos similares a algunos sistemas enzimáticos y dotados de interesantes propiedades para su uso como catalizadores heterogéneos realizando su síntesis en la superficie o en el seno de los canales del material mesoporoso. De esta manera, se obtienen bases de Schiff con metales como Cr [332] o Mn [333,334], ftalocianinas de Zn [335], Cu o Co [336], o porfirinas de Fe [337], con actividad catalítica en diferentes procesos de oxidación. Se ha descrito también la inmovilización de enzimas (Citocromo C, papaína, tripsina, FeHeme cloroperoxidasas) con éxito variable [326,338,339]. En cualquier caso, la obtención de catalizadores sólidos quirales continua siendo un objetivo de máximo interés. En esta dirección, se han obtenido nuevos catalizadores heterogéneos enantioselectivos basados en la incorporación de grupos orgánicos quirales y complejos de metales de transición en los sólidos mesoporosos.

1.4.6. Nuevos materiales estructurados con alta superficie externa: Zeolitas deslaminadas.

Según lo expuesto hasta el momento, resulta de fundamental interés la preparación de catalizadores con orden a corta distancia y centros ácidos y

redox que permitan el acceso de moléculas voluminosas a los sitios activos, con una rápida y fácil difusión y desorción de los productos al medio de reacción. Esto es, un tipo de material que combine la excelente estabilidad térmica e hidrotérmica y los sitios activos de zeolitas con la accesibilidad que presentan los sólidos mesoporosos.

Con este objetivo se han desarrollado recientemente, en el Instituto de Tecnología Química de Valencia, un nuevo tipo de materiales que involucra la preparación de materiales zeolíticos laminares (“precursores”) que se expanden y deslaminan [340-343]. De este modo, se pueden obtener estructuras con elevada superficie externa, formadas por láminas individuales cristalinas de naturaleza zeolítica que se colocan a modo de “castillo de naipes”. Así, todos los sitios potencialmente activos para la catálisis son accesibles, y no poseen las restricciones del tamaño de poro existentes en las zeolitas.

Dentro de las zeolitas, podemos encontrar algunas cuyas estructuras finales se obtienen por calcinación de un intermedio denominado precursor laminar. Este tipo de compuestos presentan estructuras muy similares a las observadas en arcillas (ver apartado 1.4 de esta memoria) y en otros tipos de estructuras laminares como hidróxidos dobles, fosfatos, fosfonatos, silicatos y titanatos [340,344]. Se componen de láminas individuales separadas por cationes y moléculas de solvatación que permiten procesos de hinchamiento, pilarización o exfoliación (deslaminado), pudiéndose generar materiales con poros de mayor tamaño y accesibilidad con las propiedades intrínsecas del material de partida. Cuando estos precursores zeolíticos se someten a calcinación, se produce el colapso o condensación de las láminas formando la estructura tridimensional clásica de una zeolita [345].

Cuando como precursores laminares se usan los de las zeolitas MCM-22 y Ferrierita, éstos dan lugar a las correspondientes zeolitas deslaminadas, ITQ-2 [341] y ITQ-6 [340].

1.4.6.1. Preparación y caracterización de los materiales deslaminados ITQ-2 y ITQ-6.

En la Figura 1.24 se representa esquemáticamente el proceso de preparación de un material deslaminado partiendo de un precursor laminar zeolítico.

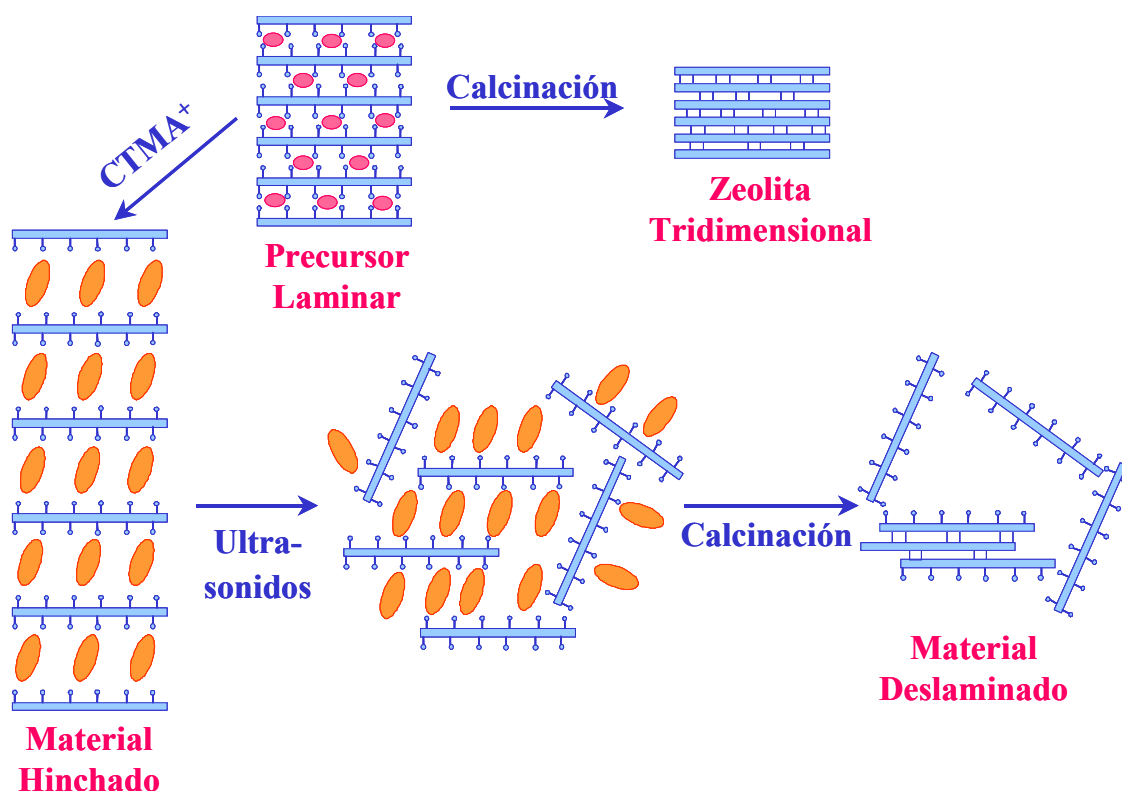


Figura 1.24. Esquema general de la preparación de zeolitas deslaminadas.

Siguiendo el esquema y con el fin de evitar el proceso de condensación de las láminas del precursor zeolítico, éste se somete a la primera etapa del proceso de deslaminación, que corresponde a la intercalación de un catión amonio cuaternario voluminoso (surfactante), como por ejemplo cetil-trimetil-amonio (CTA) o tetrabutil-amonio (TBA). El control del pH y la presencia de las moléculas de surfactante, que se intercalan entre las láminas del precursor zeolítico actuando como agentes hinchantes, permiten aumentar el espacio interlaminar, de manera similar a lo que se observa en el caso de las arcillas pilareadas [127-129]. A continuación, y mediante distintos métodos de agitación

(ultrasonidos, fundamentalmente) y calentamiento, se produce la deslaminación. Los sólidos resultantes se separan por centrifugación, y posteriormente el material orgánico se elimina por calcinación, dando lugar a los correspondientes materiales deslaminados.

Partiendo del precursor laminar de la zeolita MWW se prepara la zeolita deslaminada ITQ-2 [341] (Figuras 1.25). El material deslaminado ITQ-2 ($S_{\text{BET}} \geq 700 \text{ m}^2/\text{g}$) contiene láminas individuales de $\approx 2.5 \text{ nm}$ de espesor que presentan una distribución hexagonal de “copas” situadas a ambos lados de cada lámina. Estas copas, delimitadas por un anillo de 12 miembros (12MR) y con una abertura de $0.7 \times 0.7 \text{ nm}$ aproximadamente, se encuentran conectadas con las copas de la otra cara de la lámina por un anillo de 6MR, mientras un sistema de canales sinusoidales de 10MR discurre alrededor de las copas por el interior de cada lámina (Figura 1.25).

Así mismo, después del proceso de deslaminación y partiendo del precursor laminar de la zeolita FER (PREFER), se obtiene el material ITQ-6 [340], que posee láminas individuales del tipo presentado en la Figura 1.26.

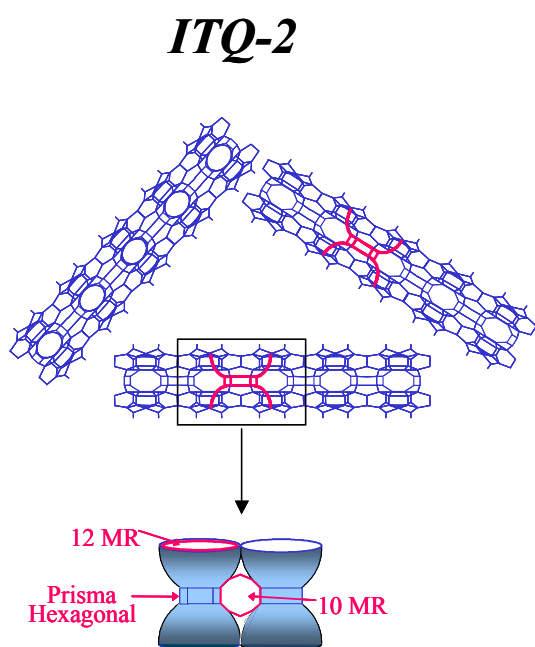


Figura 1.25. Estructura del material deslaminado ITQ-2.

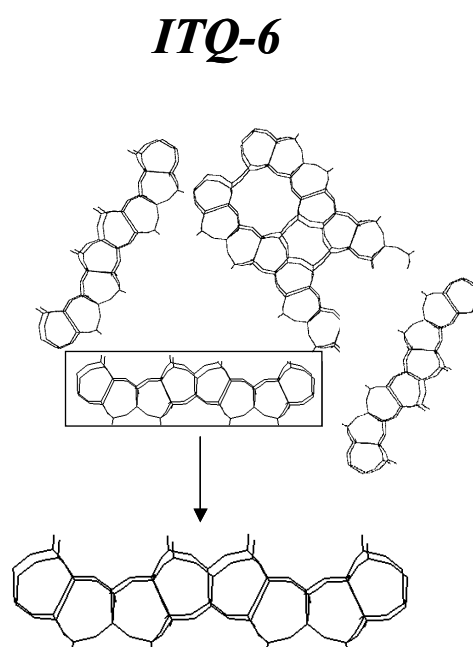


Figura 1.26. Estructura del material deslaminado ITQ-6.

Las estructuras propuestas en ambos casos implican una importante pérdida de microporosidad, y por ende, un incremento en la superficie externa de los materiales obtenidos, con la formación de superficies hidroxiladas (Tabla 1.6).

Tabla 1.6. Propiedades texturales: Área superficial medida a través de isothermas de N₂ (método B.E.T.) [346]

Muestra	S_{TOT} (m² / g)	S_{MICRO} (m² / g)	S_{EXT} (m² / g)
MCM-22	453	342	111
ITQ-2	840	50	790
FER	270	210	60
ITQ-6	618	<10	608

Se ha comprobado [340,347] que el proceso de deslaminación produce una disminución de la acidez Brønsted de estos materiales comparados con las correspondientes zeolitas. Sin embargo, también es evidente que aumenta notablemente la acidez externa, haciendo que la mayoría de los sitios ácidos sean accesibles. El grado de accesibilidad a estos sitios ácidos puede cuantificarse a través de medidas por espectroscopía de IR de adsorción / desorción de 2,6-di-*t*-butil-piridina (DTBP) a distintas temperaturas, tal y como se observa en la Tabla 1.7, donde la diferencia comparativa con las correspondientes estructuras zeolíticas es más que apreciable.

Tabla 1.7. Medidas por espectroscopía de IR de adsorción / desorción de 2,6-di-*t*-butil-piridina (DTBPy).

Adsorción de DTBP	MCM-22	ITQ-2	FER	ITQ-6
I₃₃₆₅^a	0.6	2.16	<0.05	1.6
Accesibilidad (%)	6	40	<5	90

a- Intensidad de la banda de 3365 cm⁻¹ correspondiente a la interacción de la amina con la muestra.

Dentro del campo de la química fina, la zeolita deslaminada ITQ-2 se ha utilizado como catalizador heterogéneo en la preparación de dimetil-acetales y para la tetrahidro-piranilación de alcoholes y fenoles [348], mostrando una mayor actividad catalítica que las zeolitas MCM-22 y Beta, y que el aluminosilicato mesoporoso MCM-41.

Con las zeolitas deslaminadas se consiguen nuevos sistemas catalíticos que cumplen las premisas de paredes estructuradas y fuerza ácida (Brönsted y Lewis) comparable a las zeolíticas, con espacios interlaminares en el rango del mesoporo y una elevada superficie externa (entre 600 y 900 m²/g), lo que redundaría en una mayor accesibilidad.

Recientemente, se ha descrito la síntesis de una nueva estructura deslaminada, la zeolita deslaminada ITQ-18 [349]. Esta se obtiene partiendo del precursor laminar Nu-6 (1) (S_{TOT} [B.E.T.] = 35 m²/g), que tras el proceso de expansión y exfoliación resulta en un material deslaminado de 568 m²/g de área superficial, con características ácidas similares a la zeolita Nu-6 (2), pero con una accesibilidad 16 veces mayor.

1.4.6.2. *Los materiales deslaminados en reacciones de oxidación en fase líquida. La incorporación del Ti.*

La incorporación de heteroátomos diferentes del Al, fundamentalmente metales de transición como Ti, V, Sn, B, Ge, Ga, Fe, por sustitución isomórfica del Si en entornos tetraédricos, hace que estos materiales presenten nuevas propiedades ácidas de Lewis y/o redox prometedoras desde el punto de vista catalítico. Dicha incorporación puede producirse mediante síntesis directa o por tratamientos post-síntesis. La incorporación de Ti en el precursor zeolítico por síntesis directa se ha conseguido en la zeolita deslaminada ITQ-6, sustituyendo el Si por Ti en el precursor laminar (Ti-PREFER), y luego deslaminando éste hasta la obtención de la correspondiente Ti-ITQ-6 [350-352]. Se ha observado que durante el proceso de deslaminación se pierde parte del Ti incorporado en el precursor laminar, llegando a una relación Si / Ti de aproximadamente 50.

Este nuevo material deslaminado Ti-ITQ-6, con área superficial por encima de los 600 m²/g y porosidad en el rango del mesoporo, ha sido caracterizado por distintas técnicas espectroscópicas, comprobándose que el titanio se

encuentra en posiciones reticulares y tetraédricas, transformándose en sitios activos totalmente accesibles a moléculas de gran volumen en condiciones de reacción. Así, se ha observado por espectroscopía UV-Visible de las muestras de Ti-ITQ-6 antes y después de calcinar, que la calcinación de los materiales produce la transformación de los sitios de Ti hidratados del tipo $=\text{Ti-OH}$ o $-\text{Ti}(\text{OH})_2$ (señales entre 250-270 nm), en Ti aislado en posiciones de red (banda centrada a 220 nm) [340].

La actividad catalítica de la Ti-ITQ-6 en procesos de oxidación de olefinas lineales y cíclicas en fase líquida y con H_2O_2 como oxidante forma parte de la presente memoria.

A pesar de que recientemente se ha descrito la obtención de un material Ti-MCM-22 por síntesis directa [183], resulta prácticamente imposible llegar a la preparación de la zeolita deslaminada ITQ-2 a partir del precursor laminar MWW que incorpora Ti en su estructura. En este caso, se ha logrado preparar un nuevo material TI-ITQ-2 mediante el anclaje (“grafting”) de diclorotitanoceno, que reacciona con los grupos silanoles externos ($\equiv\text{Si-OH}$) del material puramente silíceo previa calcinación. Esta zeolita deslaminada conteniendo Ti es activa y selectiva en la epoxidación de olefinas con TBHP [353,354], y sus propiedades catalíticas serán estudiadas en esta memoria.

Referencias Bibliográficas.

1. Screiber, W. L., Scharpf, Jr., L. G., Katz, I., *CHEMTECH*, **1997**, 58.
2. Kraft, P., Bajgrowicz, J. A., Denis, C., Fráter, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2980.
3. Chapuis, C., Jacoby, D., *Appl. Catal. A : Gral.*, **2001**, 221, 93.
4. Fujikura, Y. U., (Kao Corporation, Japan), *US Patent* 4,604,488 , **1986**.
5. Barton, D. H. R., Cshuai, E., Doller, D., Geletii, Y., *Tetrahedron*, **1991**, Vol. 47, 33, 6570.
6. Sheldon, R. A., Dakka, J., *Catal. Today*, **1994**, 19,215.
7. Bauer, K. et al. "*Common Fragrance and Flavors Materials: Preparation, Properties and Uses*", 2nd Ed. VCH Publishers, NY, **1985**.
8. Pruchnik, F. P., "*Organometallic Chemistry of the Transition Elements*", Ed. Plenum Press, New York, **1990**.
9. Ratton, S., Marion, P., (Rhodia) *WO* 97/48665.
10. Sheldon, R. A., en: "Catalytic Oxidations in the Manufacture of Fine Chemicals, New Developments I Selective Oxidation", Centi, G., Trifiró, F., Eds., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1990**.
11. Máspero, F., *Chim. Ind.*, **1992**, 75, 291.
12. Romano, U., et al, *Chim. Ind.*, **1990**, 72, 610.
13. Corma, A., García, H., *Chem. Rev.*, **2002**, 102(10), 3837.
14. Métivier, P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 130, 167.
15. Ratton, S., Marion, P., "Aromatic Functionalization: From Homogeneous to Heterogeneous Catalytic Processes", in 13th IZC, Poitiers Pre-Conference School, **2001**.
16. Blaser, H-U., *Catal. Today*, **2000**, 60, 161.
17. Sheldon, R. A., van Santen, R. A., en: "*Catalytic Oxidation, Principles and Applications*", Ed. World Scientific (NIOK), London, **1995**, p. 1-15.
18. Trost, B. M., *Science*, **1991**, 254, 1471.
19. Venturello, C., Alneri, E., Ricci, M., *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3831.
20. Venturello, C., Ricci, M., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 1599.
21. Iwahama, T., Sakaguchi, S., Nishiyama, Y., Ishii, Y., *Tet. Lett.*, **1995**, 36 (9), 1523.
22. Sakaguchi, S., Nishiyama, Y., Ishii, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 61, 5307.
23. Salles, L., Piquemal, J-Y., Thouvenot, R., Minot, C., Brégeault, J-M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 375.
24. Mizuno, N., Misono, M., *J. Mol. Catal.*, **1994**, 86, 319.
25. Rasor, J. P, Voss, E., *Appl. Catal. A:Gral.*, **2001**, 221, 145.
26. van Deurzen, M. P. J., Remkes, I. J., van Rantwijk, F., Sheldon, R. A., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **1997**, 117, 329.
27. Berkesel, A., Frauenkron, M., Schwenkreis, T., Steinmetz, A., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **1997**, 117, 339.
28. Marcilly, C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, 37.
29. Weirauch, W., *Hydroc. Process.*, Feb. **2000**, 79 (2), 23.
30. *Oil Gas J.*, Feb. 28, **2000**, 53.
31. Corma A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 559.
32. Cotton, A., Wilkinson, J. F., "*Advances in Inorganic Chemistry*", 3^a Ed., Ed. Acad. Press, New York, **1980**.

33. Yamamoto, H., Maruoka, K., Furuta, K., in “*Acid-Base Catalysis*”, eds. Tanabe, K., et al. Ed. Kodansha, Tokyo, **1988**, p. 81-92.
34. Yamamoto, H., “*Lewis Acid Reagents. A Practical Approach*”, Ed. Univ. Press, Oxford, **1999**.
35. Tanabe, K., “*Solid Acids and Bases, their catalytic properties*”, Ed. Acad. Press, New York, **1970**.
36. Moser, W. R., Slocum, D. W., “*Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions*”, ACS, Washington DC, **1992**.
37. Engberts, J. B. F. N., Feringa, B. L., Keller, E., Otto, S., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1996**, *115*, 457.
38. Pearson, R. G., *J. Chem. Educ.*, **1987**, *64*, 561; y, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 403.
39. Pearson, R. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533.
40. Pei, W., Wei, H.-X., Li, G., *Chem. Commun.*, **2002**, 1856.
41. Hoelderich, W. F., Laufer, M. C., en: “*Zeolites for Cleaner Technologies*”, *Catalytic Science Series, Vol. 3*, (Ed. G. J. Hutchings), Eds. Guisnet, M., Gilson, J.-P., Imperial College Press, London, **2002**, p. 301.
42. Kuntz, E. G., *FR Pat.* 2,349,562 , 2,366,237 y 2,733,516 , **1976**; y, *CHEMTECH*, **1987**, 570.
43. Tucker, C. E., de Vries, J. G., *Topics Catal.*, **2002**, *19* (1) 111.
44. Cavan, F., Corrado, M., Mezzogori, R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *182-183*, 447.
45. Campanati, M. Fazzini, F., Fornasari, G., Tagliani, A., Vaccari, A., Piccolo, O., en: “*Catalysis of Organic Reactions*”, Ed. F. E. Herkes, Marcel Dekker, Inc., New York, **1998**.
46. Pindur, U., Lutz, G., Otto, C., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 741.
47. Dupont, J., Pfeffer, M., Spencer, J., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, *8*, 1917.
48. Mukaiyama, T., Banno, K., Narasaka, K., *Chem. Lett.*, **1973**, 1011; y *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 7503.
49. Feringa, B. L., de Vries, A. H. M., “*Advances in Catalytic Processes: Asymmetric Chemical Transformations*”, Ed. M. P. Doyle, Jai Pres Inc., London, Vol. 1 , 151, **1995**.
50. Maruoka, K., Itho, T., Sakurai, M., Nonoshita, K., Yamamoto, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3588.
51. Wilson, K., Rénon, A., Clark, J. H., *Catal. Lett.*, **1999**, *61*, 51.
52. Schinzer, D., (Ed.), “*Selectivities in Lewis Acid Promoted Reaction*”, Kluwer Academic Pub., Dordrecht, Boston, **1988**.
53. Santelli, M., Pons, J.-M., “*Lewis Acid and Selectivity in Organic Synthesis*”, CRC Press, Boca Raton, New York, **1996**.
54. Furuta, K., Miwa, Y., Iwanaga, K., Yamamoto, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6254.
55. de Graauw, C. F.; Peters, J. A.; van Bekkum, H.; Huskens, J.; *Synthesis*, **1994**, *10*, 1007.
56. Wang, R., Lim, G.-M., Tan, C. H., Lim, B.-K., Sim, K.-Y., Loh T.-P., *Tetrahedron Asymmetry*, **1995**, *6*, 1825.
57. Kobayashi, S., Ishitani, H. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1379.
58. Lau, T.-C., Wu, Z.-B., Bai, Z.-L., Mak, C.-K., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 695.
59. Lane, B. L., Burgess, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2933.
60. Figiel, P. J., Sobczack, J. M., *Pol. J. Chem.*, **2001**, *75*, 869.
61. Sheldon, R. A., *CHEMTECH*, **1991**, 566.
62. Sheldon, R. A., *Top. Curr. Chem.*, **1993**, *164*, 21.

63. Sheldon, R. A., Kochi, J. K., "*Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*", Ed. Acad. Press, New York, **1981**.
64. Criegee, R., Pilz, H., Flygare, H., *Chem. Ber.*, **1939**, 72,1939.
65. Hock, H., Lang, B., *Chem. Ber.*, **1944**, 77, 257.
66. Sheldon, R. A., van Santen, R. A., en: "*Catalytic Oxidation, Principles and Applications*", Ed. World Scientific (NIOK), London, **1995**, p. 175-201.
67. Kaneda, K., Kawanishi, Y., Teranishi, S., *Chem. Lett.*, **1984**, 1481.
68. Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., Wallau, M., Schucardt, U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1144.
69. Palucki, M., Pospisil, P. J., Zhang, W., Jacobsen, E. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9333.
70. Sheng, M. N., Zajacek, J. G., *J. Org. Chem.*, **1970**, 35, 1839.
71. Katsuki, T., Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 5974.
72. Jacobsen, E. N., Zhang, W., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2296.
73. Jacobsen, E. N., Zhang, W., Muci, A. R., Ecker, J. R., Deng, L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 7063.
74. Jacobsen, E. N., Zhang, W., Güller, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 6703.
75. Hanson, R. M., *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 437.
76. Finn, M. G., Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 113.
77. Blaser, H. U., Spindler, F., Studer, M., *Appl. Catal. A: Gral.*, **2001**, 221, 119.
78. Gigante, B., Corma, A., García, H., Sabater, M. J., *Catal. Lett.*, **2000**, 68, 113.
79. van Vliet, M. C. A., Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., *Chem. Commun.*, **1999**, 821.
80. Wang, W.-D., Espenson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11335.
81. Herrmann, W. A., Fischer, R. W., Rauch, M. U., Scherer, W., *J. Mol. Catal.*, **1994**, 86, 243.
82. Herrmann, W. A., *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 500, 149.
83. Owens, G. S., Arias, J., Abu-Omar, M. M., *Catal. Tod.*, **2000**, 55, 317.
84. Sheldon, R. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 59, 33.
85. Sheldon, R. A., van Santen, R. A., en: "*Catalytic Oxidation, Principles and Applications*", Ed. World Scientific (NIOK), London, **1995**, p. 151-174.
86. Besson, M., Gallezot, P., Lahmer, F., Fléche, G., Fuertes, P., en: "*Catalysis of Organic Reactions*", eds. Kosak, J. R., Johnson, T. A., Ed. Marcel Dekker, New York, **1993**, p. 161.
87. Butterworth, A. J., Clark, J. H., Walton, P. H., Barlow, S. J., *Chem. Commun.*, **1996**, 1859.
88. Sawatari, N., Yokota, T., Sakaguchi, S., Ishii, Y., *J. Org. Chem.*, **2001**, 66 (23), 7889.
89. Ishii, Y., Sakaguchi, S., Iwahama, T., *Advances Synthesis & Catalysis*, **2001**, 343 (5), 393.
90. Shen, H. C., Weng, H. S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 2246 y 2254.
91. Goodwin, J., Bailey, R., Pennington, W., Rasberry, R., Green, T., Sasho, S., Yongsavanh, M., Echevarría, V., Tiedeken, J., Brown, C. Fromm, G., Lyerly, S., Watson, N., Long, A., De Nitto, N., *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 4217.
92. Levesque, S., Yang, Y., Larachi, F., Sayari, A., *Proc. Int. Zeolite Conf.*, 12th, Baltimore, **1998**, p. 2869.
93. Larachi, F., Levesque, S., Sayari, A., *J. Chem. Technol. Biotech.*, **1998**, 73, 127.
94. Sheldon, R. A., van Santen, R. A., en: "*Catalytic Oxidation, Principles and Applications*", Ed. World Scientific (NIOK), London, **1995**, p. 175-201.
95. Shen, H. C., Weng, H. S., *Ind. Chem. Res.*, **1990**, 29, 713.

96. Yao, Y-F. Y., Kummer, J. T., *J. Catal.*, **1973**, 28 (1), 124.
97. Wulff, H., US Pat. 3,642,833 ; 3,923,843 ; 4,021,545 ; 4,367,342.
98. Notari, B., *Advan. Catal.*, **1995**, Vol. 41, 253.
99. Cativiela, C., Fraile, J. M., García, J. I., Mayoral, J. A., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **1996**, 112, 259.
100. Van Grieken, R., Sotelo, J. L., Martos, C., Fiero, J. L. G., López-Granados, M., Mariscal, R., *Catal. Today*, **2000**, 61, 49.
101. Hutter, R., Mallat, T., Baiker, A., *J. Catal.*, **1995**, 153, 177.
102. Dusi, M., Mallat, T., Baiker A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **2000**, 42 (1-2), 213.
103. Capel-Sánchez, M. C., Campos-Martín, J. M., Fierro, J. L. G., de Frutos, M. P., Padilla Polo, A., *Chem. Commun.*, **2000**, 855.
104. Turk, H., Ford, W. T., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 460.
105. Sabater, M. J., Corma, A., Domenech, A., Fornés, V., García, H., *Chem. Commun.*, **1997**, 1285.
106. Bianchini, C., Barbaro, P., *Topics Catal.*, **2002**, 19 (1), 17.
107. Sels, B. F., Villa, A. L., Hoegaerts, D. E., De Vos, D., Jacobs, P. A., *Topics Catal.*, **2000**, 13, 223.
108. Gerrits, P.-P. K., De Vos, D., Starzyk, F. Th., Jacobs, P. A., *Nature*, **1994**, 369, 543.
109. Park, D.-W., Choi, S.-D., Choi, S.-J., Lee, C.-Y., Kim, G.-J., *Catal. Lett.*, **2002**, 78 (1-4), 145.
110. Barton, D. H., Doller, D., *Pure. Appl. Chem.*, **1991**, 63, 1567.
111. Alvaro, M., Ferrer, B., García, H., Sanjuán, A., *Tetrahedron*, **1999**, .
112. Izumi, Y., Urabe, K., Onaka, M., "Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions", Ed. Kodansha, Tokyo, **1992**.
113. Ishii, Y., Kazumasa, Y., Ura, T., Yamada, H., Yoshida, T., Ogawa, M., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3587.
114. Venturello, C., D'Aloisio, R., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 1553.
115. Yamwaki, K., Nishihara, H., Yoshida, T., Ura, T., Yamada, H., Ishii, Y., Ogawa, M., *Synth. Commun.*, **1988**, 18, 869.
116. Collins, F. M., Lucy, A. R., Sharp, C., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **1997**, 117, 397.
117. Sakamoto, T., Pac, C., *Tet. Lett.*, **2000**, 41 (51), 10009.
118. Mizuno, N., Misono, M., *J. Mol. Catal.*, **1994**, 86, 319.
119. Villa de P., A. L., Sels, B. F., De Vos, D. E., Jacobs, P. A., *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 7267.
120. Herrero, E., Casuscelli, S., Fernández, J., Poncio, C., Rueda, M., Oyola, O., *Molecules*, **2000**, 5 (3), 336.
121. Mitsubishi Rayon, US Pat. 4,051,179.
122. Launay, J. P., et al., *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2933.
123. Misono, M., *Catal. Rev.*, **1987**, 29, 269.
124. Pinnavaia, T. J., *ACS Adv. Chem. Ser.*, **1995**, 245, 283.
125. Corma, A., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
126. Pinnavaia, T. J., *Science*, **1983**, 220, 365.
127. Pinnavaia, T. J., Min-Shin, T., Landau, S. D., Raythatha, R., *J. Mol. Catal.*, **1984**, 27, 195.
128. Ocelli, M. L., Bertrand, J. A., Gould, S. A. C., Domínguez, J. M., *Microporous Mater.*, **2000**, 34, 195.
129. Díaz-Morales, U., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, **2001**.

130. Choudary, B. M., Soba Rani, S., Narender, N., *Catal. Lett.*, **1993**, 19, 299.
131. Corma, A., *Topics in Catal.*, **1997**, 4, 249.
132. Corma, A., García, H., *Catal. Today*, **1997**, 38, 257.
133. Downing, R. S., van Bekkum, H., Sheldon, R. A., *CATTECH*, Dec. **1997**, 95.
134. Hölderich, W., *Catal. Today*, **2000**, 62 (1), 115.
135. Breck, D. W., “*Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*”, J. Wiley and Sons, New York, **1974**.
136. Flanigen, E. M., “*Zeolites: Science and Technology*”, Eds. Ribeiro, F. R., Rodrigues, A. E., Rollmann, L. D., Naccache, C., *NATO ASI Series E*, **1984**, 80, 3.
137. Armengol, E., Corma, A., García, H., Primo, J., *Appl. Catal. A:Gral.*, 1997, 149 (2), 411.
138. Barthel, N., Finiels, A., Moreau, C., Jacquot, R., Spagnol, M., *Topics Catal.*, **2000**, 13, 269.
139. van der Waal, J. C., Creyghton, E. J., Kunkeler, P. J. Tan, K., van Bekkum, H., *Topics Catal.*, **1997**, 4, 261.
140. Hölderich, W. F., Röseler, J., Heitmann, G., Liebens, A. T., *Catal. Today*, **1997**, 37, 353.
141. Ratnasamy, P., Kumar, R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, 97, 367.
142. Taramaso, M. Perego, G., Notari, B., *US Pat.* 4,410,501 , **1983**.
143. Young, D. A., *U.S Pat.* 3, 329,481 , **1967**.
144. Neri, A., Espósito, A., Anfossi, B., Buonomo, F., *EP Pat.* 100,119 , **1984**.
145. Máspero, F., Romano, U., *EP Pat.* 190,609 , **1986**.
146. Clerici, M. G., Romano, U., *EP Pat.* 230,949 , **1987**.
147. Espósito, A., Taramaso, M., Neri, C., Buonomo, F., *US Pat.* 2,116,974 , **1985**.
148. Roffia, P., Padovan, M., Moretti, E., De Alberti, G., *EP Pat.* 208,311 , **1987**.
149. Tatsumi, T., Negishi, S., Tominaga, H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 7, 476.
150. Huybrechts, D. R. C., De Bruycker, J., Jacobs, P. A., *Nature*, **1990**, 345, 240.
151. Huybrechts, D. R. C., *WO Pat.* 90/05126 , **1990**.
152. Clerici, M.G., Anfossi, B., Bellussi, G., *EP Pat.* 412,596 , **1990**.
153. Espósito, A., Neri, C., Buonomo, F., *US Pat.* 4,480,135 , **1984**.
154. Reddy, J. S., Jacobs, P. A., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1993**, 22, 2665.
155. Gontier, S., Tuel, A., *Appl. Catal. A :Gral.*, **1994**, 118, 173.
156. Reddy, R. S., Reddy, J. S., Kumar, R., Kumar, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 2, 84.
157. Sasidharan, M., Suresh, S., Sudalai, A., *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 136, 9071.
158. Notari, B., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, 37, 413.
159. Wulff, H., et al., *US Pat.* 3,642,833 ; 3,923,843 ; 4,021,454 ; 4,367,342.
160. Tsuji, J. I., Ishino, M. S., Uchid, K., Y., *US Pat.* 6,160,137 , **2000**.
161. Sinclair, P. E., Catlow, C. R. A., *Chem. Commun.*, **1997**, 19, 1881.
162. Reddy, J. S., Kumar, R., Ratnasamy, P., *Appl. Catal.*, **1990**, 58, L1.
163. Reddy, J. S., Kumar, R., *J. Catal.*, **1991**, 130, 440.
164. Reddy, J. S., Sivasanker, S., *Catal. Lett.*, **1991**, 11, 241.
165. Reddy, J. S., Sivasanker, S., Ratnasamy, P., *J. Mol. Catal.*, **1991**, 69, 383.
166. Reddy, K. M., Kaliaguine, S., Sayari, A., *Catal. Lett.*, **1994**, 23, 169 y 175.
167. Tuel, A., Ben Taârit, Y., *ZEOLITES*, **1995**, 15, 164.
168. Camblor, M. A., Corma, A., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 8, 589.
169. Camblor, M. A., Corma, A., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., *SP Pat.* 2,037,596 , **1993**.

170. Corma, A., Camblor, M. A., Esteve, P., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1994**, *145*, 151.
171. Corma, A., Esteve, P., Martínez, A., Valencia, S., *J. Catal.*, **1995**, *152*, 18.
172. Blasco, T., Camblor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Martínez, A., Prieto, C., Valencia, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 2367.
173. Corma, A., Esteve, P., Martínez, A., *J. Catal.*, **1996**, *161*, 11.
174. Camblor, M. A., Corma, A., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., *ZEOLITES*, **1993**, *Vol. 13*, 82.
175. Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F., *Catal. Lett.*, **1996**, *39*, 153.
176. Camblor, M. A., Corma, A., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., Valencia, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, *82*, 531.
177. Camblor, M. A., Constantini, M., Corma, A., Esteve, P., Gilbert, L., *Appl. Catal. A*, **1995**, *133*, L185.
178. Camblor, M. A., Constantini, M., Corma, A., Gilbert, L., Esteve, P., Martínez, A., Valencia, S., *Chem. Commun.*, **1996**, *11*, 1339.
179. Blasco, T., Camblor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Guil, J. M., Martínez, A., Perdigón-Melón, J. A., Valencia, S., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 75.
180. Tuel, A., *ZEOLITES*, **1995**, *15*, 236.
181. Díaz-Cabañas, M. J., Camblor, M. A., Villaescusa, L., *Chem. Commun.*, **2000**, 761.
182. Corma, A., Díaz-Cabañas, M. J., Domine, M. E., Rey, F., *Chem. Commun.*, **2000**, 1725.
183. Wu, P., Tatsumi, T., *Chem. Commun.*, **2001**, 897.
184. Kim, G. J., Cho, B. R., Kim, J. H., *Catal. Lett.*, **1992**, *22*, 259.
185. Clerici, M. G., Ingallina, P., *J. Catal.*, **1993**, *140*, 71.
186. Bellussi, G., Carati, A., Clerici, M. G., Maddinelli, G., Millini, R., *J. Catal.*, **1992**, *133*, 220.
187. Sastre, G., Corma, A., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, *302*, 447.
188. Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., Wallau, M., Schuchardt, U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 1144.
189. Sheldon, R. A., Arends, I. W. C. E., Lempers, H. E. B., *Catal. Today*, **1998**, *41*, 387.
190. Hari Prasad, R., Rao, P., Belhekar, A. A., Edge, S. J., Ramaswamy, A. V., Ratnasamy, P., *J. Catal.*, **1993**, *141*, 595.
191. Rigutto, M. S., van Bekkum, H., *Appl. Catal.*, **1991**, *68*, 1L.
192. Kawai, M., Kyora, T., *JP 0356439* , **1993**.
193. Kawai, M., Kyora, T., *JP 0358954* , **1991**.
194. Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., *Appl. Catal. A:Gral.*, **2001**, *212*, 175.
195. van Breukelen, H. F. W. J., Gerritsen, M. E., Ummels, V. M., Broens, J. S., van Hooff, J. H. C., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *105*, 1029.
196. Rigutto, M. S., van Bekkum, H., *J. Mol. Catal.*, **1993**, *81*, 77.
197. Chen, J. D., Sheldon, R. A., *J. Catal.*, **1995**, *1-8*, 153.
198. Chen, J. D., Lempers, H. E. B., Sheldon, R. A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 1813.
199. Gianotti, E., Marchese, L., Martra, G., Coluccia, *Catal. Today*, **1999**, *54*, 547.
200. Costa, C. S., Lourenco, J. P., Henriques, C., Antunes, A. P., Ribeiro, F. R., Ribeiro, M. F., Gabélica, Z., *Proc. Int. Zeolite Conf., 12th*, Baltimore, **1999**, p. 1771.
201. Concepción, P., López Nieto, J. M., Mifsud, A., Pérez-Pariente, J., *Appl. Catal. A*, **1997**, *151*, 373.

202. Concepción, P., López Nieto, J. M., Pérez-Pariente, J., *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1995**, 97 (3), 173.
203. Raja, R., Thomas, J. M., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **2002**, 181, 3.
204. Mal, N. K., Ramaswamy, A. V., Ganapathy, S., Ramaswamy, V., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 1933.
205. Mal, N. K., Bhaumik, A., Kumar, R., Ramaswamy, A.V., *Catal. Lett.*, **1995**, 33, 387.
206. Fejes, P., Nagy, J. B., Kovacs, K., *Appl. Catal. A:Gral.*, **1996**, 145, 155.
207. Mal, N. K., Ramaswamy, V., Rajamohanan, P. R., Ramaswamy, A.V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 12, 231.
208. Mal, N. K., Ramaswamy, A.V., *Chem. Commun.*, **1997**, 425.
209. Li, J., Kessler, H., *Mesop. Mater.*, **1999**, 27, 57.
210. Corma, A., Valencia, S., (UOP LLC.) *US Pat.* 5,968,473 , **1999**.
211. Mal, N. K., Ramaswamy, A. V., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **1996**, 105, 149.
212. Corma, A., Nemeth, L. T., Renz, M., Valencia, S., *Nature*, **2001**, 412, 423.
213. Corma, A., Renz, M., Valencia, S., *Chem.-A: Europ. J.*, **2002**, 8 (20), 4708.
214. Tanabe, K., Hölderich, W. F., *Appl. Catal. A:Gral.*, **1999**, 181, 399.
215. Bennett, J. M., Cohen, J. P., Flanigen, E. M., Pluth, J. J., Smith, J. V., *ACS Symp. Ser.*, **1983**, 218,109.
216. Davis, M. E., Saldarriaga, C., Montes, C., Garces, J., Crowder, C., *Nature*, **1988**, 331,698.
217. More, P. B., Shen, J., *Nature*, **1983**, 306, 356.
218. Freyhardt, C. C., Tsapatsis, M., Lobo, R. F., Balkus, K. J. Jr., Davis, M. E., *Nature*, **1996**, 381, 295.
219. Balkus, K. J. Jr., Gabrielov, A. G., Sandler, N., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1995**, 368, 369.
220. Milton, R. M., "Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind., London, **1968**, p. 199.
221. Pérez-Pariente, J., "Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones", Escuela de Verano, SECAT, Junio **2001**, p. 5.
222. Castagnola, N. B., Dutta, P. K., *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 1696.
223. Zhu, G., Qiu, S., Sakamoto, Y., Xiao, F., Xu, R., Terasaki, O., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1483.
224. Bo, W., Hongzh, M., *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, 25, 131.
225. Ravishankar, R., Kirschlock, C., Schoeman, B. J., Vanoppen, P., Grobet, P. J., Storck, S., Maier, W. F., Martens, J. A., De Schryver, F. C., Jacobs, P. A., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2633.
226. Mintova, S., Valtchev, V., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, 125, 141.
227. Madsen, C., Jacobsen, C. J. H., *Chem. Commun.*, **1999**, 673.
228. Mintova, S., Olson, N. H., Valtchev, V., Bein, T., *Science*, **1999**, 283, 958.
229. Xu, M., Cheng, M., Bao, X., *Chem. Commun.*, **2000**, 1873.
230. Cartlidge, S., Nissen, H. U., Wessicken, R., *Zeolite*, **1989**, 9, 346.
231. Beyerlain, R. A., Choi.Feng, C., Hall, J. B., Huggins, B. J., Ray, G. J., *ACS Sym. Series* **1994**, 571, 81.
232. Buch, R., *Catal. Today*, **1988**, 2, 1.
233. Grange, P., *J. Chem. Phys.*, **1990**, 87, 1547.
234. Clearfield, A., Kuchenmeister, A., *ACS Symp. Ser.*, **1992**, 499,128.
235. Brindley, G. W, Sempels, R. E., *Clay Miner.*, **1977**, 12, 229.
236. Vaughan, D. E. W., Lussier, R. J., Magee, J. S., *US Pat.* 4,176,090 , **1979**.

237. Vaughan, D. E. W., Lussier, R. J., Magee, J. S. Jr., *US Pat.* 4,248,739 y 4,271,043 , **1981**.
238. Gil, A., Gandía, L. M., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2000**, 42 (1-2), 145.
239. Herrero, E. R., Casuscelli, S. G., Piqueras, M. C., Fernández, J. D., “*Proc. XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*”, eds., Centeno, A., Giraldo, S. A., Páez Moro, E. A., UIS, Bucaramanga, Colombia, **1998**, p. 769.
240. Choudhary, B. M., Valli, V. L. K., Prasad, D. A., *Chem. Commun.*, **1990**, 721 y 1186.
241. Kwon, T., Pinnavaia, T. J., *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 381.
242. Tatsumi, T., Yamamoto, H., Tajima, H., Tominaga, H., *Chem. Lett.*, **1992**, 815.
243. Pérez, M. E., Ruano, R., Pinnavaia, T. J., *Catal. Lett.*, **1991**, 11, 51.
244. Cervilla, A., Corma, A., Fornés, V., Llopis, E., Palanca, P., Rey, F., Ribera, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1595.
245. Cervilla, A., Corma, A., Fornés, V., Llopis, E., Pérez, F., Rey, F., Ribera, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6781.
246. Iller, R. K., “*The Chemistry of Silica*”, Ed. J. Wiley & Sons, Inc., **1979**.
247. Manton, M. R. S., Davidtz, J. C., *J. Catal.*, **1979**, 60, 156.
248. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartulli, J. C., *US Pat.* 5,098,684 , **1992**.
249. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartulli, J. C., Beck, J. S., *Nature*, **1992**, 359, 710.
250. Beck, J. S., Vartulli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T.-W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B., Schlenker, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.
251. Jorda-Moret, J. L., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, **2001**.
252. Beck, J. S., Chu, C. T. W., Johnson, I. D., Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartulli, J. C., *WO Pat.* 91/11390 , **1991**.
253. Peña-López, M. L., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, **2002**.
254. Vartulli, J. C., Schmitt, K. D., Kresge, C. T., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., McCullen, S. B., Hellring, S. D., Beck, J. S., Schlenker, J. L., Olson, D. H., Sheppard, E. W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 53.
255. Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024.
256. Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B., Isemura, T., “*Colloidal Surfactants*”, Academic Press, New York, **1963**.
257. Corma, A., Fornés, V., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1994**, 148, 569.
258. Navarro-Villalba, M. T., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, **1997**.
259. Corma, A., Jordá, J. L., Navarro, M. T., Rey, F., *Chem. Commun.*, **1998**, 17, 1899.
260. Ryoo, R., Jun, S., Kim, J. M., Kim, M. J., *Chem. Commun.*, **1997**, 22, 2225.
261. Yue, Y. H., Gedeon, A., Bonardet, J. L., Melosh, N., Despinose, J. B., Fraissard, J., *Chem. Commun.*, **1999**, 19, 1967.
262. Luan, Z. H., Hartmann, M., Zhao, D. Y., Zhou, W. Z., Kevan, L., *Chem. Mater.*, **1999**, 11 (6), 1621.
263. Nie, C., Huang, L., Zhao, D., Li, Q., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, 1353.
264. Luan, Z., Cheng, Ch. F., Zhou, W., Klinowski, J. L., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1018.

265. Mokaya, R., Jones, W., Luan, Z. H., Alba, M. D., Klinowski, J. L., *Catal. Lett.*, **1996**, 37 (1-2), 113.
266. Corma, A., Grande, M. S., González Alfaro, V., Orchilles, A. V., *J. Catal.*, **1996**, 159 (2), 375.
267. Chen, X. Y., Huang, L. M., Ding, G. Z., Li, Q. Z., *Catal. Lett.*, **1997**, 44 (1-2), 123.
268. Aguado, J., Sotelo, J. L., Serrano, D. P., Calles, J. A., Escola, J. M., *Energy & Fuels*, **1997**, 11 (6), 1225.
269. Garforth, A., Fiddy, S., Lin, Y. H., Ghanbarisiakhali, A., Sharratt, P. N., Dwyer, J., *Thermochimica Acta*, **1997**, 294 (1), 65.
270. Aguado, J., Serrano, D. P., Romero, M. D., Escola, J. M., *Chem. Commun.*, **1996**, 6, 725.
271. Armengol, E., Cano, M. L., Corma, A., García, H., Navarro, M. T., *Chem. Commun.*, **1995**, 519.
272. Zhao, X. S., Lu, G. Q., Song, C., *Chem. Commun.*, **2001**, 22, 2306.
273. Hitz, S., Prins, R., *J. Catal.*, **1997**, 168, 194.
274. Choudhary, V., Jana, S. K., Patil, N. S., *Catal. Lett.*, **2001**, 76 (3-4), 235.
275. Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Navarro, M. T., Primo, J., *J. Catal.*, **1996**, 161 (2), 783.
276. Climent, M. J., Corma, A., Guil López, R., Iborra, S., Primo, J., *J. Catal.*, **1998**, 175 (1), 70.
277. De Goede, A. Th. J. W., van der Leij, I. G., van der Heijden, A. M., van Rantwijk, F., van Bekkum, H., *EP* 95,201,325 , **1995**.
278. Dai, L. X., Koyama, K., Tatsumi, T., *Catal. Lett.*, **1998**, 53 (3-4), 211.
279. Corma, A., Kumar, D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 117, 201.
280. Tuel, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 117, 159.
281. Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., *Chem. Commun.*, **1994**, 147.
282. Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., Sánchez, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 69.
283. Corma, A., Domine, M. E., Rey, F., Navarro, M. T., Valencia, S., Casascelli, S., Herrero, E., *Actas do XVIII Simp. Ibero-Americano de Catálise*, Eds. J. Morfão, J. L. Faria, J.L. Figueiredo, **2000**, 581.
284. Vercruyssen, K. A., Klingeleers, D. M., Colling, T., Jacobs, P. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 117, 469.
285. Maschmeyer, T., Rey, F., Sankar, G., Thomas, J. M., *Nature*, **1995**, 378, 159.
286. Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1995**, 156, 65.
287. Rey, F., Sankar, G., Maschmeyer, T., Thomas, J. M., Bell, R. G., *Topics Catal.*, **1996**, 3, 121.
288. Peña, M. L., Dellarocca, V., Rey, F., Corma, A., Coluccia, S., Marchese, L., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 44-45, 345.
289. Gontier, S., Tuel, A., *J. Catal.*, **1995**, 157, 124.
290. Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F., *Catal. Lett.*, **1996**, 39, 153.
291. Zhang, W. Z., Wang, J. L., Tanev, P. T., Pinnavaia, T. J., *Chem. Commun.*, **1996**, 979.
292. Kim, S. S., Zhang, W., Pinnavaia, *Catal. Lett.*, **1997**, 43, 149.
293. Reddy, J. S., Sayari, A., *Chem. Commun.*, **1995**, 2231.
294. Reddy, K. M., Moudrakovski, I., Sayari, A., *Chem. Commun.*, **1994**, 1059.
295. Lim, M. H., Stein, A., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3285.
296. Tuel, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 117, 159.

297. Zhang, J.L., He, B., Matsuoka, M., Yamashita, H., Anpo, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *135*, 5045.
298. Morey, M. S., O'Brien, S., Schwarz, S., Stucky, G. D., *Chem. Mater.*, **2000**, *12* (4), 898.
299. Neumann, R., Khenkin, A. M., *Chem. Commun.*, **1996**, 2643.
300. Lim, S., Haller, G., *Appl. Catal. A:Gral.*, **1999**, *188*, 277.
301. Berndt, H., Martin, A., Brückner, A., Schreier, E., Muller, D., Kosslick, H., Wolf, G. V., Lücke, B., *J. Catal.*, **2000**, *191*, 284.
302. López-Nieto, J. M., Peña, M. L., Rey, F., Dejoz, A., Vázquez, M. I., Abstract 217th ACS National Meeting, Anaheim, **1999**, Catl-012.
303. Peña, M. L., Dejoz, A., Fornés, V., Rey, F., Vazquez, M. I., López-Nieto, J. M., *Appl. Catal. A:Gral.*, **2001**, *209*, 155.
304. Gontier, S., Tuel, A., *Appl. Catal. A:Gral.*, **1996**, *143*, 125T.
305. Tuel, A., Gontier, S., Tessier, R., *Chem. Commun.*, **1996**, *5*, 651.
306. Corma, A., Navarro, M. T., Nemeth, L., Renz, M., *Chem. Commun.*, **2001**, 2190.
307. Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F., *Chem. Commun.*, **1995**, 1635.
308. Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., Sánchez, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, *84*, 69.
309. Trong On, D., Kapoor, M. P., Joshi, P. N., Bonneviot, L., Kaliaguine, S., *Catal. Lett.*, **1997**, *44* (3-4), 171.
310. Suh, Y.-W., Son, T.-M., Kim, N.-K., Ahn, W.-S., Rhee, H.-K., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **2001**, *174* (1-2), 249.
311. Rey, F., Jordá, J. L., "Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones", Escuela de Verano, SECAT, Junio **2001**, p. 32.
312. Anwander, R., Palm, C., Stelzer, J., Groeger, O., Engelhardt, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, *117*, 135.
313. Corma, A., Jordá, J. L., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., Rey, F., Tsuji, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, *129*, 169.
314. Lasperas, M., Lloret, T., Chaves, L., Rodríguez, I., Cauvel, A., Brunel, D., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *108*, 75.
315. Rodríguez, I., Iborra, S., Corma, A., Rey, F., Jordá, J. L., *Chem. Commun.*, **1999**, *7*, 593.
316. Macquarrie, D. J., *Chem. Commun.*, **1996**, *16*, 1961.
317. Feng, X., Fryxell, G. E., Wang, L. Q., Kim, A. Y., Liu, J., Kemmer, K. M., *Science*, **1997**, *276*, 923.
318. Lim, M. H., Blanford, C. F., Stein, A., *Chem. Mater.*, **1998**, *10* (2), 467.
319. van Rhijn, W., De Vos, D., Bossaert, W., Bullen, J., Wouters, B., Grobet, P., Jacobs, P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, *117*, 183.
320. van Rhijn, W. M., De Vos, D. E., Sels, B. F., Bossaert, W. D., Jacobs, P. A., *Chem. Commun.*, **1998**, *3*, 779.
321. Brunel, D., Cauvel, A., Fajula, F., Di Renzo, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, *97*, 173.
322. Bellocq, N., Brunel, D., Lasperas, M., Moreau, P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, *108*, 485.
323. Bellocq, N., Abramson, S., Lasperas, M., Brunel, D., Moreau, P., *Tetrahedron Asymmetry*, **1999**, *10* (16), 3229.
324. Rao, Y. V. S., De Vos, D. E., Jacobs, P. A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36* (23), 2661.
325. Liu, A. M., Hidajat, K., Kawi, S., Zhao, D. Y., *Chem. Commun.*, **2000**, 1145.
326. Han, Y. J., Stucky, G. D., Butler, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 9897.

327. van Rhijn, W. M., De Vos, D. E., Sels, B. F., Bossaert, W. D., Jacobs, P. A., *Chem. Commun.*, **1998**, 317.
328. Díaz, I., Márquez-Alvárez, C., Mohino, F., Pérez-Pariente, J., Sastre, E., *J. Catal.*, **2000**, *193*, 283.
329. Díaz, I., Márquez-Alvárez, C., Mohino, F., Pérez-Pariente, J., Sastre, E., *J. Catal.*, **2000**, *193*, 295.
330. Kozhevnikov, I. V., Sinnema, A., Jansen, R. J. J., Pamin, K., van Bekkum, H., *Catal. Lett.*, **1995**, *30* (1-4), 241.
331. Kozhevnikov, I. V., Kloestra, K. R., Sinnema, A., Zandbergen, H. W., van Bekkum, H., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **1996**, *114* (1-3), 287.
332. Zhou, X. G., Yu, X. Q., Huang, J. S., Li, S. G., Li, L. S., Che, C. M., *Chem. Commun.*, **1999**, *18*, 1789.
333. Sutra, P., Brunel, D., *Chem. Commun.*, **1996**, *21*, 2485.
334. Kim, G. J., Kim, S. H., *Catal. Lett.*, **1999**, *57* (3), 139.
335. Ganschow, M., Wohrle, D., Schulzekloff, G., *J. Porphyrins Phtalocyanines*, **1999**, *3* (4), 299.
336. Armengol, E., Corma, A., Fornes, V., García, H., Primo, J., *Appl. Catal. A:Gral.*, **1999**, *181* (2), 305.
337. Austin, R. N., Graham, A. L., Pham, J., Piech, M., Schunemann, V., Trautwein, A. X., Rietjens, I., Boersma, M., Veeger, C., Mandon, D., Weiss, R., *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **1997**, *213*, 515-INOR.
338. Gimonkinsel, M. E., Jimenez, V. L., Washmon, L., Balkus, K. J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, *117*, 373.
339. Diaz, J. F., Balkus, K. J., *J. Mol. Catal. B:Enzym.*, **1996**, *2* (2-3), 115.
340. Díaz-Morales, U., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, **2001**.
341. Perguer, S. B. C., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, **1997**.
342. Corma, A., Fornés, V., Perguer, S. B., C., *WO 9717290 A1*, **1997**.
343. Corma, A., Fornés, V., Perguer, S. B., C., Maesen, Th. L., *Nature*, **1998**, *396*, 353.
344. Pinnavaia, T. J., *ACS Adv. Chem. Res.*, **1995**, *245*, 283.
345. Ravishankar, R., Joshi, P. N., Tamhankar, S. S., Sivasanker, S., Shiralkar, V. P., *Adsorption Science and Technology*, **1998**, *16*, 607.
346. Emeis, C. A., *J. Catal.*, **1993**, *141*, 347.
347. Corma, A., Fornés, V., Martínez-Triguero, J., Pergher, S. B., *J. Catal.*, **1999**, *186*, 57.
348. Rodríguez, I., Climent, M. J., Iborra, S., Fornés, V., Corma, A., *J. Catal.*, **2000**, *192*, 441.
349. Corma, A., Fornés, V., Díaz, U., *Chem. Commun.*, **2001**, 2642.
350. Corma, A., Díaz, U., Domine, M. E., Fornés, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122* (12), 2804.
351. Corma, A., Díaz, U., Domine, M. E., Fornés, V., *Chem. Commun.*, **2000**, 137.
352. Corma, A., Díaz, U., Domine, M. E., Fornés, V., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39* (8), 1499.
353. Corma, A., Díaz, U., Fornés, V., Jordá, J. L., Domine, M., Rey, F., *Chem. Commun.*, **1999**, 779.
354. Adam, W., Corma, A., García, H., Weinhold, O., *J. Catal.*, **2000**, *196*, 339.

Capítulo 2

OBJETIVOS

Este trabajo de tesis doctoral consistirá en la preparación y caracterización de una serie de materiales sólidos micro y mesoporosos que incorporen en su estructura especies metálicas con diferente comportamiento ácido de Lewis (entre ellas, Ti, Sn, Al, B, Zn), para su utilización como catalizadores heterogéneos en reacciones de oxidación en fase líquida de interés en el área de la química fina. Mediante modificaciones en la síntesis y/o post-síntesis de los materiales, se potenciarán las interacciones que tienen lugar entre el centro ácido de Lewis del sólido y los reactivos durante el proceso catalítico, con el fin de optimizar estos catalizadores para su aplicación en los siguientes procesos:

- Epoxidación de alquenos y terpenos con peróxido de hidrógeno acuoso,
- Epoxidación de alquenos y terpenos con hidroperóxidos orgánicos,
- Oxidación de sulfuros a sulfonas,
- Reacciones de Meerwein-Ponndorf-Verley y Oppenauer (MPV-O)

En vistas a la utilización industrial de estos catalizadores, se prestará especial importancia a la optimización y puesta a punto de procesos tipo batch a escala laboratorio para el estudio de reacciones de oxidación que utilizan hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos en ausencia de disolvente.

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS UTILIZADOS.

Los reactivos empleados en este trabajo fueron los siguientes:

3.1.1. Gases.

Aire sintético 5.0, 99,999% (Abelló Linde S. A., Gases Técnicos).

Helio 4.6, >99,996% (Abelló Linde S. A., Gases Técnicos).

Hidrógeno 5.0, 99,999% (Abelló Linde S. A., Gases Técnicos).

Oxígeno, 4.9, 99.95% (Abelló Linde S. A., Gases Técnicos).

Amoníaco, 3.8, >99.5% (Abelló Linde S. A., Gases Técnicos).

3.1.2. Reactivos Inorgánicos.

Ácido sulfúrico (95-97%), SCHARLAU.

Ácido fluorhídrico, (48%), ALDRICH.

Ácido 2,2,2-trifluoro acético, (98%), ALDRICH.

Agua milliQ, MILLIPORE.

Hidróxido de sodio, grado de síntesis, SCHARLAU.

Sulfato de magnesio (anhidro), puríss., PROBUS.

Nitrato amónico, puríss., 98%, PANREAC.

Cloruro de sodio, 99.5%, FLUKA.

Cloruro de estaño (IV), 99,995%, ALDRICH.

Óxido de estaño (IV), puríss., PANREAC.

Tetracloruro de titanio, 99,995%, ALDRICH.

Óxido de titanio (IV), 99%, MERCK.

Óxido de manganeso (IV), puríss., PROBUS.

Óxido de magnesio (II), puríss., PROBUS.

Dicloruro de titanoceno, 97%, ALDRICH.

Ti(etóxido)₄, 98%, ALDRICH.

Ti(*iso*-propóxido)₄, 97% min., J. M. GmbH.

Ti(butóxido)₄, 99%, ALDRICH.

Al(*iso*-propóxido)₃, 98+%, ALDRICH.

Aluminio metálico, 99,95%, MERCK.

Iodato potásico 99,5%, SCHARLAU.

Ioduro de mercurio (II) 99%, PROBUS.

Ioduro sódico anhidro, 99%, PROBUS.

Tiosulfato sódico 99,5%, PROBUS.
Metil-trioxo-renio, ABCR (GmbH & Co.)
Tamices moleculares 4A, MERCK.
Gel de sílice, BASF.
Gel de sílice, Aerosil 200, DEGUSSA.
Bromuro de cetil-tri-metil-amonio (CTABr), ALDRICH.
Hidróxido de tetra-metil-amonio (TMAOH), (25% en agua), ALDRICH.
Hidróxido de tetraetil-amonio (TEAOH), (35% en agua), ALDRICH.
Tetraetil-ortosilicato (TEOS), >98%, MERCK.
Hexa-metil-di-silazano (HMDS), 97%, ALDRICH.
Dimetill-dimetoxi-silano, 98%, ALDRICH.

3.1.3. Oxidantes.

Hidroperóxido de *t*-butilo, (Sol. al 80% en di-*t*-butil peróxido / agua, 3 / 2), FLUKA.
Hidroperóxido de cumeno, Sol. al 80% en cumeno, ALDRICH.
Peróxido de hidrógeno, Sol. al 35% en agua, FLUKA.
Urea-peróxido de hidrógeno, 98%, ALDRICH.

3.1.4. Disolventes.

Acetonitrilo, Multisolvant, SCHARLAU.
Metanol, LiChrosolv, 99.8%, MERCK.
tert-butanol, 99.5%, ACS, SCHARLAU.
Diclorometano, grado analítico, ACS, SCHARLAU.
Cloroformo, extra puro, 99.8%, SCHARLAU.
Nitrometano, 95+%, ACS, ALDRICH.
2,2,2-trifluoroetanol, 99+%(GC), ALDRICH.
n-heptano, 99%, SCHARLAU.
Tolueno, 99.5+%, ALDRICH.

3.1.5. Reactivos Orgánicos.

3.1.5.1. Alquenos y terpenos:

1-hexeno, ≈98%(GC), FLUKA.
1-octeno, ≈98%(GC), FLUKA.
1-deceno, 94%, ALDRICH.
1-dodeceno, >96%, MERCK.
4-metil-1-penteno, 98%, ALDRICH.
2-metil-2-penteno, 98%(GC), ALDRICH.
2,2,3-trimetil-1-penteno, 98%, ALDRICH.
2,3,3-trimetil-2-penteno, 95%, ALDRICH.
Ciclohexeno, ≥99.5%(GC), FLUKA.
1-metil-1-ciclohexeno, 97%(GC), ALDRICH.
2-norborneno, 99%(GC), ALDRICH.
cis-estilbeno, 96%(GC), ALDRICH.
Estireno, 99%, ALDRICH.
 α -metil-estireno, 99%, ALDRICH.
trans- β -metil-estireno, 99%, ALDRICH.
(1S)-(-)- α -pineno, 98%(GC), ALDRICH.
(R)-(+)-limoneno, 97%, ALDRICH.
Terpinoleno, 94%, provisto por ACEDESA, (Aceites Esenciales y Derivados S. A.).
 α -cedreno, 99%, FLUKA.

3.1.5.2. Aldehídos y cetonas:

trans-2-hexenal, 98%, ALDRICH.
Canfolenal, 98%, provisto por ACEDESA.
2-butanona, purum, PROBUS.
Ciclopentanona, 99+%(GC), ALDRICH.
Ciclohexanona, 99.8%, ALDRICH.
2-metil-ciclohexanona, 99%, ALDRICH.
3-metil-ciclohexanona, 97%(GC), ALDRICH.
4-metil-ciclohexanona, 99%(GC), ALDRICH.
2-*tert*-butil-ciclohexanona, 97%, ALDRICH.
4-*tert*-butil-ciclohexanona, 99%, ALDRICH.
2,6-dimetil-ciclohexanona, 98% (mezcla de isómeros), ALDRICH.
Ciclododecanona, 99+%, ALDRICH.
(S)-(+)-carvona, 96%, ALDRICH.

(+)- di-hidro-carvona, 98% (mezcla de isómeros), ALDRICH.
Camphor, 96%, ALDRICH.
Norcamphor, 98%, ALDRICH.
(-)-mentona, 90%, ALDRICH.
Nopinona, 98%, ALDRICH.
2-ciclohexen-1-ona, 95+%, ALDRICH.
Fenil-acetona, 97%, ALDRICH.
p-metoxi-fenil-acetona, 97+%, ALDRICH.
Fenoxi-acetona, 97+%, ALDRICH.
Fenil-etanona (Acetofenona), 99%(GC), ALDRICH.
4-metil-acetofenona, 95%, ACRÖS.
p-metoxi-acetofenona, 97%, ALDRICH.
p-nitro-acetofenona, 97%, ACRÖS.
Fenil-1-propanona (Propiofenona), 99%(GC), ALDRICH.
Vainillina, 99%, ALDRICH.
Formaldehído, (24.9% en agua con 0.15% de metanol), provisto por Formol y Derivados S. A.

3.1.5.3. *Alcoholes:*

iso-propanol, LiChrosolv, 99.9%, MERCK.
2-butanol, ≥99.5%(GC), FLUKA.
3-metil-2-butanol, 98%, ALDRICH.
Ciclopentanol, 99%, ALDRICH.
Ciclohexanol, 98%, PANREAC.
(±)-*cis*-2-metil-ciclohexanol, 98%, ALDRICH.
4-metil-ciclohexanol, 99+% (mezcla *cis/trans*), ALDRICH.
trans-4-metil-ciclohexanol, 97%, ALDRICH.
cis-4-metil-ciclohexanol, 98%, ALDRICH.
4-*tert*-butil-ciclohexanol, 99% (mezcla de isómeros), ALDRICH.
1-fenil-etanol, 98%(GC), ALDRICH.
1-fenil-1-propanol, 99%, ALDRICH.
1-fenil-2-propanol, 98%, ALDRICH.
1-fenoxi-2-propanol, (Dowanol PPH), 93%, ALDRICH.
Cuménol, >99%, MERCK.
4-hidroxi-3-metoxi-bencilalcohol (Alcohol vainillínico), 98%, ALDRICH.

3.1.5.4. *Sulfuros:*

Di-fenil-sulfuro, 98%, ALDRICH.
Tiofeno, 99+%, ALDRICH.

2-metil-tiofeno, 98%(GC), ALDRICH.
2,5-dimetil-tiofeno, 98.5%, ALDRICH.
Benzotiofeno, 99%, ALDRICH.
2-metil-benzotiofeno, 97%, ALDRICH.
Dibenzotiofeno, 98%, ALDRICH.
4-metil-benzotiofeno, 96%, ALDRICH.
4,6-dimetil-dibenzotiofeno, 97%, ALDRICH.

3.1.5.5. *Aminas:*

Piridina, 99.5%, ACS, SCHARLAU.
2-etil-piridina, 97%, ALDRICH.
2,6-dimetil-piridina, 99%, ALDRICH.
4,4¹-bipiridil hidrato, ALDRICH.
2,2¹-bipiridina, 99% p/análisis, PANREAC.
Neucuproína, (hidrato), ALDRICH.
3-ciano-piridina, 98%, ALDRICH.
4-fenil-piridina, 97%, ALDRICH.
2-cloro-piridina, 99%(GC), ALDRICH.
3-cloro-piridina, 99%, ALDRICH.
2,3-dicloro-piridina, 99%, ALDRICH.
2,3,5-tricloropiridina, 99%, ALDRICH.
2-fluoro-piridina, 98%, ALDRICH.
3-fluoro-piridina, 98%, ALDRICH.
2,6-difluoro-piridina, 99%, ALDRICH.
2,3,5,6-tetrafluoro-piridina, ALDRICH.
Trietil- amina, 99%, ALDRICH.

3.1.5.6. *Epóxidos:*

1,2-epoxi-hexano, 97%, ALDRICH.
1,2-epoxi-octano, 96%, ALDRICH.
1,2-ciclohexano óxido, ≈99%(GC), ALDRICH.
exo-2,3-epoxinorbornano, purum, ALDRICH.
(-)-1,2-epoxi-pinano, 97%(GC), ALDRICH.
(+)-limoneno óxido, 97%, ALDRICH.
Estireno óxido, 98%, ALDRICH.

3.1.5.7. *Dioles:*

1,2-hexano-diol, 98%, ALDRICH.
(+/-)-1,2-octano-diol, 98+%, ALDRICH.
trans-1,2-ciclohexano-diol, 98%, ALDRICH.
(1S,2S,3R,5S)-(+)-1,2-pinano-diol, 99% (99% ee / GLC), ALDRICH.

3.1.5.8. *Reactivos Quirales:*

(S)-(+)-2-butanol, 99%, ALDRICH.
(R)-1-fenil-etanol, $\geq 99\%$ (GC, suma de enantiómeros), ALDRICH.
(S)-1-fenil-etanol, $\geq 99\%$ (GC), FLUKA.
L-prolinamida, 98%, ALDRICH.
(S)-(+)-2-(aminometil)-pirrolidina, 97%, ALDRICH.
(1S,2R)-1,2-ciclohexanodiamina, 98% (99% ee / GLC), ALDRICH.
(R)-(+)-1-fenil-etil-amina, 98%, ALDRICH.

3.1.5.9. *Patrones y testigos de cromatografía:*

n-nonano, 99%(GC), ALDRICH.
n-decano, 99+%, ALDRICH.
trans-2-hexen-1-ol, 96%, ALDRICH.
1-octen-3-ol, 98%(GC), ALDRICH.
2-ciclohexen-1-ol, 95%, ALDRICH.
6-metil-5-hepten-2-ol, 99%, ALDRICH.
2,6-dimetil-ciclohexanol, 98%, FLUKA.
(1R,2S,5R)-(-)-mentol, 99% (99% ee/GLC), ALDRICH.
Geraniol, 98%, ALDRICH.
(\pm)- β -citronellol, 98%, FLUKA.
(+)-carveol, 97% (mezcla de isómeros), ALDRICH.
Di-hidro-carveol, 95% (mezcla de isómeros), ALDRICH.
(1R,2R,3R,5S)-(-)-*iso*-pinocanfeol, 95% ee (GLC), ALDRICH.
(S)-*cis*-verbenol, 95% (50+% ee/GLC), ALDRICH.
(1S)-(-)-verbenona, 98%, ALDRICH.
m-cimeno, 99%, ALDRICH.
p-cimeno, 98%, ALDRICH.
Difenil-sulfóxido, 96%, ALDRICH.
Difenil-sulfona, 97%, ALDRICH.
Dibenzotiofeno-sulfona, 97%, ALDRICH.
4-fenil-piridina-N-óxido, >98%, ALDRICH.

3.2. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

3.2.1. Síntesis de Ti-Beta.

Se sintetizaron dos tipos de Ti-Beta, según el agente mineralizante utilizado (aniones F^- u OH^-), siempre en ausencia de Al y con el catión tetraetilamonio (TEA^+) como agente director de estructura [1]. La cristalización se llevó a cabo en autoclave de acero inoxidable de 60 ml con interior recubierto de Teflón a una temperatura de 140 °C y bajo rotación (60 r.p.m.). Se tomaron muestras a diferentes tiempos de cristalización y sus contenidos filtrados o centrifugados, y luego el sólido resultante se lavó exhaustivamente con agua destilada.

- Ti-Beta (F). Las zeolitas Ti-Beta sin Aluminio se sintetizaron en medio F^- a pH=8-9 a partir de geles de composición: $x TiO_2$: $25SiO_2$: $14TEAOH$: $8.6H_2O_2$: $189H_2O$: $14HF$, con x en el rango de 0-0.25. Las zeolitas resultantes tuvieron un tamaño de cristal en el rango de 1-5 μm (Ver Apéndice). Para incorporar Al en la estructura zeolítica por este método [Ti,Al-Beta(F^-)] se partió de un gel con la siguiente composición: TiO_2 : $50SiO_2$: $0.21 Al_2O_3$: $28TEAOH$: $16.8H_2O_2$: $361H_2O$: $28.4HF$
- Ti-Beta (OH). Las zeolitas Ti-Betas sin Aluminio se sintetizaron en medio básico (pH cercano a 12) a partir de geles de composición: $x TiO_2$: $40SiO_2$: $22TEAOH$: $13.5H_2O_2$: $265 H_2O_2$ con x entre 0.33-2. Cristales de zeolita Beta desaluminizada se utilizaron como semillas en la síntesis [1], obteniéndose tamaños de cristal inferiores a 0,5 μm (Ver Apéndice). El material conteniendo aluminio sintetizado por este método [Ti,Al-Beta (OH^-)] se preparó partiendo de geles de composición molar: TiO_2 : $60SiO_2$: $0.077Al_2O_3$: $32.4TEAOH$: $613H_2O$.

Más detalles experimentales sobre los procedimientos de síntesis de estos materiales pueden encontrarse descritos en bibliografía [2-5].

3.2.1.1. Impregnación de zeolita Beta pura sílice (Si-Beta) con una fuente de Ti.

En primer lugar se procedió a la síntesis de una zeolita Beta pura sílice, partiendo de 30 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 32.99 g de hidróxido de

tetraetilamonio (TEAOH, solución acuosa al 35%). Se homogeneizaron en un recipiente y se dejó la mezcla agitando y evaporando el etanol formado en la hidrólisis del TEOS. A la solución se añadieron 3.2 g de HF (Sol. al 48% en agua) obteniéndose un gel. A continuación, se añadió una suspensión de semillas de zeolita Beta (0.36 g de zeolita Beta desaluminizada en 1.5 g de agua). La composición molar del gel fue la siguiente: SiO_2 : 0.27 TEA_2O : 0.54 HF: 7.5 H_2O . El gel resultante se dispuso en autoclave recubierto de PTFE calentando a 140 °C y bajo rotación (60 rpm) durante 24 horas. Finalmente, el producto se recuperó por filtración y se obtuvo una zeolita Beta cuyo patrón de difracción de rayos X muestra una cristalinidad del 100%. El sólido se calcinó a 580 °C durante 3 horas manteniendo una alta cristalinidad.

La zeolita Si-Beta así obtenida se sometió a impregnación con un compuesto de titanio, según el siguiente procedimiento: 5 g del sólido (Si-Beta) se mezclaron con 50 g de una disolución de tetra-*iso*-propóxido de titanio $\{[(\text{CH}_3)_2\text{-CH-O}]_4\text{Ti}\}$ en 2-propanol (al 0.5%P/P), con agitación durante 2 horas. La mezcla resultante se calentó a vacío con agitación continua hasta evaporación del alcohol. El sólido resultante se lavó con diclorometano y luego se calcinó en atmósfera de aire a 580 °C durante 3 horas. El difractograma de rayos X del sólido obtenido indicó que se ha mantenido la cristalinidad del material.

3.2.2. Síntesis de Sn-Beta.

Las zeolitas Sn-Beta se sintetizaron en medio fluoruro a partir de un gel de composición molar: SiO_2 : x SnO_2 : 0.54 TEAOH : 7.5 H_2O : 0.54 HF, donde x puede ser 1/120 y 1/240 [6]. En la preparación el tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizó con agitación en solución acuosa de TEAOH (Sol. al 35% en agua). Se agregó $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich) en solución acuosa y la mezcla se dejó agitando y evaporando el etanol formado en la hidrólisis del TEOS. Luego se añadió el HF (Sol. al 48% en agua) y una suspensión de semillas de zeolita Beta desaluminizada en agua. Se calentó la mezcla resultante en autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón a 140 °C y bajo rotación (60

r.p.m.) durante 2 o 3 semanas. El sólido se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada, se secó a 100 °C y se calcinó a 580 °C.

Más detalles experimentales se pueden encontrar en bibliografía [6,7].

3.2.3. Síntesis de otras Me-Beta.

Las zeolitas Al-Beta con distintas relaciones Si/Al se sintetizaron siguiendo la metodología descrita en bibliografía [8], mediante síntesis hidrotermal en autoclaves de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón a 140 °C y bajo rotación (60 rpm), hidrolizando tetraetilortosilicato (TEOS) en una solución acuosa de TEAOH (Sol. al 35% en agua). Seguidamente, se agregó una solución de Al metálico disuelto en TEAOH acuoso y la mezcla se dejó agitando hasta completa evaporación del etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A continuación, se añadió HF (Sol. al 48% en agua) y, opcionalmente, semillas de zeolita Beta desaluminizada. Después del tiempo de cristalización requerido, los autoclaves se enfriaron y los sólidos obtenidos se filtraron y se lavaron exhaustivamente con agua destilada. Las relaciones Si/Al obtenidas (100, 50, 15) se determinaron por análisis químico. Finalmente, el material resultante se secó a 100 °C y se calcinó a 580 °C para su posterior análisis y uso.

Las muestras de zeolita B-Beta se prepararon a partir de una fuente de sílice (Aerosil, Degussa), ácido bórico (H_3BO_3), y TEAOH (Sol. al 35% en agua) como agente director de estructura, diluyendo 21.0 g de TEAOH con 7.9 g de agua. A continuación, 0.42 g de ácido bórico se disolvieron en la anterior solución acuosa, y seguidamente se añadieron 6.0 g de sílice. La mezcla de reacción se calentó en un autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón a 150 °C con rotación a 60 rpm durante 6 días. El producto sólido se filtró, se lavó, se secó a 100 °C, y se calcinó a 580 °C durante 3 horas, mostrando el material resultante una estructura del tipo Beta según su difractograma de rayos X.

En el caso de la zeolita V-Beta, 37.8 g de solución acuosa de TEAOH (Sol. al 35% en agua) se mezclaron con 10.0 g de sílice. Después de 30 minutos, se adicionó una solución de $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.35 g) en agua (5.5 g) y la mezcla se agitó por 30 minutos. Finalmente, se añadieron semillas de zeolita Beta y el gel se introdujo en autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 días. El sólido obtenido se recuperó por centrifugación, se lavó con agua destilada, se secó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante una noche, y por último, se calcinó a $580\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, resultando en una muestra sólida cuyo patrón de difracción de rayos X se correspondió con una estructura del tipo Beta.

Los estaño-titano-silicatos con estructura zeolítica del tipo Beta [7] se sintetizaron de la siguiente manera: a 45 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 0.98 g de tetraetóxido de titanio disueltos en agua se le adicionaron una solución acuosa de 50.47 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sol. al 35% en agua) y 7.12 g de peróxido de hidrógeno (Sol. al 35% en agua). Luego, se agregó una solución de 0.64 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 2.5 g de agua, y la mezcla obtenida se agitó hasta evaporación del etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A esta solución se añadieron 5 g de HF (Sol. al 48% en agua) y una suspensión de 0.94 g de semillas de zeolita Beta desaluminizada en agua. La composición final de gel fue: $\text{SiO}_2 : 0.28$ $\text{TEA}_2\text{O} : x$ $\text{TiO}_2 : 0.008$ $\text{SnO}_2 : 0.34$ $\text{H}_2\text{O}_2 : 7.5$ $\text{H}_2\text{O} : 0.56$ HF. El gel se introdujo en autoclave de acero inoxidable recubierto internamente con Teflón y calentado a $140\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación durante 2 o 3 semanas. El sólido resultante se recuperó por filtración y luego se calcinó a $580\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose un material zeolítico del tipo Beta que contiene silicio, estaño y titanio.

Los estaño-alumino-silicatos con estructura zeolítica del tipo Beta [7] se sintetizaron de la siguiente manera: a una disolución de 40 gr de tetraetilortosilicato (TEOS) y 35.75 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sol. al 35% en agua) se adicionaron 0.55 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en 2.5 g de agua. Después de 60 minutos, se agregó una solución de 0.21 g de aluminio metálico en 10 g de TEAOH) agitando la mezcla hasta evaporación del etanol formado por la hidrólisis del TEOS. A esta solución se añadieron 4.53 g de HF (Sol. al 48% en agua) y una suspensión de 0.47 g de semillas de zeolita Beta

desaluminizada en agua. La composición final de gel fue: SiO_2 : 0.28 TEA_2O : x Al_2O_3 : 0.008 SnO_2 : 7.5 H_2O : 0.57 HF. El gel se introdujo en autoclave de acero inoxidable recubierto internamente con Teflón y se calentó a 140 °C con agitación durante 2 semanas. El sólido resultante se recuperó por filtración y luego se calcinó a 580 °C, obteniéndose un material zeolítico del tipo Beta que contiene silicio, estaño y aluminio.

3.2.4. Síntesis de Al-Beta (según método de van Bekkum y col.).

La síntesis de una zeolita Al-Beta de relación Si/Al cercana a 12 se llevó a cabo siguiendo el trabajo realizado por van Bekkum y col. [9], teniendo especial cuidado en los tratamientos de calcinación post-síntesis, los cuales se realizaron en condiciones similares a las descritas en bibliografía [10], tal y como a continuación se detalla. Así, la calcinación se llevó a cabo en un reactor tubular de cuarzo y en varias etapas sucesivas:

- *Calcinación en atmósfera de NH_3* : 1 g de la muestra sintetizada se introdujo en un reactor tubular de cuarzo dispuesto en un horno con dispositivo de programación de temperaturas e introducción de gases. Se realizó la calcinación en atmósfera de NH_3 y con un flujo de 30 ml/min según el siguiente programa: desde temperatura ambiente hasta 400 °C a 1 °C/min (6 horas), manteniendo esa temperatura durante 6 horas más, y luego enfriando hasta temperatura ambiente en atmósfera de N_2 .
- *Intercambio de cationes NH_4^+ por Na^+* : El sólido obtenido en la primera etapa se puso en contacto con una solución 1M de NaCl (en una relación de 100 ml/g de zeolita) y se mantuvo a reflujo durante toda la noche. Al finalizar se filtró y se obtuvo la Al-Beta sódica.
- *Calcinación en atmósfera de O_2* : La muestra de Al-Beta (Na^+) se calcinó en el reactor tubular antes mencionado en atmósfera de O_2 y con un flujo de 90 ml/min con el siguiente programa de temperaturas: En primer lugar, se llevó hasta 120 °C y se mantuvo esa temperatura durante 6 horas. A continuación, se aumentó la temperatura desde 120 °C hasta 400 °C (1 °C/min) y esta temperatura se mantuvo por 6 horas más.

- *Intercambio de cationes Na^+ por NH_4^+* : El sólido resultante de la etapa anterior se puso en contacto con una solución 0.1M de NH_4NO_3 a temperatura ambiente durante 24 horas. Se filtró y se recuperó el sólido que corresponde a Al-Beta (NH_4^+).
- *Calcinación con vapor de agua*: este último paso fue una activación con vapor de agua en el mismo reactor tubular antes mencionado a través del que pasa N_2 saturado con vapor de agua con un flujo de 60 ml/min. La saturación del gas se realizó en un recipiente saturador que contenía agua Milli Q y se mantenía a una temperatura constante de 30 °C mediante baño termostataado. El N_2 se hizo circular por el saturador mediante burbujeo lográndose la saturación controlada con vapor de agua ($P_p = 4.2Kpa$).

La muestra que se encontraba en el reactor en atmósfera saturada de vapor de agua se activó aumentando la temperatura desde 25 °C a 550 °C (1 °C/min) y manteniendo esa temperatura durante 3 días. Al finalizar el proceso se obtuvo una Al-Beta (H^+) activada para su uso en reacción (Ver Apéndice).

3.2.5. Síntesis de Ti-MCM-41.

Se sintetizaron muestras de material mesoporoso del tipo MCM-41 conteniendo Ti, partiendo de un gel de composición molar promedio: $x Ti(OEt)_4$: SiO_2 : 0.26CTABr: 0.26TMAOH: 24,3 H_2O , (CTABr = bromuro de cetil-tri-metil-amonio y TMAOH = hidróxido de tetra-metil-amonio) donde x varía entre 0.005 y 0.05. La metodología aplicada se ha descrito con anterioridad en bibliografía [11-13]. Las cristalizaciones se efectuaron en autoclaves de acero inoxidable recubiertos internamente con Teflón a 100 °C durante 48 horas en estático. El sólido se recuperó por filtración, se lavó y se secó a 60 °C durante una noche. El surfactante ocluido se eliminó mediante calcinación a 540 °C por 6 horas (1 hora en nitrógeno y 5 horas en aire), o por extracción ácida. La eliminación de los cationes tetralquilamonio se determinó por la ausencia de Nitrógeno en las muestras mediante análisis elemental.

3.2.6. Síntesis de Sn-MCM-41.

El material mesoporoso del tipo MCM-41 conteniendo Sn se preparó siguiendo el procedimiento [14] que se detalla a continuación.

Una solución acuosa de hidróxido/bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}TAOH/Br$) se mezcló con una solución de hidróxido de tetrametilamonio (Sol. al 25% en agua) y una solución acuosa de $SnCl_4 \cdot 5H_2O$. La mezcla se homogeneizó y la sílice se agregó bajo continua agitación. La composición final del gel fue: SiO_2 : $(0.16 - 4x)$ $C_{16}TABr$: $4x$ $C_{16}TAOH$: 0.26 TMAOH: x $SnCl_4$: 24.3 H_2O , donde x varía entre 0.04 y 0.01. El $C_{16}TABr$ se intercambió parcialmente para compensar la pérdida de OH^- producida por la incorporación de $SnCl_4$ al gel de síntesis. El gel se dispuso en un autoclave de acero inoxidable con interior recubierto de Teflón y se calentó a 135 °C por 24 horas en estático. El sólido resultante se recuperó por filtración, se lavó con agua, se secó a 60 °C por 24 horas, y posteriormente se calcinó a 540 °C en N_2 1 hora y en aire 6 horas.

3.2.7. Síntesis de Ti-MCM-48

La preparación del material mesoporoso con estructura del tipo MCM-48 conteniendo Ti en su composición se realizó partiendo del siguiente gel inicial: SiO_2 : x TiO_2 : CTAOH: H_2O [15-16]. El procedimiento empleado fue el siguiente: 92.18 g de disolución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTAOH), obtenido por intercambio aniónico de OH^- por Br^- a partir de bromuro de cetiltrimetilamonio en solución acuosa y resina Dowex SBR [17], se diluyeron con 280.60 g de agua. A esta disolución se añadieron 3.43 g de tetraetóxido de titanio (TEOT) manteniéndose con agitación constante a temperatura ambiente durante 2 horas. Se agregaron 60.00 g de sílice y la mezcla resultante se agitó hasta homogeneidad por 1 hora, para luego introducirla en autoclave a 150 °C durante 6 horas. El gel obtenido se filtró, se lavó exhaustivamente con agua, se secó a 60 °C durante 12 horas, y posteriormente se calcinó a 540 °C en N_2 por 1 hora y en aire por 6 horas.

3.2.8. Síntesis de Ti-ITQ-2

En primer lugar se preparó el *precursor laminar* pura sílice (tipo MWW) a partir de un gel de composición: $\text{SiO}_2 : 0.25\text{TMAdaOH} : 0.3\text{HMI} : 0.1\text{NaCl} : 44\text{H}_2\text{O}$, donde HMI es hexametilénimina y TMAdaOH es hidróxido de trimetiladamantamonio. La metodología empleada se encuentra ampliamente descrita en bibliografía [18-20].

La preparación del material deslaminado ITQ-2 a partir del *precursor laminar* comprendió varios pasos: *hinchamiento, dispersión, floculación y calcinación*. En primer lugar, a 10 g del precursor laminar dispersados en 40 g de agua se le adicionaron 200 g de solución de hidróxido de cetiltrimetilamonio (CTAOH, Sol. al 29% en agua) y 50 gr de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH, Sol. al 50% en agua), llegando el pH final a un valor de 12.5. La mezcla se calentó a 50 °C por 16 horas para facilitar el hinchamiento de las láminas del material. Luego, la suspensión se sometió a un tratamiento por ultrasonidos durante 1 hora, para dispersar las láminas, y el pH se disminuyó hasta llegar a 3.0 por adición de HCl facilitando la floculación del sólido deslaminado. Este último se recuperó por centrifugación, se lavó con agua, se secó a 60 °C por 12 horas, y se calcinó a 540 °C por 3 horas en N_2 y luego durante 6 horas en aire.

Una vez obtenido el material deslaminado ITQ-2 se procedió a incorporar el Ti mediante un proceso de anclaje o “grafting” sobre la superficie del material [21]. En el procedimiento, 10 g de ITQ-2 se deshidrataron a 300 °C y 10^{-3} torr durante 2 hs. Seguidamente, se agregó una solución conteniendo la cantidad adecuada de dicloruro de titanoceno en 90 g de cloroformo, agitando la suspensión a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte por 2 horas. A continuación, se agregó una solución de trietilamina en 10 g de cloroformo (relación $\text{NEt}_3 / \text{TiCp}_2\text{Cl}_2 = 1$) y el color de la suspensión cambió de naranja rojizo a amarillo anaranjado indicando el cambio de coordinación alrededor de los átomos de Ti. El sólido se recuperó por filtración, y después de lavarlo exhaustivamente con diclorometano, se calcinó a 540 °C en N_2 (1 hora), y en aire (6 horas).

3.2.9. Síntesis de Ti-ITQ-6

El *precursor laminar* se preparó de la siguiente manera: 10 g de silica (Aerosil 200), 0.76 g de tetraóxido de titanio, 28.17 g de agua, 26.01 g de 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 9.25 g de NH_4F y 3.46 g de HF se mezclaron y se dispusieron en un autoclave (con interior recubierto de Teflón) a 135 °C por 10 días. El sólido resultante (Ti-PREFER) se filtró, se lavó tres veces con agua y se secó a 60 °C.

El precursor Ti-PREFER se sometió al proceso de deslaminación en varias etapas, las cuales comprendieron procesos de *hinchamiento*, *dispersión*, *floculación* y *calcinación*. El procedimiento de deslaminación empleado fue similar al descrito más arriba para el caso del material ITQ-2 [22-24]. De esta manera se obtuvo un nuevo material deslaminado, al que llamamos Ti-ITQ-6, puesto que ya contiene especies de Ti incorporadas desde la síntesis del *precursor laminar*.

3.2.10. Sililación de los catalizadores.

Los materiales obtenidos según los métodos de síntesis descritos más arriba se sililaron siguiendo el procedimiento standard de sililación post-síntesis [11,25] que a continuación se detalla: 1 g del material se deshidrató a 300 °C y bajo vacío durante 2 horas. Luego 10 g de una solución con la cantidad apropiada de agente sililante (típicamente, HMDS = hexa-metil-di-silazano) en tolueno se puso en contacto con el sólido bajo atmósfera de Argón durante 90 minutos a 120 °C con agitación continua. La muestra sililada se recuperó por filtración, se lavó con tolueno y se secó durante 12 horas a 60 °C.

En el caso particular de las muestras de Ti-Beta(OH), el material zeolítico previamente deshidratado y en atmósfera de Argón se sometió a sililación empleando dimethyl-dimetoxi-silano como agente sililante, poniendo en contacto el sólido con una disolución del agente sililante en tolueno seco, en presencia de tri-etil-amina (relación molar silano / amina = 1) a temperatura ambiente durante 1-2 horas.

3.2.11. Preparación de los complejos amina:MTO-Re(VII).

La preparación de los aductos amina:MTO-Re(VII) (1:1) se llevó a cabo disolviendo cantidades equimoleculares (0.4 mmol) de metil-trioxo-renio (MTO) y la amina mono- o bi-dentada correspondiente en 10 ml de éter etílico (también pueden utilizarse diclorometano o tolueno) a 0 °C. La solución o suspensión resultante se mantuvo en agitación durante aproximadamente 1 hora. A continuación y a presión reducida, se eliminaron 5 ml del disolvente, y luego se agregaron entre 1 y 5 ml de pentano hasta precipitación total de un sólido amarillo. El sólido obtenido se filtró, se lavó exhaustivamente con pentano y se secó, conservándose a baja temperatura (< 0 °C) y protegiéndolo de la luz.

3.2.12. Preparación de los complejos amina:MTO-Re(VII) soportados.

Los complejos encapsulados de metil-trioxo-renio (MTO) con las aminas bidentadas 2,2'- y 4,4'-bipiridinas, se obtuvieron de acuerdo al siguiente procedimiento. Una mezcla de 1.0 g del correspondiente soporte zeolítico deshidratado (zeolita Y, MCM-22 o ITQ-2) y 300 mg de la amina bidentada en diclorometano (10 ml) se agitaró a temperatura ambiente durante 24 horas. La solución se filtró y el sólido se lavó exhaustivamente con diclorometano. La cantidad de amina adsorbida se calculó por diferencia entre el peso inicial de amina en la disolución y la cantidad final en el sobrenadante después del lavado. Posteriormente, se agregó al sólido el MTO (en pequeño exceso estequiométrico respecto a la cantidad de amina en el sólido) disuelto en 10-20 ml de diclorometano, produciéndose un cambio de color a amarillo o amarillo pálido dependiendo del soporte. La suspensión resultante se agitó a 0 °C durante 8 horas, y luego el sólido formado se filtró y se sometió a extracción por Soxhlet con diclorometano durante 4 horas. El sólido resultante secado a vacío correspondió al nuevo complejo metálico soportado.

Con el fin de heterogeneizar los complejos de Re(VII) sobre matrices inorgánicas se utilizó el método de anclaje o "grafting". Para ello y en primer lugar, se llevó a cabo el anclaje de los grupos organosilanos del tipo 3-

trietoxisilil-propil amina y *p*-2-triclorosilil piridina, según el procedimiento antes descrito para la sililación de materiales mesoporosos. En este caso, se tomó la precaución de mantener la disolución de tolueno a temperatura ambiente durante todo el proceso, y posteriormente se añadió el MTO para efectuar la coordinación al grupo amino, y obtener el nuevo material con el complejo anclado.

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.3.1. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) sobre polvo cristalino, método habitual para la caracterización de sólidos, se utilizó de manera sistemática para la identificación de las fases cristalinas de los diferentes materiales sintetizados, así como para determinar el grado de cristalinidad de los mismos.

La DRX se puede emplear para determinar expansiones y contracciones de la red zeolítica, a partir de la medida de la posición de los picos seleccionados. Estas variaciones pueden deberse a la sustitución isomórfica de Si o Al por otros átomos de diferente tamaño y se han empleado en la literatura para confirmar este tipo de sustituciones.

Las medidas de difracción de rayos X empleando la radiación K_{α} del Cu ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.54056$ nm, $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1.54439$ nm, $I(\alpha 2) / I(\alpha 1) = 0.5$) se realizaron en un difractómetro Philips PW 1820 equipado con rendija automática, polarizador de grafito y un centelleo de NaI (I), además de un filtro de Ni para eliminar la componente K_{β} . El goniómetro permite barridos desde valores de 2θ de 2 hasta 140°. El difractómetro dispone de una unidad de control que permitió seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma. Las condiciones de trabajo fueron en todos los casos de 50KV de tensión y 40 mA de intensidad de corriente.

3.3.2. Espectroscopía infrarroja.

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica muy utilizada en el estudio de zeolitas y otros tipos materiales sólidos, ya que permite obtener información estructural y superficial, además de la relativa a las características ácido/base del material mediante el empleo de moléculas sonda.

La porción media del espectro infrarrojo ($250 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) puede dividirse en tres zonas, siendo la información que cada una de ellas aporta diferente, pero complementaria:

Zona entre 250 y 1300 cm^{-1} : En esta zona aparecen las bandas asociadas a vibraciones de la red, que en el caso de las zeolitas permiten obtener información acerca de la estructura y de posibles cambios en la composición. Así, las bandas que aparecen se atribuyen a las vibraciones internas de los tetraedros TO_4 de la estructura de la red [26-27]. Además, la sustitución de Si por Ti provoca la aparición de una banda a 960 cm^{-1} , originada por la distorsión de las vibraciones de enlace de los Si-O vecinos [27]. En el caso de los materiales mesoporosos del tipo MCM-41, la falta de orden en la pared silícea reduce la cantidad de información que se puede extraer de las bandas que aparecen en esta región.

Zona entre 1300 y 1500 cm^{-1} : En esta zona aparecen, generalmente, las bandas correspondientes a vibraciones de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en el material sólido. Cuando se adsorben moléculas orgánicas básicas, la espectroscopía IR puede utilizarse para determinar la acidez de catalizadores sólidos (naturaleza, número de centros ácidos y fortaleza de los mismos) a través del estudio de las moléculas adsorbidas sobre la muestra deshidratada y desorbidas, posteriormente a distintas temperaturas. En particular, la técnica de adsorción/desorción de piridina es una de las técnicas más empleadas en la determinación de la acidez de materiales zeolíticos.

Así, cuando la piridina (Py) que es una molécula básica interacciona con los centros ácidos de tipo Brønsted da lugar a la formación del ión piridinio HPy^+ , mientras que con los centros ácidos del tipo Lewis se genera la especie Py:L , siendo ambos fácilmente distinguibles por espectroscopía IR [28].

De los distintos modos de vibración de la piridina líquida, protonada y coordinada a centros de Lewis, el modo 19b (Tabla 3.1) es el que se utiliza para detectar y cuantificar ambos tipos de interacción. Los coeficientes de extinción de Emeis [29] permiten cuantificar la cantidad de piridina adsorbida en los dos tipos de centros a partir de la intensidad de las bandas correspondientes. Las ecuaciones obtenidas de las pastillas autoconsistentes de muestra (13 mm) y el peso de las mismas (10 mg) son:

a. Piridina adsorbida en centros Brönsted: $\mu\text{mol Py/g} = 548.25 I_{1545}$ (u.a.)

b. Piridina adsorbida en centros Lewis: $\mu\text{mol Py/g} = 262.27 I_{1455}$ (u.a.)

Tabla 3.1. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de la piridina líquida (Py) y coordinada a los centros Brönsted (HPy^+) y Lewis (Py:L)[28]

Modo vibracional	Py	HPy^+	Py:L
8a $\nu_{\text{cc}(n)}$ (A1)	1579	1655	1595
8b $\nu_{\text{cc}(n)}$ (B1)	1572	1627	1575
19a $\nu_{\text{cc}(n)}$ (A1)	1478	1490	1490
19b $\nu_{\text{cc}(n)}$ (B1)	1439	1545	1455

Además de la piridina, se pueden utilizar otras moléculas para estudiar la acidez Bronsted y Lewis de los catalizadores sólidos. Así, se ha propuesto el uso de otras aminas, e incluso bases más débiles tales como hidrocarburos con enlaces ricos en electrones, que además son más parecidas a las moléculas que participan en las reacciones catalíticas [30].

Zona entre 2750 y 4000 cm^{-1} : En esta región aparecen las vibraciones de tensión del enlace O-H de los grupos hidroxilo de los materiales, que son sensibles a variaciones de estructura y de la composición. En un material sólido deshidratado se pueden distinguir varios tipos de grupos hidroxilo:

- i) OH pertenecientes a grupos silanoles terminales o situados en grandes cavidades, no perturbados por enlaces de puente hidrógeno o por interacción con la red [31]. Las bandas aparecen a 3740 cm^{-1} aproximadamente.

- ii) OH asociados a átomos de Al en la red (hidroxilos puente). Son grupos con acidez Brønsted media-fuerte y son los responsables de la actividad que presentan los materiales zeolíticos en un gran número de reacciones catalizadas por centros ácidos. Dan lugar a bandas entre 3600 y 3660 cm^{-1} .
- iii) OH correspondientes a silanoles internos (grupos SiOH en defectos) que interactúan con la red o con otros silanoles por enlaces de puente hidrógeno [31]. Presentan carácter ácido muy débil [32] y dan lugar a bandas muy anchas alrededor de 3200-3250 cm^{-1} .

En el caso de los materiales mesoporosos del tipo MCM-41, las bandas anchas asignadas a la interacción de los grupos Si-OH entre ellos o con moléculas de agua mediante puente hidrógeno se sitúan entre 3650 y 3750 cm^{-1} . Además, entre 2830 y 3020 cm^{-1} se encuentran una serie de bandas asignadas a vibraciones de los grupos CH_3 y CH_2 correspondientes a materia orgánica presente en el material [33].

Los espectros de IR se obtuvieron en un equipo Nicolet 710 operando con transformada de Fourier, empleando una celda de cuarzo con ventanas de CaF_2 . Para la zona 250-1300 cm^{-1} , las muestras se analizaron en pastillas de KBr siendo la concentración del catalizador de un 0.5% en peso. Los estudios de adsorción de moléculas sonda como piridina o ciclohexanona se realizaron sobre pastillas autoconsistentes de muestra pura de 10 mg/cm^2 . La muestra se trató a 400 $^\circ\text{C}$ y vacío hasta la total eliminación de agua y material orgánico adsorbido sobre el sólido. A continuación se registró el espectro a temperatura ambiente. La adsorción de la molécula sonda se llevó a cabo a temperatura ambiente y a 5 torr. Una vez alcanzado el equilibrio, las muestras se trataron a diferentes temperaturas (150, 250 y 350 $^\circ\text{C}$ para el caso de la piridina, por ejemplo) en vacío durante una hora y el espectro se registró a temperatura ambiente.

Para el caso de los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 se utilizaron pastillas autoconsistentes de 3 mg de peso sometidas a procesos de deshidratación a distintas temperaturas y unos 10^{-4} mbar aproximadamente durante dos horas, antes de obtener el espectro correspondiente.

3.3.2.1. *Espectroscopía Raman.*

La espectroscopía Raman tiene mucho en común con la espectrometría de Infrarrojo, aunque a través de la primera se obtienen espectros vibracionales que provienen de radiación dispersada por una muestra, en lugar de radiación adsorbida, por lo cual la espectroscopia Raman ofrece información diferente y complementaría a la obtenida con las medidas de IR.

Un espectrómetro de Raman consiste en una fuente de luz, una cámara de dispersión donde se coloca la muestra (en una celda de vidrio), un monocromador, y un detector dispuesto a 0, 90 o 180° para recibir la luz dispersada por la muestra. En los espectros obtenidos se observan bandas o picos que indican la diferente intensidad de la dispersión en función de la frecuencia.

Este tipo de espectroscopia necesita una fuente de emisión de luz intensa, del tipo láser monocromático (normalmente fuentes de ión argón = 514.5 y 488.0 nm, helio-neón = 632.8 nm, o kriptón = 647.1 nm) y colimado, es decir filtrado para eliminar interferencias de baja radiación. Los equipos comerciales son capaces de recoger las líneas espectrales Raman provenientes de la dispersión del haz del láser incidente sobre materiales catalíticos sólidos, con la ventaja de que las bandas de baja frecuencia emitidas (dispersadas) por la muestra no son interferidas por la absorción de la matriz sólida.

El fundamento de la técnica se basa en el principio de que la radiación electromagnética, que se hace incidir sobre una muestra, induce un momento dipolar en una determinada molécula. La magnitud del momento dipolar es proporcional al campo eléctrico aplicado, siendo la constante de proporcionalidad la polarizabilidad de la molécula. Si hay un cambio en la distribución de cargas de la molécula, por ejemplo por un movimiento vibracional, también varía la polarizabilidad y el movimiento vibracional será activo en Raman.

Según el tipo de interacción entre el campo eléctrico oscilante de la radiación excitante y el dipolo inducido oscilante asociado a un movimiento vibracional, existen tres términos principales para la dispersión. El primero de ellos corresponde a la dispersión elástica o de Rayleigh que ocurre a la frecuencia de la radiación excitante. Los otros dos términos, con una intensidad

10^{-9} veces la de la dispersión de Rayleigh, representan las dispersiones inelásticas en las cuales la energía es intercambiada entre la radiación y la molécula excitada. Estos términos son llamados líneas Raman Stokes (frecuencia = $\nu_0 - \nu_m$) y anti-Stokes (frecuencia = $\nu_0 + \nu_m$), siendo ν_0 la frecuencia de la radiación oscilante, y ν_m la frecuencia de la vibración de la molécula. La intensidad de estas líneas depende del cambio en la polarizabilidad de la molécula con la vibración y, para vibraciones simétricas, está relacionada con el orden de enlace. Este efecto produce alta intensidad en la dispersión cuando los enlaces involucrados son no iónicos. Así, para moléculas con un centro de simetría, las vibraciones simétricas son activas en Raman (inducen cambio en la polarizabilidad), mientras que las vibraciones asimétricas son inactivas, siendo las reglas de selección de modos vibracionales las mismas que para el IR.

3.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa en la región UV-Visible.

La espectroscopía UV-Visible aplicada a la catálisis heterogénea permite obtener información sobre el estado de oxidación y coordinación de los iones de metales de transición presentes en el catalizador así como los cambios que tienen lugar durante los procesos de adsorción o la propia reacción química.

Las bandas de absorción que aparecen en la región UV-Visible (200-800 nm aproximadamente) del espectro electromagnético corresponden a transiciones electrónicas, por lo general, transiciones d-d de átomos pertenecientes a las series de transición, transiciones de transferencia de carga metal-ligando o ligando-metal en complejos, o transiciones de campo ligando.

Nos centraremos en el estudio de catalizadores conteniendo Ti ya que es allí donde más información nos aporta esta espectroscopía, aunque también puede ser aplicada a otras especies metálicas, como por ejemplo vanadio [34,35].

En el caso del estudio del Ti^{4+} , se trata de un ión con una configuración electrónica $[Ar]4s^03d^0$, por lo que no tendrán lugar transiciones d-d, y dado que su entorno de coordinación en estos materiales silíceos con titanio está

formado tan sólo por átomos de oxígeno o moléculas de agua, tampoco tendrán lugar transiciones de campo ligando. Sin embargo, si que son posibles transiciones de transferencia de carga de los átomos de oxígeno a los orbitales vacíos del metal, por lo que serán éstas las que estudiaremos.

Las bandas de transferencia de carga del oxígeno al titanio dependen del índice de coordinación del mismo, así como de la simetría local de los átomos de oxígeno alrededor del titanio. Así, mientras en zeolitas en las que el titanio se encuentra en entornos tetraédricos bien ordenados aparece una banda estrecha centrada a unos 190-200 nm (208 nm en la Ti-silicalita para especies aisladas de Ti tetraédrico y 230 nm para el Ti octaédrico)[36], en la anatasa, con los átomos de titanio en un entorno octaédrico distorsionado, se observa una banda ancha que se extiende desde 300 hasta 350 nm aproximadamente. Especies poliméricas de titanio correspondientes a titanosilicatos amorfos presentan bandas a 270 nm aproximadamente.

Del mismo modo, en un mismo sólido, se observa una banda más estrecha cuando se encuentra deshidratado, mientras que la adición de agua provoca el aumento del índice de coordinación del titanio por la coordinación de moléculas de agua, lo que conlleva un ensanchamiento de la banda, así como su desplazamiento más allá de los 270 nm [37,38].

Debido a la naturaleza sólida y opaca de las muestras, las medidas se realizaron mediante la técnica de reflectancia difusa, obteniéndose el espectro de absorción a partir de la ecuación de Kubelka-Munk [39]:

$$\text{Ecuación 3.1.} \quad F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

en donde R_{∞} es la llamada reflectancia difusa de una muestra o lámina de espesor infinito ($d = \infty$) y $F(R_{\infty})$ es la función que se representa gráficamente.

Las medidas de espectroscopía UV-Visible se llevaron a cabo sobre las muestras sin deshidratar, en un espectrofotómetro Cary 5-G de Varian dotado de un accesorio de reflectancia difusa "Praying Mantis" de Harrick, empleando como referencia sulfato de bario y zeolita Beta pura sílice. Los espectros se

muestran en todos los casos normalizados respecto al máximo de la banda de reflectancia.

3.3.4. Espectroscopía de absorción de rayos X.

La espectroscopia de absorción de Rayos X proporciona información sobre la naturaleza local del elemento estudiado. Esta técnica es una aplicación directa del efecto fotoeléctrico que se produce cuando un fotón de rayos X incide sobre un átomo, arrancando un electrón de sus capas internas. Esto ocurre cuando la energía del rayo incidente sobrepasa la energía de ligadura de los electrones internos de alguno de los átomos constituyentes del material que se está analizando, produciéndose el aumento abrupto del coeficiente de absorción del material (borde de absorción). Se distinguen bordes K, L, M, según sea el nivel energético ($n = 1, 2, 3, \dots$) de donde procedan los electrones que abandonan el átomo estudiado.

El espectro de absorción de rayos X se divide en dos zonas: XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), que abarca unas decenas de eV por debajo y por encima del borde de absorción, y EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) correspondiente al resto del espectro (Figura 3.1).

La región denominada XANES se extiende desde el borde de absorción hasta unos 45-50 eV más allá de la misma. Este borde de absorción que se aprecia corresponde a la excitación de los electrones hasta niveles energéticos externos al átomo, y por tanto, la ionización del mismo.

En algunos casos (por ej. en el borde K de los elementos de transición), en la zona anterior al borde, aparecen unos picos de absorción (prepícos) asociados a transiciones entre un nivel de energía interno y algún estado discreto desocupado. Estos prepícos de absorción dependen de un modo muy acusado, no sólo de la estructura electrónica del átomo absorbente, sino también de la geometría del entorno de coordinación del mismo, por lo que resultan de gran interés para el estudio de nuestros materiales. Sin embargo, no existe un modelo matemático sencillo para obtener información a partir del espectro XANES, por lo que únicamente se obtienen datos cualitativos por comparación con otros espectros de estructuras conocidas.

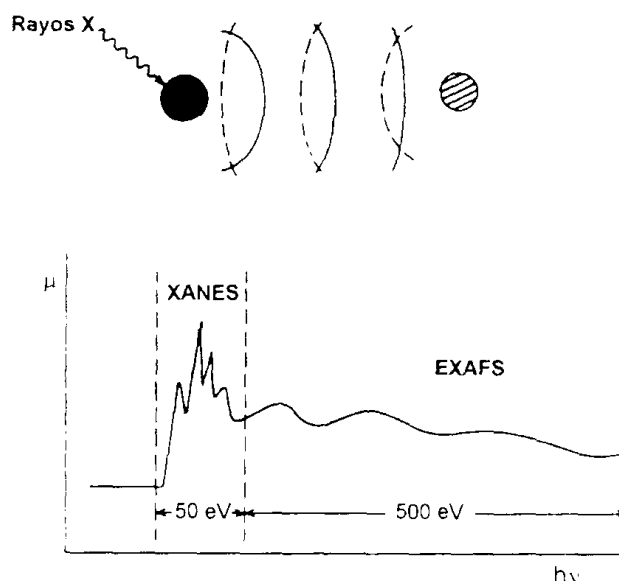


Figura 3.1. La absorción de la radiación por parte de un átomo provoca la emisión de un fotoelectrón. Las interferencias entre la onda emitida y las ondas reflejadas por los átomos vecinos provocan las oscilaciones del coeficiente de absorción en el espectro de absorción de rayos X.

En el caso del titanio, uno de los metales que nos interesa estudiar con esta técnica, el prepico en el borde K aparece a un valor de energía de 4966.4 eV [40]. Se trata de una transición electrónica entre dos niveles de energía correspondientes a un orbital 1s y uno 3d. Según la reglas de selección de Laporte, la mencionada transición electrónica estaría prohibida en el caso de átomos de Ti en coordinación octaédrica, sin observarse ningún prepico de absorción, mientras que sería permitida para el caso de átomos de Ti en entornos tetraédricos dando lugar a la aparición de un prepico de absorción intenso en la región XANES.

En el caso de átomos en entornos de coordinación octaédricos distorsionados, como es el caso de la anatasa, la influencia de la prohibición de la regla de Laporte disminuye parcialmente, observándose la aparición de un pico de absorción muy poco intenso, acompañado en ocasiones de otros picos aún más débiles [27].

Dado que las especies de titanio a distinguir en este trabajo son las poliméricas, generalmente octaédricas, y las aisladas, habitualmente

tetraédricas, la intensidad relativa del prepico respecto de la primera oscilación EXAFS dará una idea de la distribución de dichas especies, ya que será tanto más intenso cuanto más tetraédricas sean, en promedio, las especies de titanio presentes en los materiales sometidos a una deshidratación previa a la medida.

La segunda región del espectro, denominada EXAFS, comienza al finalizar la región XANES y se extiende hasta unos 1000 eV por encima del borde de absorción. En esta región se observan señales basadas en la emisión del electrón proveniente de un nivel interno de un átomo, provocada por la absorción de un fotón, que se propaga como una onda esférica. La dispersión de esta onda por los átomos próximos al átomo emisor produce interferencias que pueden ser constructivas o destructivas, dependiendo de la longitud de onda del fotoelectrón emitido, la distancia del átomo emisor y los átomos circundantes y la diferencia de fase debida al proceso de dispersión. Resultado de estas interferencias son las oscilaciones del coeficiente de absorción que aparecen en la zona EXAFS del espectro de absorción de rayos X. A partir de estas oscilaciones puede obtenerse información sobre la distancia, el número y el tipo de átomos que rodean al átomo excitado.

Los espectros de absorción de rayos X del borde K del titanio se realizaron en la estación XAS-2 del Laboratorio para la Utilización de la Radiación Electromagnética (LURE) del CNRS en Orsay (Francia), empleándose la radiación sincrotrón generada en un anillo DCI (1.85GeV y 250mA) y un monocromador de doble cristal de Si (311). Las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente bajo flujo de He, en modo de fluorescencia, empleando un detector de estado sólido Camberra de ocho elementos. Los espectros se normalizaron con respecto a la primera oscilación EXAFS (45eV por encima del borde de absorción).

Los materiales se compactaron en forma de pastillas autoconsistentes de unos 100 mg de peso y se deshidrataron a 300 °C y 10^{-2} torr durante dos horas antes de las mediciones.

3.3.5. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear de sólidos a ángulo mágico de ^{29}Si .

La resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la interacción del momento magnético de los núcleos atómicos de una sustancia con un campo magnético externo. Esta interacción es la responsable del desdoblamiento de los $2I+1$ niveles energéticos de los núcleos, y produce una serie de orientaciones preferentes del momento magnético respecto del campo externo, por lo que aparece una magnetización macroscópica de la muestra paralela al campo aplicado.

La energía entre los niveles energéticos en los que se desdoblan los núcleos viene dada por:

$$\text{Ecuación 3.2.} \quad \Delta E = \gamma_n H_0 h$$

donde γ_n es la denominada razón giromagnética y H_0 el campo magnético aplicado.

La irradiación de la muestra con una radiofrecuencia apropiada produce la absorción de energía en resonancia entre dos niveles energéticos contiguos. La frecuencia de dicha radiación, denominada frecuencia de Larmor, debe cumplir:

$$\text{Ecuación 3.3.} \quad h\nu = \gamma_n H_0 h$$

En el caso del ^{29}Si , el valor de esta frecuencia es de 79.5 MHz para un valor de H_0 de 9.4 Teslas.

Sin embargo, la presencia de electrones de átomos vecinos crea un campo magnético que interfiere con el campo externo aplicado, lo que provoca un fenómeno de apantallamiento sobre los núcleos, por lo que la frecuencia experimental a la que se da el fenómeno de resonancia variará respecto de la frecuencia de Larmor. La nueva posición de cada línea de absorción de radiación se denomina desplazamiento químico (δ):

$$\text{Ecuación 3.4.} \quad \delta_i \text{ (ppm)} = 10^6 (v_i - v_{\text{ref}})/v_{\text{ref}}$$

y se expresa en partes por millón respecto de la posición de la señal de un compuesto de referencia, y que en el caso del silicio suele ser el tetrametilsilano.

Dado que el valor de desplazamiento químico depende del entorno químico del núcleo estudiado, esta técnica puede resultar de gran interés en el estudio de dichos entornos.

Con el fin de disponer muestras lo más homogéneas posible, éstas se someten a una rotación a gran velocidad durante la medida.

En el caso de los sólidos, que es nuestra sección de interés, suelen obtenerse bandas anchas debidas a interacciones anisotrópicas como son las interacciones dipolares o las cuadrupolares. Para poder obtener bandas más estrechas y mejor resueltas, se ha desarrollado la técnica de giro a ángulo mágico. El fundamento de la misma se basa en el hecho de que ambos tipos de interacciones dependen de $(3 \cos^2\beta - 1)$, siendo β el ángulo que forman la orientación del rotor que contiene la muestra, es decir la del giro de la misma, y la orientación del campo aplicado. En el caso de que este ángulo tenga un valor de $54^{\circ}44'$ (ángulo mágico), el valor de este término se hace nulo, por lo que desaparece la contribución de las interacciones dipolares y se reduce de forma muy importante la de las interacciones cuadrupolares de segundo orden.

En el presente trabajo los espectros de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si se obtuvieron en un espectrómetro Varian VXR-400WB a una frecuencia de 79.5 MHz, empleando una sonda Varian de alta velocidad para sólidos y rotores de óxido de zirconio de 7 mm de diámetro, aplicando pulsos de 4.0 μs y un tiempo entre pulsos de 60 segundos, girándose la muestra a 6.0 KHz. Los desplazamientos químicos del ^{29}Si se refirieron al tetrametilsilano. Los espectros obtenidos se deconvolucionaron empleando el programa Galactic PeakSolve v.1.05, ajustando los espectros mediante curvas gaussianas.

En general, y para la mayoría de los materiales utilizados en este trabajo, los espectros de resonancia magnética nuclear a ángulo mágico de ^{29}Si obtenidos presentan una serie de señales anchas asignadas a distintas especies de silicio [41-42]:

- Especies Q^4 : se trata de átomos de Si rodeados de cuatro grupos $-\text{OSi}$, por lo que el entorno es bastante simétrico.

- Especies Q^3 : átomos de Si rodeados de tres grupos $-OSi$ y un grupo $-OH$ u $-O^-$.
- Especies Q^2 : son átomos poco conectados a la estructura, ya que están unidos a dos grupos $-OSi$ y a dos OH u $-O^-$.
- Especies Q^s : tras el anclaje de grupos trialkilsililo a la estructura de los materiales, aparece una nueva especie denominada Q^s , debida a átomos de Si unidos a un grupo $-OSi$ de la estructura y a tres sustituyentes iguales o distintos entre sí, tales como grupos metilo, propilo, fenilo o protones. La posición a la cual aparece esta banda depende de la naturaleza y número de estos sustituyentes.

3.3.6. Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido se empleó para determinar tanto el tamaño como la morfología de las partículas de los distintos materiales.

El microscopio electrónico consta fundamentalmente de una fuente de electrones y una serie de lentes magnéticas para enfocar sobre la muestra el haz de electrones generado. Una vez incide este haz sobre la muestra, tiene lugar una serie de fenómenos de emisión de rayos X, electrones Auger, electrones secundarios y electrones retrodispersados. Estos dos últimos tipos de electrones son recogidos por sendos detectores, que permiten obtener una imagen de la topología del sólido.

Las fotografías se obtuvieron utilizando un microscopio JEOL JSM-630. Para la preparación de las muestras, éstas se adhirieron sobre un soporte portamuestras recubierto con una cinta adhesiva conductora de doble cara, y se metalizaron con una fina capa de oro con el objeto de hacerlas conductoras de los electrones.

3.3.7. Adsorción volumétrica de Argón o Nitrógeno.

Las medidas de adsorción volumétrica de argón (Ar) o nitrógeno (N_2), según se indique en cada caso, se llevaron a cabo en un equipo ASAP 2010 de

Micromeritics Inc., a la temperatura del argón o nitrógeno líquidos (87.3 y 77.3 K respectivamente). Previamente las muestras se deshidrataron a una presión de 10^{-4} torr y una temperatura de 400 °C en el caso de materiales calcinados, y de 200 °C en materiales sililados.

El área superficial específica de los materiales se determinó a partir de la ecuación BET (Brunauer-Emmett-Teller) [43], según la cual:

$$\text{Ecuación 3.5.} \quad \frac{P}{X(P_0-P)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{(C-1)}{X_m C} \left[\frac{P}{P_0} \right]$$

donde;

P = presión de equilibrio

P_0 = presión de saturación

X = moléculas adsorbidas por gramo de adsorbente a la presión P. Este valor puede ser sustituido por el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente dado que éste es el valor medido experimentalmente, suponiendo que el adsorbato se comporta como un gas ideal, ya que en ese caso se cumple que $PV = (X/N_A)RT$, y $X = V (PN_A/RT)$

X_m = moléculas adsorbidas en la monocapa por gramo de adsorbente. Si X se sustituye por el volumen adsorbido, X_m representará el volumen adsorbido en la monocapa

C = constante que depende de la energía de interacción del par adsorbente-adsorbato

Los valores de C y X_m se determinan experimentalmente a partir de la representación de $[P/X(P_0-P)]$ frente a (P/P_0) . Sin embargo, dicha representación suele ser lineal dentro del intervalo de (P/P_0) comprendido entre 0.05 y 0.25.

Una vez determinado el valor de X_m , el área superficial específica se puede calcular como:

$$\text{Ecuación 3.6.} \quad A_{\text{BET}} = X_m A_m$$

Donde A_m es el área ocupada por un átomo o molécula de adsorbato, y tiene un valor de 14.2 \AA^2 en el caso del Ar, y de 16.2 \AA^2 en el caso del N_2 .

La distribución del volumen de poro en función de su diámetro, en el caso del empleo de argón, se determinó mediante la ecuación de Horvath-Karwazoe [44]:

Ecuación 3.7.

$$\ln \left[\frac{P}{P_0} \right] = \frac{N_A}{RT} \frac{I_p 10^{32}}{\sigma^4(L-D)} \left[\frac{\sigma^4}{3(L-D/2)^3} - \frac{\sigma^{10}}{3(L-D/2)^9} - \frac{\sigma^4}{3(L/D)^3} + \frac{\sigma^{10}}{3(L/D)^9} \right]$$

donde:

P = presión de equilibrio

P_0 = presión de saturación a la temperatura de trabajo

N_A = número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ átomos o mléculas/mol)

R = constante de los gases ($8.314 \cdot 10^{43}$ erg cm^4)

T = temperatura de trabajo (87.3 K)

I_p = parámetro de interacción ($3.145 \cdot 10^{43}$ erg cm^4)

σ = distancia gas-sólido a la energía de máxima interacción (5.900 Å)

D = parámetro relacionado con el diámetro del gas adsorbido

L = diámetro de poro del sólido (Å)

En todos los casos en los que se empleó la adsorción de nitrógeno, se aplicó la ecuación de BJH (Barret-Joyner-Halenda) [45] a la rama de desorción de la isoterma para calcular la distribución de poro en el rango del mesoporo.

Además, se comparó la forma de la isoterma, con objeto de obtener una estimación cualitativa de las características texturales de cada sólido. Las isotermas de adsorción según la IUPAC, pueden dividirse en 6 grandes grupos, como se muestra en la Figura 3.2 [46,47].

Las isotermas de Tipo I corresponden a sólidos microporosos, como zeolitas o carbones activados, con superficies externas relativamente pequeñas y donde la adsorción máxima está determinada por el volumen accesible de microporos más que por la superficie externa.

Las de Tipo II corresponden a sólidos macroporosos o no porosos, donde se da una adsorción en monocapa-multicapa sin restricciones.

Las isothermas de Tipo III son poco frecuentes y se dan en sistemas macroporosos o no porosos con interacciones adsorbato-adsorbente débiles.

Las isothermas de Tipo IV son características de materiales mesoporosos, presentando como rasgo particular un ciclo de histéresis. Existen distintos tipos de ciclos de histéresis, los cuales se muestran en la Figura 3.3. El denominado H1 corresponde a aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes, mientras que el H2 caracteriza a estructuras “ en cuello de botella” o interconexiones en las redes de canales. Tanto el H3 como el H4 corresponden a estructuras laminares que dan poros en forma de rendija, aunque en este último el carácter de Tipo I indica la existencia de microporosidad.

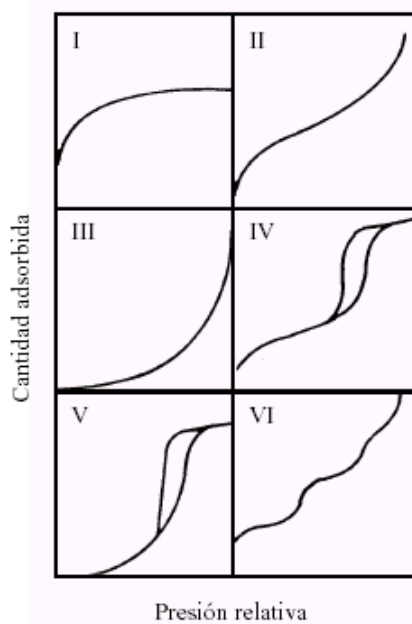


Figura 3.2. Principales tipos de isothermas de adsorción.

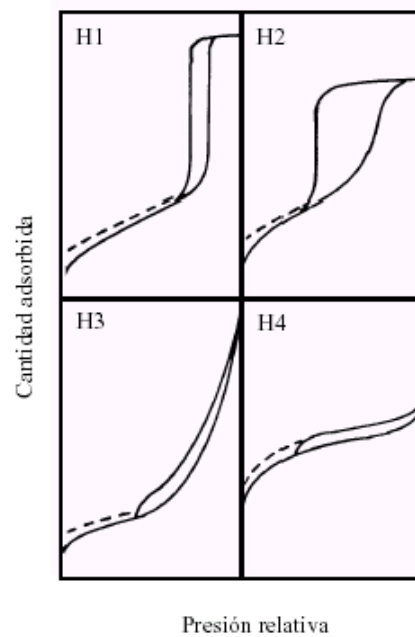


Figura 3.3. Principales tipos de ciclos de histéresis.

Las isothermas de tipo V, poco corrientes, se parecen a las de Tipo III en la baja fuerza de la interacción adsorbato-adsorbente, pero tienen lugar en adsorbentes porosos.

Por último, el tipo VI representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme y no porosa en sistemas laminares.

3.3.8. Análisis Químico.

El contenido de metal en la composición de los sólidos se determinó por espectrometría de absorción atómica en un equipo Varian SpectrAA-10 Plus [48]. Esta técnica se basa en la medida de la radiación electromagnética absorbida por los átomos en el estado fundamental. La radiación incidente procede de una lámpara de cátodo hueco consistente en un tubo sellado en cuyo interior se encuentran un ánodo de tungsteno y un cátodo hueco construido con el metal que se desea analizar o que sirve de soporte para una lámina de dicho metal. La atomización de la muestra se produce por aspiración de una disolución acuosa de sales inorgánicas en la llama caliente de un quemador que provoca la descomposición de las moléculas presentes en partículas gaseosas elementales.

Esta técnica se utilizó para cuantificar la cantidad de metales diferentes de Si presentes en los catalizadores, mientras que el contenido de Si se determinó por diferencia.

Para su análisis, las muestras sólidas se calcinaron a 900-950 °C, tras lo cual el sólido resultante se disgregó en una mezcla 2:1 en peso de HF (Sol. acuosa al 40%) y HNO₃ (Sol. acuosa al 60%) a 60 °C durante una noche, y posteriormente se diluyó con agua hasta un volumen final de 50 ml para obtener una disolución homogénea.

También se realizaron análisis de los líquidos de reacción para comprobar si parte del metal se extraía del catalizador durante la reacción.

Por otra parte, el contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre se llevó a cabo en un analizador elemental Fisons EA 1108 CHN-S, sin ningún tipo de tratamiento previo de las muestras.

3.4. REACCIONES DE OXIDACIÓN.

En general, los experimentos se llevaron a cabo en un matraz de vidrio de fondo redondo de 25 ml de capacidad provisto de tres bocas e inmerso en un baño termostático, cuya temperatura se controló mediante un termómetro de

contacto sumergido en el mismo. En la boca central se dispuso un refrigerante serpentín por el que circulaba una mezcla de etilenglicol y agua a una temperatura inferior a 5 °C, para evitar la pérdida de reactivos o productos por evaporación. En una de sus bocas laterales se colocó un termómetro de mercurio, con el fin de determinar la temperatura de la mezcla de reacción; mientras que la tercera boca estuvo dotada de un septum que, con la ayuda de una jeringa, permitió extraer pequeñas alícuotas de la mezcla a distintos tiempos de reacción, para de esta manera seguir la cinética de reacción. El matraz contenía también un agitador magnético, lo cual permitió mantener bajo agitación constante la mezcla de reacción durante el transcurso de la misma.

A continuación, se detallan las variaciones en el sistema de reacción, así como las cantidades de reactivos y catalizador, y las diferentes temperaturas utilizadas en cada tipo de reacción de oxidación.

3.4.1. Reacciones de epoxidación de alquenos y terpenos.

3.4.1.1. Epoxidaciones con peróxido de hidrógeno:

Las epoxidaciones de olefinas con H_2O_2 se llevaron a cabo en un matraz de vidrio de 25 ml sumergido en un baño de aceite de silicona donde se introdujeron 16.5 mmol de olefina o terpeno y 4 mmol de H_2O_2 (Sol. al 35% en agua) y 11.8 g de disolvente (generalmente acetonitrilo o metanol). La mezcla se homogeneizó y se extrajo una pequeña alícuota inicial. A continuación se añadió el catalizador (entre 100 y 300 mg) y la mezcla se llevó rápidamente de temperatura ambiente a la temperatura de reacción deseada (50 – 90 °C). Se tomaron muestras (0.1 ml) a distintos tiempos de reacción, las cuales se filtraron antes de proceder a la evaluación de su composición mediante cromatografía gaseosa, y así determinar las cinéticas de reacción.

En algunos casos, principalmente cuando se hicieron reaccionar terpenos u olefinas más voluminosas, se variaron las condiciones de reacción con el objeto de una mejor comparación de los catalizadores ensayados, o para optimizar los rendimientos hacia los productos deseados. Así, en la Tabla 3.2

se detallan las diferentes condiciones de reacción empleadas según el tipo de sustrato investigado.

Tabla 3.2. Condiciones de reacción utilizadas para las reacciones de epoxidación de diferentes tipos de sustratos con H₂O₂ como oxidante.

Sustrato		Oxidante	Disolvente	Catalizador	T (°C)	
Tipo	Cantidad (mmol)	(mmol)	(g)	(mg)		
1.4.1.1	C	16.5	4 – 8	11.8	100 – 300	50 – 60
	olefinas					
	Olefinas pesadas ^a	16.5	4 – 8	11.8	100 – 300	60 – 90
	Terpenos	8 – 16.5	4 – 10	11.8	150	60 – 90

a- Olefinas lineales o cíclicas con más de 10 átomos de carbono.-

En todos los casos anteriormente mencionados es posible también adicionar lentamente la cantidad de H₂O₂ deseada mediante el uso de una bomba perfusora, cuya velocidad se ajustó normalmente a 0.12 ml/h para todas las reacciones.

3.4.1.2. Epoxidaciones con MTO-Re:

Las reacciones de epoxidación de olefinas y terpenos utilizando como catalizador el complejo de metil-trioxo-renio (MTO) se llevaron a cabo en un matraz de vidrio de 25 ml sumergido en un baño refrigerado de acetona / etanol a temperatura controlada. En un experimento típico, 0.05 mmol del catalizador (y 0.05 mmol de la correspondiente amina utilizada como ligando, en el caso de los complejos generados “in situ”), 10 g de disolvente y entre 2 y 2.5 mmol de H₂O₂ (Sol. al 35% en agua) se mezclaron en el recipiente bajo agitación constante hasta alcanzar la temperatura de reacción (25, -5, -35, -55 °C). En ese momento, se adicionaron 8-8.5 mmol de sustrato (tiempo cero). Se tomaron pequeñas alícuotas (0.05 ml) a distintos tiempos de reacción que se analizaron con el fin de seguir la cinética del proceso. En cada caso, al extraer las muestras se añadieron trazas de MnO₂ para frenar la reacción, y las mismas se filtraron antes de proceder a su evaluación cromatográfica.

Cuando se llevaron a cabo experimentos con olefinas y terpenos proquirales se utilizaron 0.2 mmol de catalizador.

3.4.1.3. Epoxidaciones con hidroperóxidos orgánicos:

En este caso, las reacciones se llevaron a cabo, en ausencia de disolvente, en un matraz de vidrio de 25 ml (10 ml para los terpenos), sumergido en un baño de aceite de silicona, en el cual se introdujeron el sustrato y el hidroperóxido orgánico (TBHP, hidroperóxido de *t*-butilo, o HPC, hidroperóxido de cumeno) en cantidades que variaron según el tipo de sustrato. Las condiciones específicas se detallan en la Tabla 3.3. El catalizador (30 – 300 mg) se añadió después de homogeneizar la mezcla y extraer una pequeña alícuota inicial. Posteriormente, la mezcla de reacción se llevó a la temperatura deseada bajo agitación constante y se mantuvo durante un tiempo que osciló entre 5 y 8 horas. Se tomaron alícuotas (20 μ l) a distintos tiempos de reacción, para poder seguir la cinética del proceso.

Tabla 3.3. Condiciones de reacción utilizadas para las reacciones de epoxidación de diferentes tipos de sustratos con hidroperóxidos orgánicos como oxidantes.

Sustrato		Cantidad (mmol)	Oxidante (mmol)	Catalizador (mg)	T (°C)
Tipo					
1.4.1.2	C	56	14	30 – 100	50 – 60
	olefinas				
	Olefinas pesadas ^a	56	14	100 – 300	60 – 90
	Terpenos	8.5	10	150	60 – 90

a- Olefinas lineales o cíclicas con más de 10 átomos de carbono.-

3.4.2. Reacciones de oxidación selectiva de sulfuros.

3.4.2.1. Oxidación selectiva de compuestos de S modelo:

Las oxidaciones selectivas de alquil y aril sulfuros, y de compuestos tiofénicos y sus derivados, se llevaron a cabo disponiendo en el matraz de 25

ml sumergido en un baño de aceite de silicona entre 0.1 y 0.2 g del compuesto azufrado (1 mmol), 7.5 g de disolvente (n-heptano o acetonitrilo) y entre 2.2 y 2.5 mmol de agente oxidante (H_2O_2 o TBHP, según el caso), con el fin de asegurar un exceso del oxidante. La mezcla de reacción se homogeneizó y se extrajo una pequeña alícuota inicial. Seguidamente, se añadió el catalizador (0.05 g) y bajo agitación constante se llevó la mezcla a la temperatura de reacción deseada (entre 60 y 80 °C). Pequeñas alícuotas (0.1 ml) se extrajeron a distintos tiempos de reacción con el objetivo de seguir la cinética del proceso, filtrando las muestras obtenidas antes de proceder a su análisis cromatográfico.

3.4.2.2. *Oxidación selectiva de compuestos de S en mezclas simuladas de gasolina y diesel:*

Para lograr simular los contenidos de compuestos de azufre presentes en alimentaciones comerciales de fracciones de gasolina y diesel, se realizaron mezclas de derivados tiofénicos y benzotiofénicos con hidrocarburos lineales, aromáticos, olefinas lineales y ramificadas. Las composiciones de las mezclas mencionadas se encuentran expuestas en las Tablas 3.4 a 3.8.

La oxidación selectiva de compuestos de azufre del tipo tiofénico, benzotiofénicos y sus derivados, presentes en gasolina y diesel simulados (Tablas 3.4 a 3.8), se llevó a cabo disponiendo 15 g de la alimentación en el matraz de vidrio de 25 ml sumergido en un baño de aceite de silicona a 60-80 °C, junto con 0.1-0.2 g de oxidante (TBHP, o H_2O_2 al 35% en agua). Se tomó una alícuota inicial ($t = 0$) y, posteriormente se añadieron 0.075-0.15 g del correspondiente catalizador. La mezcla de reacción se agitó durante 7 horas y pequeñas alícuotas (0.1 ml) se extrajeron a distintos tiempos de reacción, filtrando las muestras obtenidas para su posterior análisis cromatográfico. El mismo procedimiento se utilizó con alimentaciones de gasolina y diesel reales suministrados por la empresa CEPESA, sólo que en estos casos la cantidad de alimentación utilizada en las mezclas reactivas fue de 9 g.

Tabla 3.4. Composición de Gasolina Simulada [A]

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
Hidrocarburos	Aromáticos	20.00	-
	Olefinas	-	-
	Parafinas	79.98	-
Compuestos con S	Tiofeno		60
	2-metil-Tiofeno	0.02 (220 ppm)	60
	2,5-dimetil-Tiofeno		40
	Benzotiofeno		60

Tabla 3.5. Composición de Gasolina Simulada [B]

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
Hidrocarburos	Aromáticos	20.00	-
	Olefinas	12.00	-
	Parafinas	67.98	-
Compuestos con S	Tiofeno		60
	2-metil-Tiofeno	0.02 (220 ppm)	60
	2,5-dimetil-Tiofeno		40
	Benzotiofeno		60

Tabla 3.6. Composición de Gasolina Pesada Simulada [C]

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
Hidrocarburos	Aromáticos	20.00	-
	Olefinas	-	-
	Parafinas	79.97	-
Compuestos con S	2-metil-Tiofeno		40
	2,5-dimetil-Tiofeno	0.03 (280 ppm)	80
	Benzotiofeno		80
	2-metil-Benzotiofeno		80

Tabla 3.7. Composición de Diesel Simulado [A].

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
Hidrocarburos	Aromáticos	20.00	-
	<i>iso</i> -Parafinas	0.00	-
	Parafinas	79.91	-
Compuestos con S	Tiofénicos		0
	Alquil-Tiofénicos		0
	Benzotiofeno		300
	2-metil-Benzotiofeno	0.09 (900 ppm)	300
	Dibenzotiofeno		300
	Alquil-Dibenzotiofenos		0

Tabla 3.8. Composición de Diesel Simulado [B].

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
Hidrocarburos	Aromáticos	20.00	-
	<i>iso</i> -Parafinas	0.00	-
	Parafinas	79.97	-
Compuestos con S	Tiofénicos		0
	Alquil-Tiofénicos		0
	Benzotiofeno		100
	2-metil-Benzotiofeno	0.03 (300 ppm)	100
	Dibenzotiofeno		100
	Alquil-Dibenzotiofenos		0

3.4.3. Reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley y Oppenauer (MPV-O).

3.4.3.1. Reducciones de MPV:

Los experimentos de reducción selectiva a través de un proceso MPV se realizaron en un matraz de vidrio de tres bocas y de 10 ml de capacidad sumergido en un baño termostático y equipado con un refrigerante, un

termómetro y un agitador magnético. Los reactivos, 1 mmol de sustrato y 60 mmol del alcohol secundario, se homogeneizaron bajo agitación hasta alcanzar la temperatura deseada (85 – 100 °C), y luego se adicionaron 75 mg del catalizador ($t = 0$). Se tomaron pequeñas alícuotas a distintos tiempos de reacción para su análisis. Las relaciones molares alcohol/cetona se variaron entre 60 y 3, así como la cantidad de catalizador desde 75 a 3 mg.

3.4.3.2. *Reacciones de MPV-O con reactivos quirales:*

Los experimentos se llevaron a cabo en vial de 2.5 ml cerrado herméticamente mediante un tapón con septum, sumergido en un baño termostatado y equipado con un agitador magnético. Los reactantes, 0.4 mmol de la cetona proquiral seleccionada y 60 mmol de (S)-(+)-2-butanol (aunque también se utilizaron otros alcoholes quirales), se homogeneizaron bajo agitación hasta alcanzar la temperatura deseada (25 – 100 °C) ($t = 0$), y luego se adicionaron 50 mg del catalizador. Se tomaron pequeñas alícuotas a distintos tiempos de reacción.

3.4.3.3. *Oxidaciones de Oppenauer.*

Los experimentos de oxidación selectiva de Oppenauer fueron realizados en un matraz de vidrio de tres bocas y de 10 ml de capacidad sumergido en un baño termostatado y equipado con un refrigerante, un termómetro y un agitador magnético. Los reactivos, 1 mmol de 4-alquil-ciclohexanol (alquil = metil o tert-butil) y 80 o 100 mmol de 2-butanona, se homogeneizaron bajo agitación hasta alcanzar la temperatura deseada (85 °C), y a continuación se adicionaron 75 mg del catalizador ($t = 0$). Se tomaron pequeñas alícuotas a distintos tiempos con el fin de seguir la cinética del proceso.

3.4.3.4. *Obtención de la Vainillina mediante la oxidación de Oppenauer del Hidroxi-metil guaiacol (4-hidroxi-3-metoxi-bencilalcohol).*

Los experimentos de oxidación de Oppenauer del hidroxi-metil guaiacol (4-hidroxi-3-metoxi-bencilalcohol) a su correspondiente aldehído (4-hidroxi-3-

metoxi-bencilaldehído o Vainillina) con formaldehído acuoso como oxidante se llevaron a cabo en un sistema múltiple de micro-reactores de vidrio de 2 ml, herméticamente cerrados, equipados con agitadores magnéticos, e inmersos en un baño termostatado.

De manera general, 1 mmol de sustrato y 15-30 mmol de formaldehído acuoso (o del correspondiente agente oxidante en su defecto) se homogeneizaron bajo agitación y la mezcla resultante se calentó a 80 – 100 °C. Antes de la adición del catalizador se tomó una alícuota inicial ($t = 0$). Seguidamente, la mezcla de reacción se añadió de una vez a cada uno de los micro-reactores conteniendo la cantidad adecuada de catalizador sólido (15 – 25 mg). Las muestras se filtraron y 20 mg de la mezcla final se dispusieron en un vial con 0.85 g de acetonitrilo como disolvente. Las disoluciones así obtenidas se analizaron por la técnica de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

3.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS.

3.5.1. Análisis de los productos de reacción.

Los productos de reacción de los diferentes procesos presentados en esta memoria se analizaron inicialmente por cromatografía gaseosa mediante el método de standard interno. El cromatógrafo de gases empleado fue un Varian 3300 equipado con un detector de ionización de llama (FID). La columna capilar utilizada para la separación de los productos fue una HP-5 (5% de metilfenilsilicona) de 30 m de longitud.

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

- Gas portador: He
- Presión de He en cabeza de columna: 9 psi ($\phi \approx 2$ ml/min)
- Relación de split: 60-80
- Temperatura de Inyector: 250 °C (170 °C cuando se utilizó HPC)
- Temperatura del Detector: 300 °C

- Flujo de aire (FID): 300 ml/min
- Flujo de hidrógeno (FID): 30 ml/min
- Flujo de He adicional en el detector ("make up"): 30 ml/min.

Los diferentes programas de temperaturas empleados según el tipo de reacción y los distintos sustratos involucrados se detallan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Programas de temperaturas empleados en las diferentes reacciones de oxidación según el tipo de sustrato

	Inicial		Rampa 1 (°C/min)	Intermedia		Rampa 2 (°C/min)	Final	
	T(°C)	t (min)		T(°C)	t (min)		T(°C)	t (min)
Olefinas	35	3	10	150	0	35	250	0
Olefinas pesadas	60	3	10	200	0	35	250	0
Olefinas proquirales	60	30	3	120	5	5	145	0
Terpenos	60	3	10	200	0	35	285	0
Terpenos pesados	90	8	10	200	0	35	285	0
Terpenos proquirales	90	60	2	110	10	5	160	0
Alcoholes	50	2	15	200	0	35	285	0
Cetonas cíclicas	50	3	15	200	0	35	250	0
Cetonas aromáticas	90	2	12	200	0	35	285	0
Cetonas proquirales	100	60	2	120	10	5	160	0
Aldehídos	50	3	15	200	0	35	285	0
Sulfuros y tiofenos	35	3	10	200	0	35	285	0
Benzotiofénicos y derivados	80	3	10	220	0	35	285	0

En el caso de las determinaciones quirales, los análisis de las mezclas de reacción se realizaron utilizando una columna capilar con fase estacionaria quiral (BETA-DEXTM 120) de 30 m de longitud, dispuesta en un cromatógrafo de gases Fisons GC 8000 equipado con un detector de ionización de llama (FID). Para una mejor separación de los enantiómeros, algunas de las condiciones de operación antes mencionadas se variaron de la siguiente manera:

- Presión de He en cabeza de columna: 15 psi (-2 ml/min)
- Relación de split: 40
- Temperatura de Inyector: entre 150 °C y 170 °C
- Temperatura del Detector: entre 200 y 230 °C

La identificación de los productos se llevó a cabo mediante espectrometría de masas (GC-MS), comparando los espectros obtenidos con los de los compuestos puros. El espectrómetro de masas empleado fue un Fisons MD 800 con un detector cuadrupolar y acoplado a un cromatógrafo de gases Fisons GC 8000 equipado con una columna capilar DB5 (J & W Scientific, 60 m).

Cuando se consideró necesario, se hizo uso de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H (RMN) para corroborar la estructura de productos o sub-productos de reacción. Las medidas se llevaron a cabo en un equipo VARIAN Géminis – 300 MHz.

3.5.1.1. Análisis y cuantificación del S presente en mezclas en el rango de gasolina y diesel.

En el caso de las determinaciones de compuestos azufrados presentes en alimentaciones y mezclas reactivas en el rango de las fracciones de gasolina y diesel, el análisis de los líquidos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases equipado con dos detectores, un detector de ionización de llama (FID), capaz de detectar todos los compuestos presentes en la muestra, y un detector fotométrico pulsado de llama (PFPD), específico para azufre. La señal detectada por el detector PFPD, después de la correspondiente linealización, fue proporcional a la concentración de S, independientemente del tipo de compuesto de azufre del que se tratara. Una columna capilar de alta resolución (Petrocol-100), separó los diferentes compuestos según sus puntos de ebullición. A la salida de la mencionada columna, el flujo eluyente se dividió en dos, destinando cantidades de muestra adecuadas a ambos detectores simultáneamente.

Para prevenir la entrada en la columna Petrocol-100 de compuestos muy pesados presentes en las alimentaciones de fracciones de gasolina y/o diesel, lo cual dañaría la columna capilar, se instaló un pre-fraccionador que corta antes de n-C₁₆ para las gasolinas (compuestos de punto de ebullición ≥ 286.8 °C), y antes de n-C₂₀ para las fracciones de diesel (compuestos de punto de ebullición ≥ 320.0 °C). De esta manera, sólo es posible detectar compuestos que contienen S con puntos de ebullición inferiores a los puntos de corte mencionados. Esto incluye, además de los compuestos tiofénicos, benzotiofeno, alquil-, dialquil-, y trialquil-benzotiofenos, dibenzotiofeno, alquil- y dialquil-dibenzotiofenos, y algunos de sus correspondientes compuestos oxidados (mono- y dialquil-dibenzotiofeno sulfonas excluidas).

La señal generada por el PFPD es proporcional al cuadrado de la concentración de S en el combustor, ya que la molécula de S₂ es la especie emitida en el modo específico para S del detector. Para el tratamiento de los datos de S se utilizó el método de linealización provisto por el software Varian junto con el cromatógrafo de gases (GC Varian 3800, ISPPFD). Este programa toma la raíz cuadrada de cada punto en el cromatograma en uno de los canales de adquisición de datos (*“Acquisition Board”*), y calcula el punto resultante en un segundo canal. Así, tanto los datos originales como los linealizados se encuentran disponibles en un sólo archivo.

Las curvas de calibración para cada compuesto de S modelo (por ejemplo, metil-tiofeno, benzotiofeno, entre otros) se obtuvieron a partir de patrones de calibración externos preparados con diferentes concentraciones del compuesto azufrado disuelto en n-heptano (n-C7). De esta manera, se calculó el correspondiente Factor de Respuesta (RF) que relaciona el área de cada pico (cuentas) con la concentración de S correspondiente a ese compuesto en µg/ml de n-heptano (n-C7). Como el volumen de muestra inyectado fue siempre constante (1 µl) tanto para los patrones de calibración como para las muestras extraídas de mezclas reactivas, se pudo determinar la concentración de S presente en las mismas en ppm (µg S/g muestra), de la siguiente forma:

$$\text{Ecuación 3.8.} \quad \text{ppm S (}\mu\text{g/g muestra)} = \frac{(\mu\text{g S/ml } n\text{-C7})}{\rho_{\text{muestra}} \text{ (g muestra/ml muestra)}}$$

donde ρ_{muestra} es la densidad de la muestra líquida, para la cual se utilizó un valor promedio aproximado de 0.86 g/ml a temperatura ambiente para todas las muestras.

Finalmente, la concentración de S (en ppm) en la fracción de gasolina o diesel utilizada como alimentación se calculó como:

$$\text{Ecuación 3.9.} \quad \text{ppm S (gasolina)} = \frac{\text{ppm S (muestra líquida)}}{[(\%P/P \text{ gasolina}) / 100]}$$

donde el %P/P de gasolina o diesel presente en la mezcla reactiva se determinó por destilación simulada [49].

La Figura 3.4 muestra un cromatograma típico de los compuestos que contienen azufre más comunes, con sus respectivos picos y tiempos de retención identificados para cada compuesto, presentes en una alimentación en el rango de la gasolina. A su vez, en la Figura 3.5 pueden observarse los compuestos azufrados presentes en una alimentación de diesel simulado, antes y después del proceso de oxidación catalítico, demostrándose que los productos de oxidación son identificados de forma inequívoca en las condiciones cromatográficas utilizadas para este tipo de análisis (Tabla 3.10).

Tabla 3.10. Programas de temperaturas empleados para las alimentaciones en el rango de gasolina y diesel utilizadas en las reacciones de sulfoxidación.

	Inicial		Rampa 1	Intermedia		Rampa 2	Final	
	T(°C)	t (min)	(°C/min)	T(°C)	t (min)	(°C/min)	T(°C)	t (min)
Gasolina	37	15	1	60	20	2	200	200
Diesel	40	15	1	60	20	4	300	20

Columna: Petrocol-100 (100 m. de longitud y 0.5 mm de diámetro interno).

Inyector: 300 °C.

Detector (PFPD): Entre 220-300 °C, AT=8, R=10, Split=160 ml/min. (Modo normal de operación).

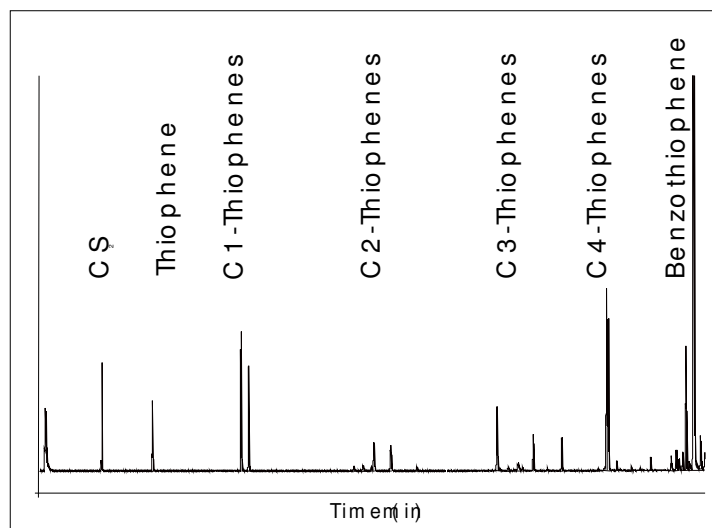


Figura 3.4. Cromatograma típico de compuestos de S en el rango de la gasolina.

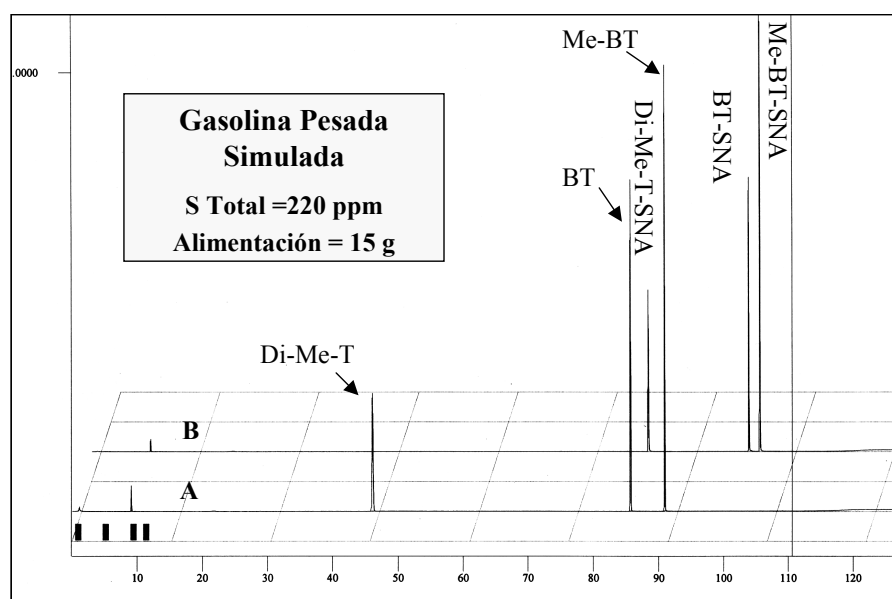


Figura 3.5. Cromatograma de compuestos de S en Gasolina Pesada Simulada: A) Antes; B) Después, de realizar la oxidación catalítica.

En todos los casos, y a modo de confirmación, el contenido total de S en las mezclas reactivas se midió al inicio y al final de los tratamientos oxidativos por espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF), en un espectrómetro de energía dispersiva PHILIPS, modelo PW 4025 *fm* (MiniPal), disponiendo 12 ml de la mezcla reactiva (pre-filtrada) en una celda de rayos X PHILIPS, compuesta por un filme de poliestireno tipo PETP – CH156.

El porcentaje en peso de hidroperóxido presente en la muestra se calculó a partir de la ecuación:

$$\text{Ecuación 3.11.} \quad \% \text{ Oxidante} = 0.5 \frac{M V P_m}{g} 100$$

donde M es la molaridad de la disolución de tiosulfato (mol/l); V , el volumen de tiosulfato consumido (l), P_m , el peso molecular del oxidante (g/mol) y g , el peso de la muestra valorada (en gramos).

3.5.1.3. *Análisis y cuantificación de reactivos y productos obtenidos en la reacción de Oppenauer del hidroxi-metil guaiacol (4-hidroxi-3-metoxibencilalcohol).*

Las determinaciones de los resultados obtenidos en las reacciones de oxidación de Oppenauer del hidroxi-metil guaiacol (4-hidroxi-3-metoxibencilalcohol) para la obtención del 4-hidroxi-3-metoxibencilaldehído o Vainillina con formaldehído acuoso como oxidante se realizaron utilizando la técnica de cromatografía líquida de alta presión (HPLC). Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo HITACHI HPLC equipado con una columna de fase reversa (LiChroCart, LiChrospher 100 RP 18 – 5 μ m) y un detector UV-Visible L-4000 UV ($\lambda = 280$ nm). Como líquido eluyente se seleccionó una mezcla de agua / acetonitrilo (75 / 25) con un 0.1% en peso de ácido 2,2,2-trifluoro acético (CF₃COOH), con un flujo promedio de 1 ml / min.

Con patrones de concentración conocida del hidroxi-metil guaiacol, y algunos de los productos de reacción asequibles comercialmente (Vainillina, *o*-hidroximetil guaiacol, entre otros), se obtuvieron las correspondientes curvas de calibración con el fin de realizar la debida cuantificación de los productos de reacción obtenidos, así como la valoración de la cantidad de sustrato convertido mediante el método de calibración absoluta [54]. De esta manera, conociendo las áreas integradas obtenidas por el método cromatográfico para cada componente en la mezcla de reacción, y relacionando los datos con la correspondiente curva de calibración, se puede conocer la concentración de reactante y de productos para cada muestra analizada.

La identificación de los productos de reacción fue realizada por GC-MS, y comparada con estándares disponibles, aunque algunos de los productos secundarios obtenidos se aislaron de la mezcla reactiva y se identificaron convenientemente por HPLC-MS, en combinación con espectroscopía de ^1H -RMN (Apéndice A).

3.6. CÁLCULOS GENERALES.

Los detectores de ionización de llama (FID) producen una señal proporcional a la masa del producto detectado en la muestra analizada, que se refleja en el área del pico cromatográfico determinada por el integrador del cromatógrafo. En general, estas áreas deben ser corregidas mediante los correspondientes factores de respuesta que dependen de la naturaleza del compuesto detectado. Al utilizar un standard interno [54,55], los factores de respuesta de todos los componentes de la mezcla se relativizan al del standard interno, que toma el valor de la unidad. Si el compuesto standard o patrón ha sido adecuadamente seleccionado, su concentración no varía a lo largo de la reacción, y podemos calcular la concentración de cada componente de la mezcla como:

$$\text{Ecuación 3.12.} \quad C_i = \frac{(A_i C_{SI})}{(A_{SI} R_i)}$$

donde;

C_i = Concentración del componente i

A_i = Área cromatográfica del componente i

C_{SI} = Concentración del standard interno

A_{SI} = Área cromatográfica del standard interno

R_i = Factor de respuesta relativo del componente i

De esta manera, y una vez conocidos los moles de sustrato antes y después de que ocurra la reacción, la conversión del sustrato (X_S) se calcula como:

$$\text{Ecuación 3.13.} \quad X_S (\%) = \frac{\text{moles de sustrato convertidos}}{\text{moles iniciales de sustrato}} \cdot 100$$

En algunos casos, el oxidante puede encontrarse en defecto con respecto a la cantidad inicial de sustrato por lo que, si todo el oxidante se consumiera en la oxidación del sustrato, existe una conversión máxima que se define como:

$$\text{Ecuación 3.14.} \quad X_{max}(\%) = \frac{\text{moles iniciales de oxidante}}{\text{moles iniciales de sustrato}} \cdot 100$$

Y se calcula a partir de las cantidades de sustrato y oxidante introducidas inicialmente en el matraz. Como es lógico, en el caso de que esas cantidades molares sean iguales, la conversión máxima posible sería del 100%.

La selectividad a los productos de reacción (S_i) se define como:

$$\text{Ecuación 3.15.} \quad S_i (\%) = \frac{\text{moles de producto } i}{\text{moles de sustrato convertidos}} = \frac{x_i}{1-x_s} \cdot 100$$

La conversión de oxidante se calcula a partir de los porcentajes en peso de las diferentes muestras y la muestra inicial:

$$\text{Ecuación 3.16.} \quad X_{oxidante} (\%) = 100 \left[1 - \frac{(\% \text{ oxidante})_t}{(\% \text{ oxidante})_{t=0}} \right]$$

La selectividad con respecto al oxidante se define como:

$$\text{Ecuación 3.17.} \quad S_{oxidante} (\%) = \frac{\text{moles de oxidante consumidos en la oxidación del sustrato}}{\text{moles de oxidante consumidos}} = \frac{n_{s0} X_i}{n_{oxid0} X_{oxid}} \cdot 100$$

donde n_{s0} y n_{oxid0} son los moles iniciales de sustrato y oxidante respectivamente.

Para poder comparar la actividad de los diferentes catalizadores se emplea el concepto de TON ("Turn Over Number") o actividad por centro metálico en el

catalizador, a un determinado tiempo de reacción. Así, el TON se calcula según la ecuación:

$$\text{Ecuación 3.18.} \quad TON = \frac{\text{moles de sustrato convertidos}}{\text{moles de Ti} \cdot t}$$

Cuando ese tiempo de reacción t es el tiempo inicial de la misma, entonces el TON puede expresarse como:

$$\text{Ecuación 3.19.} \quad TON = \frac{r_0}{n_{Me}}$$

donde r_0 es la velocidad inicial de la reacción y n_{Me} los moles de metal que contiene el catalizador.

A tiempos de reacción cortos la cinética del proceso se considera independiente del orden de la reacción y los puntos de la representación $X_s = f(t)$ (Figura 3.7), para aquellos valores de $X_s < 10\%$ de la conversión, pueden ajustarse a una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es dX/dt . La velocidad inicial r_0 se calcula entonces como:

$$\text{Ecuación 3.20.} \quad r_0 = \frac{dn_s}{dt} = n_{s0} \frac{dX_s}{dt}$$

donde n_{s0} son los moles iniciales de sustrato.

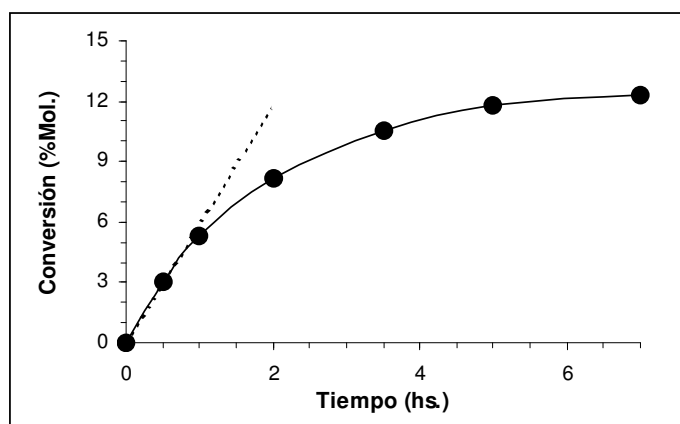


Figura 3.7. Conversión de olefina en la reacción de epoxidación con H_2O_2 sobre tamices moleculares conteniendo Ti.

Referencias Bibliográficas.

1. Blasco, T., Camblor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Guil, J. M., Martínez, A., Perdigón-Melón, J. A., Valencia, S., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 75.
2. Camblor, M. A., Constantini, M., Corma, A., Esteve, P., Gilbert, L., Martínez, A., Valencia, S., en “*The Roots of Organic Development*”, Eds., Desmurs, J. R., Ratton, S., Elsevier, Amsterdam, **1996**, p 391.
3. Camblor, M. A., Constantini, M., Corma, A., Gilbert, L., Esteve, P., Martínez, A., Valencia, S., *Chem. Commun.*, **1996**, 1339.
4. Blasco, T., Camblor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Martínez, A., Prieto, C., Valencia, S., *Chem. Commun.*, **1996**, 2367.
5. Camblor, M. A., Corma, A., Pérez-Pariente, J., *Zeolites*, **1993**, *13*, 82.
6. Corma, A., Valencia, S., (UOP LLC.) *US Pat.*, 5,968,473 , **1999**.
7. Jacquot, R., Corma, A., Domine, M. E., *FR Demande*, 2835251, **2003**.
8. Camblor, M. A., Corma, A., Valencia, S., *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2137.
9. Kunkeler, P. J., Moeskops, D., van Bekkum, H., *Microporous. Mater.*, **1997**, *11*, 313.
10. Kunkeler, P. J., Zuurdeeg, B. J., van der Waal, J. C., van Bokhoven, J. A., Koningsberger, D. C., van Bekkum, H., *J. Catal.*, **1998**, *180*, 234.
11. Jordá-Moret, J. L., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, **2001**.
12. Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1996**, *156*, 65.
13. Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., Sánchez, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1995**, *84*, 69.
14. Corma, A., Navarro, M. T., Nemeth, L. T., Renz, M., *Chem. Commun.*, **2001**, *412*, 423.
15. Peña-López, M. L., Dellarocca, V., Rey, F., Corma, A., Coluccia, S., Marchese, L., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, *44-45*, 345.
16. Corma, A., Domine, M. E., Peña, M. L., Rey, F., *WO 0044670 A1*, **2000**.
17. Peña, M. L., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, **2002**.
18. Perguer, S. B., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, **1997**.
19. Corma, A., Fornés, V., Perguer, S. B., Maesen, Th. L. M., Buglass, J. G., *Nature*, **1998**, *396*, 353.
20. Domine, M. E., Corma, A., Fornés, V., Díaz, U., Jordá, J. L., Rey, F., *WO 0034181 A1*, **2000**.
21. Corma, A., Díaz, U., Fornés, V., Jordá, J. L., Domine, M. E., Rey, F., *Chem. Commun.*, **1999**, 779.
22. Díaz-Morales, U., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Universidad Politécnica de Valencia, **2002**.
23. Corma, A., Díaz, U., Domine, M. E., Fornés, V., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122* (12), 2804.
24. Corma, A., Díaz, U., Domine, M. E., Fornés, V., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1499.
25. Corma, A., Jordá, J. L., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., Rey, F., Tsuji, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, *129*, 169.
26. Zechina, A., Bordiga, S., Lamberti, C., Ricchiardi, G., Scarano, D., Petrini G., Leofanti, G., Mantegazza, M., *Catal. Today*, **1996**, *32* (1-4), 97.

27. Bordiga, S., Boscherini, F., Coluccia, S., Genoni, F., Lamberti, C., Leofanti, G., Marchese, L., Petrini, G., Vlaic, G., Zechina, A., *Catal. Lett.*, **1994**, 26 (1-2), 195.
28. Jacobs, P. A., “*Carboniogenic Activity of Zeolites*”, Elsevier, Amsterdam, **1997**.
29. Emeis, C. A., *J. Catal.*, **1993**, 141, 347.
30. Armaroli, T., Gutiérrez Alejandre, A., Bevilacqua, M., Trombetta, M. Milella, F., Ramirez, J., Busca, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, 2136.
31. Woolery, G. L., Alemany, L. B., Dessau, R. M., Chester, A. W., *Zeolites*, **1986**, 6, 14.
32. Zholobenko, V. L., Kustov, L. M., Borovkov, V. Y., Kazansky, V. B., *Zeolites*, **1988**, 8, 175.
33. D’Amore, M. B., Schwarz, S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 121.
34. Mal, N. K., Bhaumik, R., Kumar, R., Ramaswamy, A. V., *Catal. Lett.*, **1995**, 33, 387.
35. Peña, M. L., Dejoz, A., Fornés, V., Rey, F., Vázquez, M. I., López Nieto, J. M., *Appl. Catal. A*, **2001**, 208, 155.
36. Zechina, A., Spoto, G., Bordiga, S., Ferrero, A., Petrini G., Leofanti, G., Pandovan, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 69, 251.
37. Coluccia, S., Marchese, L., Martra, G., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 30 (1), 43.
38. Bolis, V., Bordiga, S., Lamberti, C., Zechina, A., Catari, A., Rivetti, F., Spanò, G., Petrini, G., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 30 (1), 67.
39. Wendland, W. W., Hecht, H. G., “*Reflectance Spectroscopy*”, Wiley Interscience, NY, **1966**.
40. Lide, D. R., Ed., “*Handbook of Chemistry and Physics*”, 80ª Ed., CRC Press, **1999-2000**, p 10-196, ISBN 0-8493-0480-6.
41. Mägi, M., Lippmaa, E., Samoson, A., Engelhardt, G., Grimmer, A. R., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 1518.
42. Engelhardt, G., Michel, D., “*High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*”, Ed. John Wiley & Sons, **1987**, p 148, ISBN 0-4719-1597-1.
43. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
44. Horvath, G., Karwazoe, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1983**, 16, 470.
45. Barret, E. P., Joyner, L. S., Halenda, P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
46. Sing, K.S. W., Everett, D. E., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., *Pure Applied Chemistry*, **1985**, 57, 603.
47. Ruiz-Paniego, A., *An. Quim.*, **1989**, 85, 386.
48. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., “*Química Analítica*”, 6ª Ed., McGraw Hill Interamericana de México S. A. de C. V., **1995**, p 453-463, ISBN 970-10-0823-5.
49. Corma, A., Martínez, C., Ketley, G., Blair, G., *Appl. Catal., A:Gral.*, **2001**, 208, 135.
50. Koltoff, I. M., “*Análisis Químico Cuantitativo*”, 4ª Ed. Kapeluz, Buenos Aires, **1972**.
51. Voguel, A. I., “*Química Analítica Cuantitativa*”, Vol I, Ed. Kapeluz, Buenos Aires, **1960**.
52. Mair, R. D., Graupner, A. J., *Anal. Chem.*, **1964**, 36, 194.
53. Hanson, R. M., Sharpless, K. B., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 1922.
54. Braithmire, A., Smith, F. J., “*Chromatographic Methods*”, 4ª Ed., Shapman & Hall, Londres, **1985**, ISBN 0-412-25890-0.
55. Orió, O., López, A., Herrero, E., Pérez, C., Anunziata, O., “*Cromatografía en fase gaseosa*”, Ed. EDIGEM S.A., Buenos Aires, **1986**.

Capítulo 4

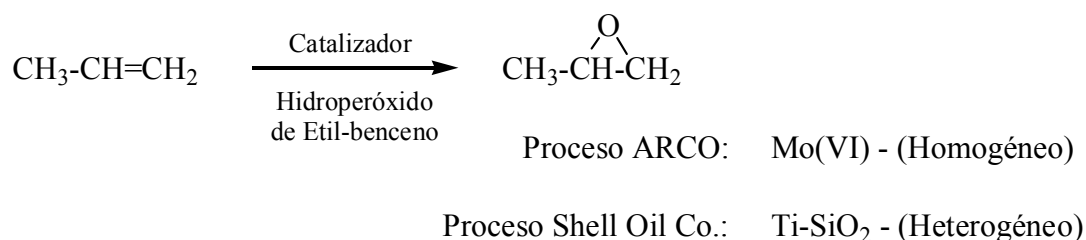
REACCIONES DE EPOXIDACIÓN

4.1. INTRODUCCIÓN.

Desde hace muchos años, la epoxidación de olefinas ha atraído considerablemente la atención de los investigadores debido a la versatilidad de los epóxidos como intermedios en síntesis orgánica [1]. Son especialmente relevantes a nivel industrial los derivados oxigenados de olefinas de bajo peso molecular (etileno, propileno, butileno) para la obtención de glicoles, poliglicoles y poliéteres, de uso generalizado en las industrias de detergentes, polímeros, resinas, barnices y pinturas, entre muchas otras [2]. Entre los óxidos de olefinas producidos a gran escala destaca el óxido de etileno, con una producción mundial de 10^8 ton. anuales [3], seguido por el óxido de propileno, con una producción mundial que ronda las 10^7 ton. anuales [3].

Si bien la oxidación directa de etileno con O_2 se conoce desde fines del siglo XIX [4, 5], no fue hasta 1930 que se utilizó un catalizador de plata activo y selectivo para el proceso [6,7], que actualmente continúa dominando el mercado de producción del óxido de etileno.

En el caso del propileno, existen varios procesos alternativos de producción del correspondiente óxido. Así, el proceso ARCO (Esquema 4.1) utiliza un catalizador de Mo en fase homogénea y como oxidante hidroperóxido de etilbenceno obtenido por oxidación de etilbenceno con aire a $140\text{ }^\circ\text{C}$ [8]. Las conversiones alcanzadas son de 84% a los 75 minutos, con la desventaja de incluir numerosos pasos para la separación final del catalizador de la mezcla de reacción.



Esquema 4.1. Procesos industriales alternativos para la obtención de óxido de propileno.

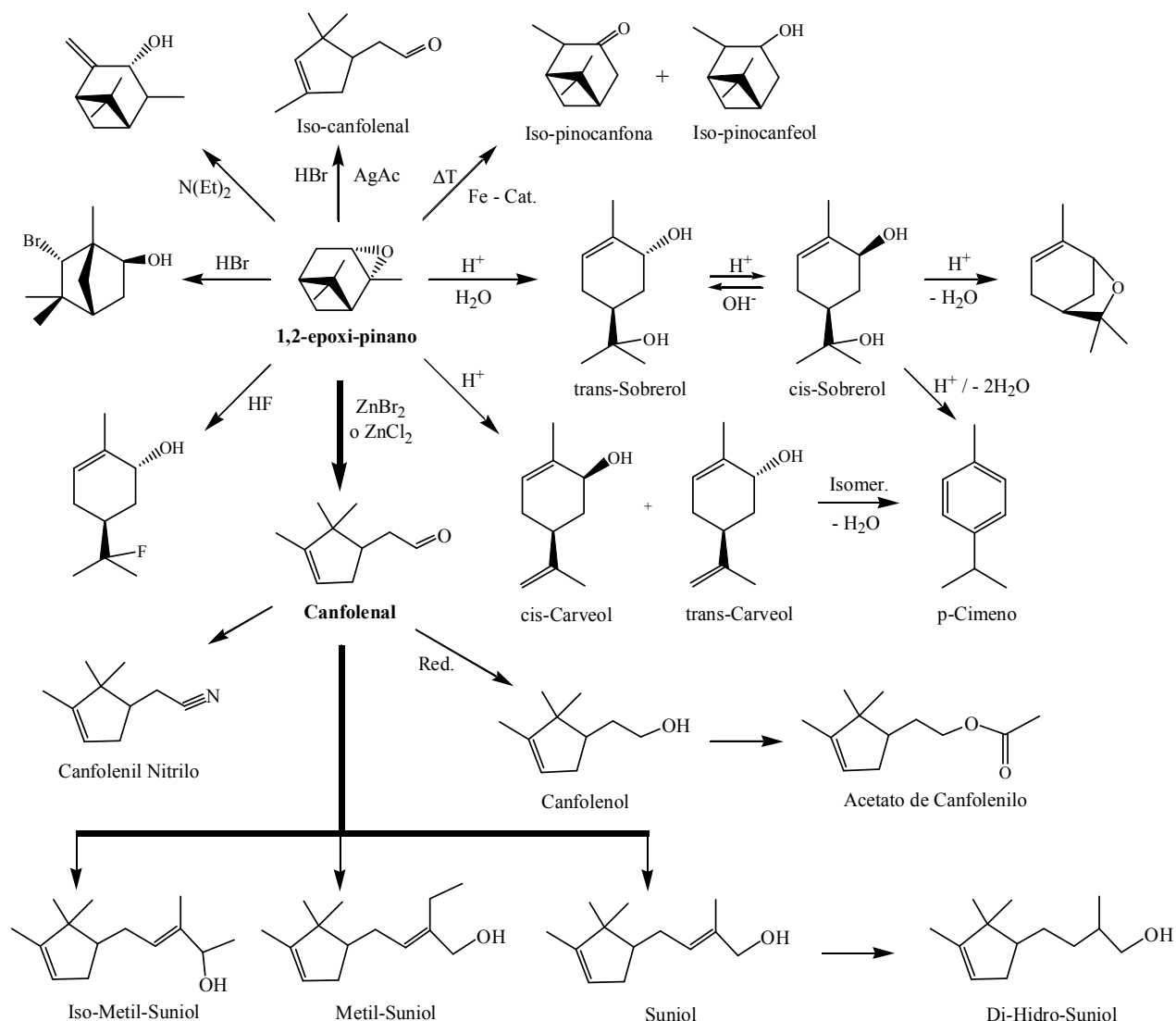
Con el fin de evitar las etapas de separación, la compañía Shell Oil desarrolló un catalizador heterogéneo de sílice-titania, especialmente activo en la oxidación de olefinas con hidroperóxido de etilbenceno [9,10] (Esquema 4.1).

Desde hace más de una década, los numerosos trabajos de investigación desarrollados por grupos universitarios y empresas han llevado a la obtención de distintos métodos de preparación de materiales sílice-titania, que han mejorado la eficiencia de estos catalizadores en el proceso de epoxidación de olefinas [11,12]. Además, el dopado de los materiales con partículas de metales nobles (por ejemplo, Au) ha permitido generar H_2O_2 en el propio medio de reacción partiendo de H_2 y O_2 , con la consecuente obtención del epóxido de forma limpia y eficiente [13-15].

Por supuesto, a los anteriores catalizadores se han unido los nuevos tamices moleculares micro y mesoporosos conteniendo Ti. Así, mientras tamices microporosos como la TS-1 [16,17] o Ti-Beta [18,19] son capaces de epoxidar eficientemente olefinas utilizando H_2O_2 , los materiales mesoporosos del tipo Ti-MCM-41 [20] y Ti-MCM-48 [21], entre otros, permiten oxidar una variada gama de moléculas olefínicas utilizando hidroperóxidos orgánicos como oxidantes.

En los últimos años ha aumentado notablemente la producción de óxidos de olefinas de gran tamaño molecular, muy importantes por su uso como intermedios de síntesis orgánica. Entre estos merecen especial atención los derivados oxigenados obtenidos a partir de terpenos y terpenoides naturales. Estos productos de alto valor añadido son empleados como intermedios, o bien como los propios principios activos en cosméticos, fragancias, esencias, aditivos alimentarios y productos farmacéuticos [22,23].

Los monoterpenos con estructura de tipo pinano son ampliamente utilizados en la industria. Así, a partir del epóxido del α -pineno se obtienen una gran cantidad de productos de interés (Esquema 4.2), tales como aldehído canfolénico, *trans*-carveol, *trans*-sobrerol, *iso*-pinocanfona, *p*-cimeno, verbenona, etc. De entre todos ellos destaca el aldehído canfolénico o canfolenal, puesto que de él derivan gran variedad de alcoholes y aldehídos que intervienen en la síntesis de fragancias de madera de sándalo [24,25].



Esquema 4.2. Diferentes productos obtenidos a partir del epóxido del α -pineno.

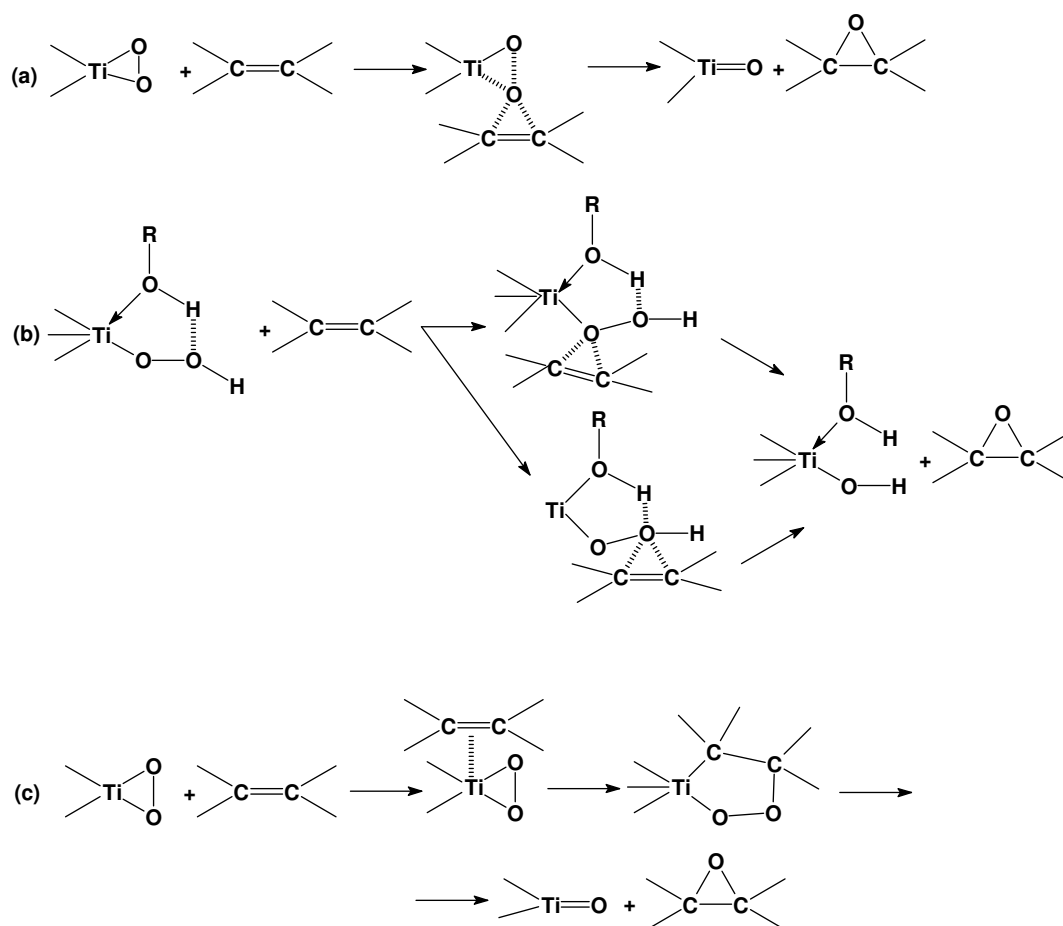
En general, para la epoxidación de terpenos y otras moléculas voluminosas pueden utilizarse como oxidantes perácidos [26], hidroperóxidos orgánicos [27], agua oxigenada [28], yodoso compuestos [29] o hipoclorito sódico entre otros, siendo los hidroperóxidos orgánicos y el H_2O_2 [30-31] los más utilizados. Se ha descrito el empleo de catalizadores homogéneos basados en metales de transición tales como W, Mo, Ru, Ti, Mn, Fe y Co, entre otros [32-35], aunque en ningún caso las conversiones obtenidas resultan prometedoras, sobretodo a la hora de comparar con los catalizadores tipo Venturello-Ishii, basados en heteropoliácidos (HPA's), que trabajan en su mayoría en condiciones bifásicas y de los cuales los peroxotungstofosfatos son los más activos [36,37]. En estos

sistemas homogéneos o bifásicos, se debe tener siempre en cuenta las dificultades que acarrearán las separaciones y posteriores purificaciones de los productos deseados y de los catalizadores metálicos homogéneos [30]. A este respecto, debe tenerse en cuenta que los límites máximos de impurezas permitidos en aditivos alimentarios o productos farmacológicos se sitúan por debajo de una ppm, por lo que sería preferible el uso de catalizadores heterogéneos [38]. En estos casos, mostraremos como los sólidos ácidos conteniendo Ti(IV) en coordinación tetraédrica inserto en una estructura del tipo tamiz molecular, como la zeolita de poro medio Ti-Beta, los materiales mesoporosos del tipo Ti-MCM-41, o los nuevos materiales deslaminados Ti-ITQ-2 y Ti-ITQ-6, representan una verdadera alternativa para llevar a cabo de manera heterogénea las epoxidaciones selectivas de sustratos voluminosos [39].

4.1.1. Mecanismos de la epoxidación catalizada por centros Ti(IV) y reactividad del anillo oxirano.

Como se mencionó con anterioridad, las olefinas se pueden epoxidar eficientemente en presencia de diferentes materiales catalíticos conteniendo Ti utilizando hidroperóxidos como oxidantes. Por analogía con los complejos ácidos de Lewis solubles de Mo(VI), W(VI) y Ti(IV), se han propuesto mecanismos de reacción para estos catalizadores heterogéneos que implican el ataque electrofílico de especies titanodioxiranos o peroxotitanatos (Ver Introducción, pág. 32) al doble enlace olefínico y posterior transferencia de oxígeno, sin cambio en el estado de oxidación del metal durante el ciclo catalítico. Así, para la epoxidación de olefinas con H_2O_2 y Ti-zeolitas se han propuesto diferentes mecanismos de reacción, que se detallan en el Esquema 4.3 [40-42].

Se ha descartado la posibilidad de mecanismos radicalarios al no observarse en este tipo de epoxidaciones catalíticas la presencia de productos derivados de la oxidación vía radicales libres (por ejemplo, alcoholes alílicos), y observarse una elevada estereoespecificidad del proceso, ya que *cis*-olefinas dan lugar a la formación de *cis*-epóxidos.

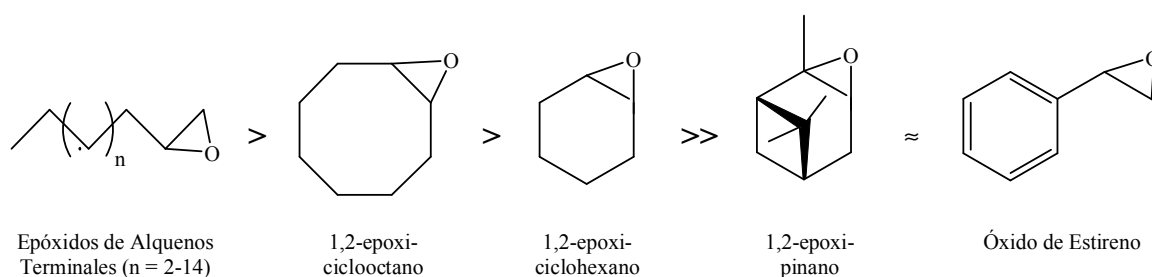


Esquema 4.3. Mecanismos de reacción propuestos para la epoxidación de olefinas con TS-1 y H_2O_2 .

En el Esquema 4.3, los mecanismos *a* y *b* se consideran como más probables, presentando el mecanismo *b* dos vías alternativas, encontrándose todavía en discusión cuál de los dos oxígenos del grupo peroxo es transferido a la olefina. El mecanismo *c*, que implica la coordinación del doble enlace al centro de Ti, es el menos probable, sobretodo si en el medio de reacción se encuentran moléculas polares como H_2O , alcoholes u otros productos oxigenados.

En este sentido, y a diferencia de las epoxidaciones en fase homogénea, en las catalizadas por Ti-zeolitas adquieren fundamental importancia los factores estéricos, tales como el volumen molecular o la disposición espacial de los sustituyentes en las cercanías del doble enlace, por las limitaciones que puedan ocasionar en la interacción del reactivo con los centros activos del sólido.

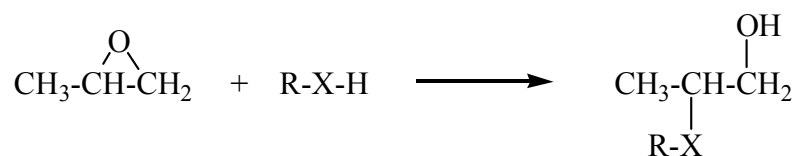
No menos importante es la estabilidad del epóxido formado en estos sistemas catalíticos, ya que la reacción de apertura del anillo oxirano está determinada por factores estéricos y electrónicos (Esquema 4.4). Así por ejemplo, el epóxido del cicloocteno es mucho más estable que el del ciclohexeno, y aunque sus estructuras son muy similares, la disposición espacial que adopta el cicloocteno dificulta el ataque de nucleófilos al anillo oxirano. También es conocido que los alquenos terminales son menos reactivos que los alquenos cíclicos, siguiendo este mismo orden sus respectivos epóxidos. Sin embargo, cuando existen sustituyentes aromáticos, como en el caso del estireno, el efecto electrónico producido por el anillo aromático induce una gran inestabilidad al óxido formado, conduciendo a la formación de productos de apertura del epóxido [43].



Esquema 4.4. Estabilidad relativa de distintos óxidos de olefinas.

No debemos olvidar que los epóxidos son compuestos altamente reactivos, por ello son tan deseados como intermedios en síntesis orgánica. La gran tensión del anillo de tres miembros del grupo oxirano le otorga una alta inestabilidad, pudiendo reaccionar con gran cantidad de compuestos electrófilos, nucleófilos, ácidos, bases, reductores y oxidantes [44].

Una de las reacciones más importantes que tiene lugar sobre el anillo oxirano es el ataque de moléculas nucleófilas del tipo R-X-H (R = hidrógeno, alquilo, arilo o alquil-arilo), siendo X un átomo de O, N o S [45], ya sea en presencia de ácidos o bases. Cuando el átomo X es el oxígeno se obtienen los correspondientes éteres y/o glicoles (Esquema 4.5).



Esquema 4.5. Apertura del anillo oxirano por ataque de un grupo nucleófilo.

Otras reacciones de apertura de epóxido de interés son: la polimerización en presencia de un catalizador básico y grupos -XH terminales de otra molécula, la adición de nucleófilos organometálicos para la obtención de alcoholes secundarios y terciarios, la formación de halohidrininas por reacción con haluros de hidrógeno, etc. [44].

4.2. EPOXIDACIONES DE OLEFINAS SOBRE MATERIALES MICROOPOROSOS CONTENIENDO TITANIO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO (H₂O₂).

El descubrimiento de la Ti-silicalita (TS-1) [16, 17] abrió el camino de la utilización de H₂O₂ acuoso en reacciones de oxidación en fase líquida y con un catalizador heterogéneo. Este catalizador se ha utilizado con éxito en la epoxidación de olefinas pequeñas. Sin embargo, su diámetro de poro (5.5Å) limita su uso cuando intervienen moléculas de gran tamaño. El Ti se ha incorporado también con éxito en otras estructuras zeolíticas, siendo la síntesis de zeolita Beta conteniendo Ti de especial interés. Dado su mayor apertura de poro comparada con la TS-1, la zeolita Ti-Beta presenta actividad catalítica en reacciones de oxidación de olefinas voluminosas, tanto cíclicas como ramificadas, y utilizando indistintamente H₂O₂ acuoso o hidroperóxidos orgánicos como oxidantes [18,19,46].

Así, se ha encontrado que la actividad intrínseca de la zeolita Ti-Beta es menor a la observada con TS-1 en la epoxidación de 1-hexeno (Tabla 4.1). Sin embargo, la situación se invierte por completo cuando la olefina es de gran tamaño, como es el caso del ciclododeceno (Tabla 4.1). Además, es posible incrementar la actividad catalítica de la zeolita Ti-Beta mediante la utilización de

disolventes con diferente polaridad y naturaleza (próticos / apróticos) [47]. Un gran avance en la obtención de materiales del tipo Ti-Beta activos y selectivos en reacciones de epoxidación de olefinas se consiguió con la síntesis de zeolitas Ti-Beta sin aluminio en la estructura [48] (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Epoxidación de olefinas con H₂O₂ acuoso (35% P/P) y metanol como disolvente sobre Ti-zeolitas, a 50 °C durante 3.5 horas^a.

Catalizador [% TiO ₂]	Si / Al	Olefina	T.O.N. [mol.mol ⁻¹ Ti]	Selectividad (% Mol.)	
				H ₂ O ₂	Epóxido
TS-1 [3.2]	-		27	80	96
Ti-Beta [2.0]	52	1-hexeno	10	80	12
Ti-Beta [1.6] ^b	68		20	98	100
Ti-Beta [2.0]	∞		24	92	51
TS-1 [3.2]	-	Ciclododeceno ^c	3	26	66
Ti-Beta [2.0]	52		16	71	80

a- Condiciones de reacción: 16.5 mmol de olefina, 4.3 mmol de H₂O₂, 11.8 g de metanol, 100 mg de catalizador.- b- Con acetonitrilo como disolvente.- c- A 80 °C.-

Otra alternativa para mejorar el comportamiento catalítico de los materiales Ti-Beta consiste en llevar a cabo la síntesis del material en medio fluoruro, resultando una zeolita Ti-Beta(F) que no posee defectos estructurales, es decir no contiene grupos silanoles libres en su estructura (Si-OH), y mostrando ser más selectiva hacia el epóxido deseado que su análoga Ti-Beta sintetizada en medio básico [48], y con actividades catalíticas más cercanas a las de la TS-1. Por lo que nuestra estrategia consistirá en el estudio de las propiedades catalíticas de muestras de zeolita Ti-Beta, y mediante la modificación de las propiedades específicas de adsorción (polaridad) de los materiales mejorar el comportamiento de este tipo de catalizadores para su aplicación en reacciones de epoxidación de olefinas utilizando H₂O₂ como oxidante.

4.2.1. Efecto del contenido en Ti en los catalizadores Ti-Beta.

El estudio se realizó sobre dos tipos de catalizadores Ti-Beta (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.2.1, pág. nº 74). El primero de ellos, denominado genéricamente Ti-Beta(OH), se preparó en medio básico y presenta una alta fracción de grupos silanoles libres (Si-OH), lo que le confiere carácter hidrofílico. El segundo tipo de materiales, denominado Ti-Beta(F), se preparó con ácido fluorhídrico (HF) y se destaca por su carácter altamente hidrófobo, al presentar muy pocos grupos silanoles libres en su estructura.

Se prepararon muestras de zeolita Ti-Beta(OH) y Ti-Beta(F) con distintos contenidos en Ti, y en la Tabla 4.2 se especifican los porcentajes en peso de TiO_2 presentes en las muestras, determinados por absorción atómica (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.3.8, pág. nº 100).

Tabla 4.2. Contenidos de Ti (como % en peso de TiO_2) de muestras de Ti-Beta(OH) y Ti-Beta(F) utilizadas en este estudio.

Muestra	% de TiO_2	Muestra	% de TiO_2
Ti-Beta(OH)[1.3]	1.3	Ti-Beta(F)[0.76]	0.76
Ti-Beta(OH)[2.0]	2.0	Ti-Beta(F)[1.4]	1.4
Ti-Beta(OH)[3.9]	3.9	Ti-Beta(F)[2.0]	2.0
Ti-Beta(OH)[6.3]	6.3	Ti-Beta(F)[5.3]	5.3
Ti-Beta(OH)[7.7]	7.7	Ti-Beta(F)[8.1]	8.1

4.2.1.1. Catalizadores Ti-Beta(OH).

Los espectros UV-Visible de los catalizadores Ti-Beta (OH) preparados y previamente calcinados (Figura 4.1) muestran dos bandas principales. Una primera banda intensa centrada a 215-220 nm asignada a especies de Ti(IV) aisladas en la red zeolítica en coordinación tetraédrica, normalmente aceptada como una huella dactilar de la incorporación isomórfica del Ti en posiciones reticulares [49]. La segunda banda menos intensa a 270 nm, está relacionada con especies de Ti-O-Ti fuera de la red (extrarred) en coordinación octaédrica.

Se puede observar que al aumentar el contenido en Ti de las muestras la primera banda se ensancha y la segunda aumenta de intensidad, lo que sugiere que aumenta el Ti en posiciones extrarred (Figura 4.1). Asimismo, en el material con mayor contenido en Ti (7.7% de TiO_2) se observa un pequeño hombro a 320 nm que corresponde a anatasa (TiO_2) [50].

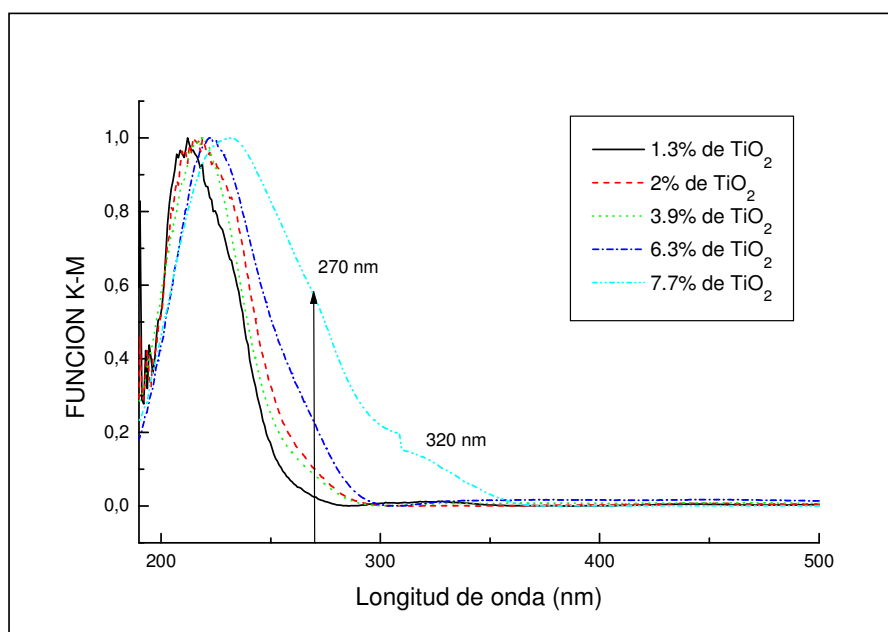


Figura 4.1. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-Beta(OH) calcinadas con distintos contenidos en Ti.

La actividad catalítica de las zeolitas Ti-Beta(OH) calcinadas se evaluó empleando como reacción test la epoxidación del 1-hexeno con metanol como disolvente y H_2O_2 acuoso como agente oxidante, utilizando las condiciones de reacción descritas en el Procedimiento Experimental (Apartado 3.4.1, pág. nº 101).

En la Figura 4.2 se presentan las curvas de conversión de 1-hexeno sobre Ti-Beta(OH) con distintos contenidos en TiO_2 . Se observa que la actividad catalítica aumenta con el contenido en Ti, con excepción de la muestra con mayor presencia de TiO_2 (7.7% en peso). En este sentido los mejores niveles de conversión de la olefina (> 90% a las 7 horas) se obtienen con la muestra Ti-Beta(OH)[6.3].

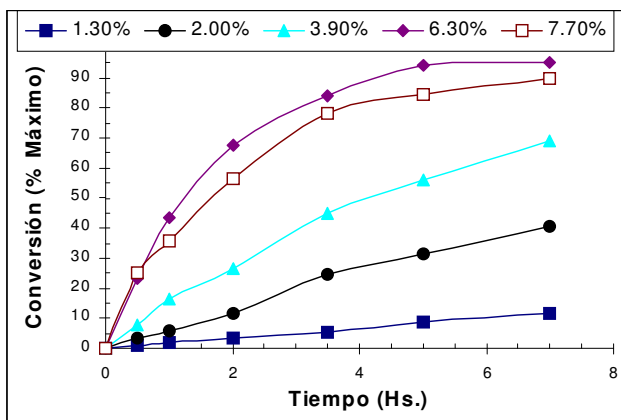


Figura 4.2. Conversión de olefina en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 hs.

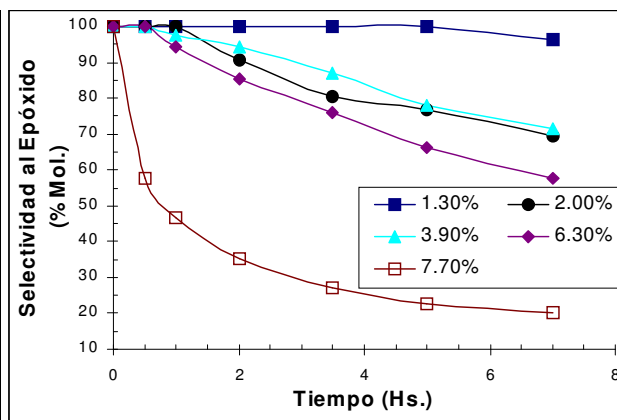


Figura 4.3. Selectividad a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 hs.

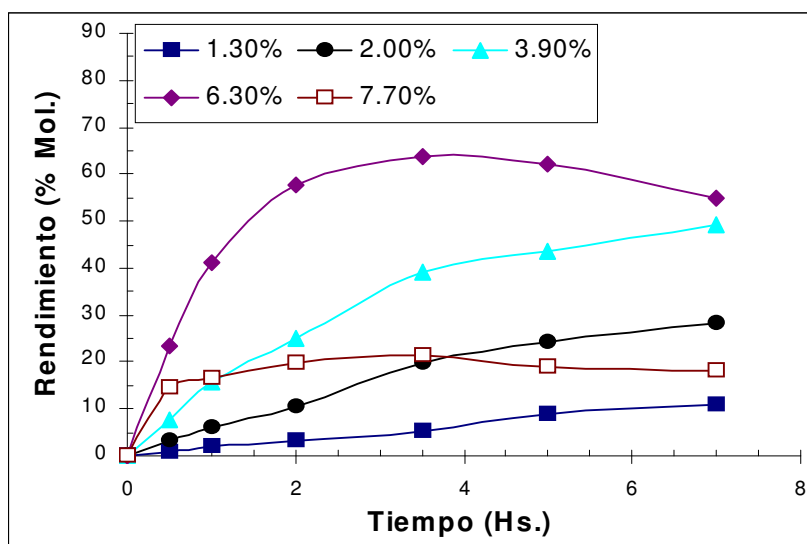


Figura 4.4. Rendimiento a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) calcinadas con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 horas.

La selectividad al epóxido obtenida con estas mismas zeolitas Ti-Beta(OH) disminuye con el contenido en Ti, como se observa en la Figura 4.3. Por otro lado, en la Figura 4.4 se observan los rendimientos a epóxido obtenidos para todas las Ti-Beta(OH) ensayadas, los cuales aumentan con el tiempo para las muestras con contenidos de hasta un 6.3% de TiO_2 , mientras que disminuyen

drásticamente con la muestra Ti-Beta(OH)[7.7]. Así, si bien a tiempos de reacción cortos, las diferencias entre las selectividades al epóxido de las muestras con 6.3 y 7.7% de TiO_2 son escasas, a mayores tiempos (> 2 horas de reacción) estas diferencias se acentúan, debido a que la apertura del epóxido que da lugar a la formación del correspondiente glicol (1,2-hexano-diol) es mucho más marcada con la muestra de Ti-Beta(OH)[7.7]. Estos resultados pueden estar relacionados con la presencia de pequeñas cantidades de anatasa en este último catalizador, según lo observado en el correspondiente espectro UV-Visible (banda 320 nm, Figura 4.1). Los mejores rendimientos a epóxido se alcanzan con las muestras de 3.9% y 6.3% de TiO_2 , y en general podemos afirmar que con contenidos en Ti (como % en peso de TiO_2) comprendidos en este intervalo, se obtienen aceptables rendimientos (\approx 50-55% a las 5 horas) al producto de oxidación deseado.

4.2.1.2. Catalizadores Ti-Beta(F).

Con variaciones en la composición de los geles de síntesis en la preparación de Ti-Beta en medio fluoruro (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.2.1, pág. nº 74), se obtuvieron muestras de zeolita Ti-Beta hidrófoba con distintos contenidos en Ti, los cuales se especifican en la Tabla 4.2.

Los espectros UV-Visible de las muestras Ti-Beta(F) calcinadas (Figura 4.5) presentan una primera banda centrada a 215 nm (especies de Ti en coordinación tetraédrica), que se desplaza ligeramente hacia mayores longitudes de onda a medida que aumenta el contenido de Ti hasta un 5.3% de TiO_2 . Para mayores contenidos en Ti (8.1% de TiO_2), esta banda aparece cerca de 230 nm, mucho más ensanchada y junto con la banda centrada a 270 nm, que corresponde a especies del tipo Ti-O-Ti (Ti-extrarred), que en las muestras con menor contenido en Ti apenas se percibe como un hombro. Además, una nueva banda a 320 nm, correspondiente a anatasa (TiO_2), comienza a detectarse cuando los contenidos en Ti son iguales o mayores al 5.3% de TiO_2 . Así, esta nueva banda se aprecia claramente en la muestra Ti-Beta(F)[5.3], mientras que en la muestra Ti-Beta(F)[8.1] quedaría envuelta en la cola de la banda de 270 nm (Figura 4.5).

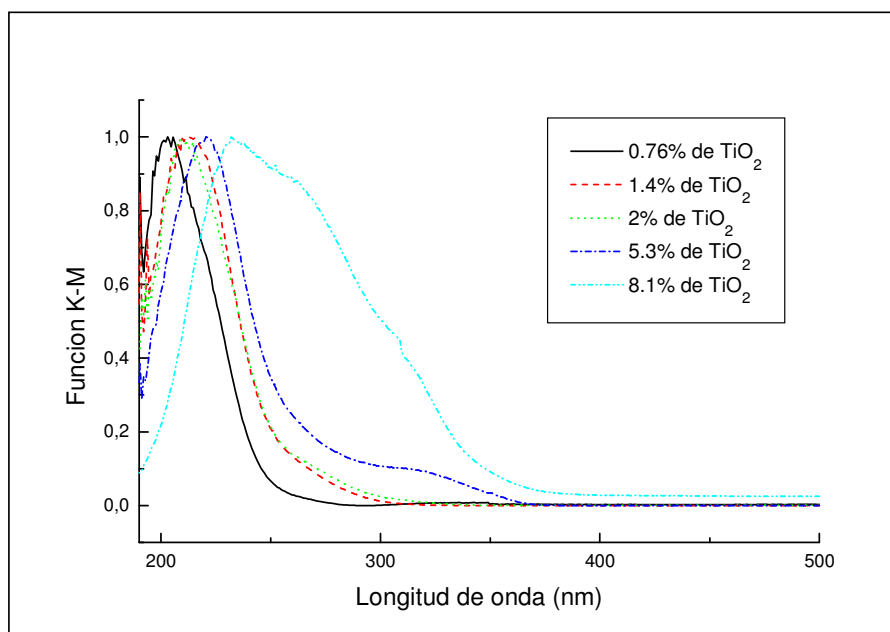


Figura 4.5. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-Beta(F) calcinadas con distintos contenidos en Ti.

De la misma manera que con los catalizadores Ti-Beta(OH), la actividad catalítica de las muestras de Ti-Beta(F) calcinadas se evaluó en la epoxidación selectiva de 1-hexeno y con H_2O_2 como oxidante, en las condiciones experimentales antes señaladas (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.1, pág. nº 101).

En la Figura 4.6, se presentan las curvas de conversión de 1-hexeno en función del tiempo de reacción para las muestras Ti-Beta(F) calcinadas con distintos contenidos en TiO_2 . En este caso, se observa claramente que la actividad catalítica aumenta con el contenido en Ti de las muestras, alcanzando valores superiores al 80% a las 7 horas de reacción con el catalizador Ti-Beta(F)[8.1]. La selectividad al epóxido (Figura 4.7) para un mismo nivel de conversión disminuye al aumentar el contenido de Ti en el sólido (desde \approx 100% con 0.76% de TiO_2 hasta \approx 55% con 8.1% de TiO_2 a las 7 horas), por lo que en este caso, el catalizador más activo es también el menos selectivo. Con el fin de discutir adecuadamente la selectividad, debe tenerse en cuenta también el nivel de conversión, ya que cinéticamente la apertura del epóxido debe ser mayor para mayores concentraciones de epóxido en el medio de

reacción. Al representar el rendimiento a epóxido, puede observarse que el catalizador que contiene un 5.3% de TiO_2 alcanza los máximos rendimientos, con valores cercanos al 70% a las 7 horas de reacción (Figura 4.8).

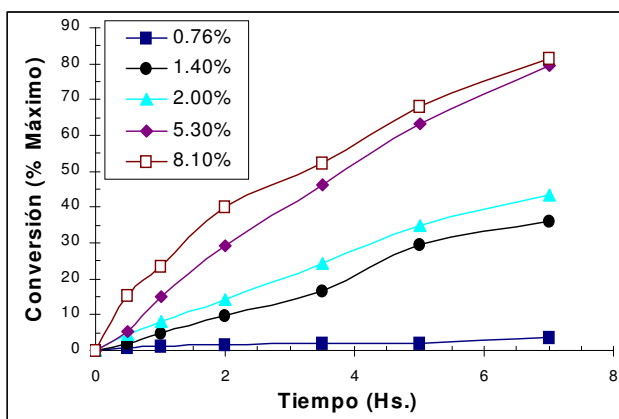


Figura 4.6. Conversión de olefina en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(F) con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 hs.

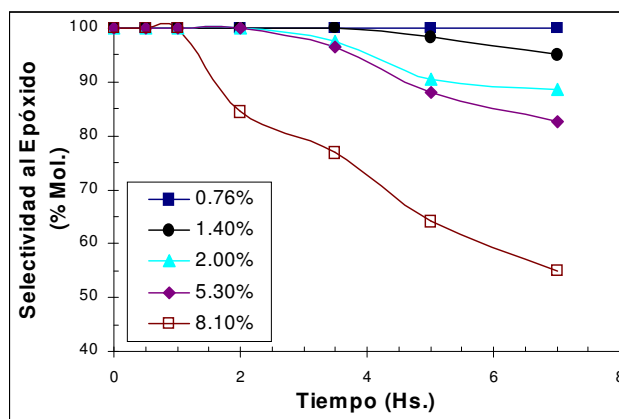


Figura 4.7. Selectividad a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(F) calcinadas con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 hs.

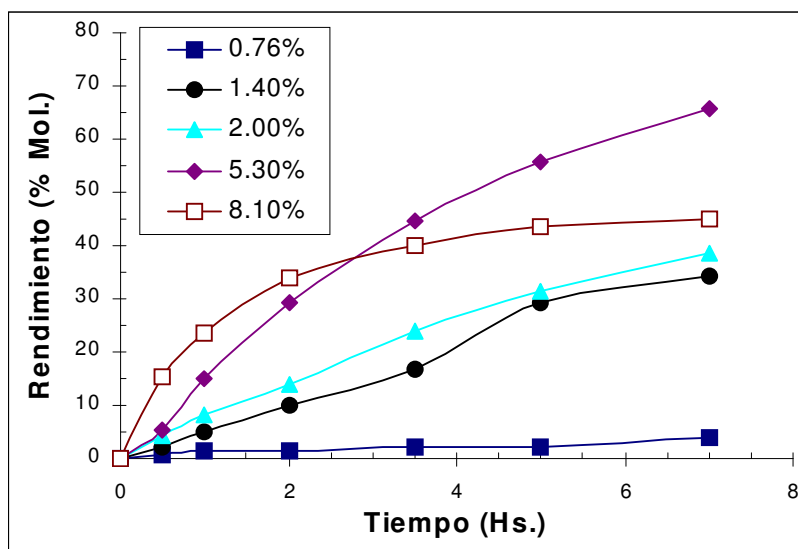


Figura 4.8. Rendimiento a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(F) calcinadas con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 horas.

Cuando se comparan los rendimientos a epóxido obtenidos con ambos tipos de zeolita Beta conteniendo Ti, Ti-Beta(OH) o hidrófila, y Ti-Beta(F) o hidrófoba, en función de los distintos contenidos de Ti en los catalizadores (como % de TiO_2), podemos decir que el catalizador Ti-Beta(F) produce mayores rendimientos a epóxido que la zeolita Ti-Beta(OH), cuando los contenidos de Ti son similares (Figura 4.9). En este sentido, si bien el catalizador Ti-Beta(F) es menos activo que su análogo sintetizado en medio básico, presenta una selectividad al epóxido mayor. Este comportamiento está relacionado con el carácter más hidrófobo del catalizador Ti-Beta(F), que disminuye relativamente la adsorción del epóxido.

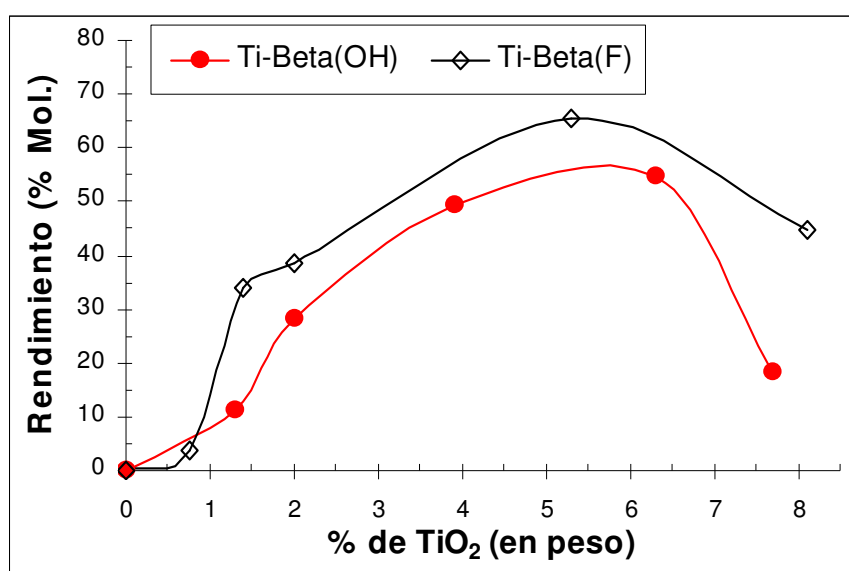


Figura 4.9. Rendimiento a epóxido vs. contenido en Ti (% de TiO_2) en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre zeolitas Ti-Beta (OH) y (F) calcinadas a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 7 horas.

Como siempre, la clave de un buen catalizador de epoxidación cuando se utiliza H_2O_2 como oxidante, reside no tanto en la actividad (que ciertamente debe ser buena), sino en conseguir una elevada selectividad al epóxido a muy altos niveles de conversión. Este problema no es trivial, ya que como hemos visto con anterioridad en este capítulo los sitios activos para la reacción de epoxidación pueden presentar alguna acidez, la cual provoca la reacción de apertura del epóxido, conduciendo a la formación de glicol y otros productos de

apertura no deseados. Si a esto sumamos la presencia de grandes cantidades de agua en el medio reactivo, la situación se torna aún más complicada.

Desafortunadamente, este es el caso de la zeolita Ti-Beta. Así, cuando se comparan los espectros de infrarrojo obtenidos a partir de medidas de adsorción-desorción de piridina sobre Ti-Beta(OH)[7.7], y sobre una zeolita Beta pura sílice (Figura 4.10), puede observarse que la Ti-Beta es capaz de retener, después de desorción a 100 °C, una buena proporción de la piridina adsorbida en sus sitios activos ácidos de Lewis, según se deduce de la presencia de la banda centrada a 1446 cm^{-1} [51]. En el caso de la zeolita Beta pura sílice (Figura 4.10), prácticamente no se observa piridina remanente sobre sitios ácidos de Lewis después de la desorción (no aparece la banda a 1446 cm^{-1} o es demasiado débil).

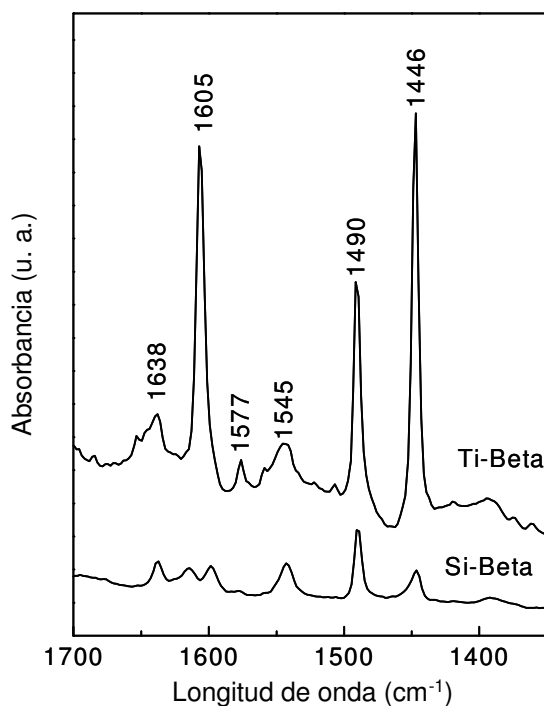


Figura 4.10. Espectros de IR de adsorción-desorción (a 100 °C) de piridina sobre muestras de Ti-Beta(OH)[7.7] y Si-Beta.

De esta manera, la alta hidrofiliidad de la superficie catalítica debida a la proliferación de grupos silanoles libres, sumado a una cierta fuerza ácida de Lewis de los sitios de Ti activos, son los causantes de la baja selectividad al

epóxido observado con las muestras de Ti-Beta(OH) de altos contenidos en Ti. De acuerdo con esto, si se desea aumentar la selectividad de las zeolitas Ti-Beta, se debería aumentar todavía más su hidrofobicidad con el fin de disminuir la adsorción del epóxido, y además, neutralizar cualquier tipo de acidez tipo Brönsted existente.

4.2.2. Efecto de la sililación sobre la actividad catalítica de zeolitas Ti-Beta(OH).

De acuerdo con lo descrito en el apartado anterior, y con el fin de conseguir materiales del tipo zeolita Beta conteniendo Ti activos y selectivos en reacciones de epoxidación de olefinas con H_2O_2 como oxidante, se ha intentado aumentar la hidrofobicidad de las muestras de Ti-Beta(OH). Así, se puede disminuir el número de grupos silanoles, y por tanto el carácter hidrofílico de estos materiales mediante la funcionalización de la superficie hidroxilada con grupos metilo a través de un proceso de sililación post-síntesis (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.2.10, pág. nº 82).

En la Tabla 4.3 se presentan los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno de los materiales sililados, que indican el grado de sililación alcanzado. El término $C_{\text{corregido}}$ (%) corresponde al porcentaje de carbono referido únicamente al grupo silano, ya que a partir del porcentaje de nitrógeno es posible descontar el carbono proveniente de la amina retenida.

Tabla 4.3. Composición química de las muestras de Ti-Beta(OH) sililadas utilizadas en este estudio.

Muestra	% de TiO_2	Análisis Elemental		
		C (%)	N (%)	$C_{\text{corregido}}$ (%)
Ti-Beta(OH)[1.3]-Sil.	1.3	3.18	0.34	1.43
Ti-Beta(OH)[2.0]-Sil.	2.0	7.71	0.82	3.49
Ti-Beta(OH)[3.9]-Sil.	3.9	5.96	0.77	2.0
Ti-Beta(OH)[6.3]-Sil.	6.3	5.44	0.56	2.56
Ti-Beta(OH)[7.7]-Sil.	7.7	3.71	0.41	1.60

Los difractogramas obtenidos de las muestras tratadas con sililación post-síntesis indican que con este proceso no se altera la estructura de la zeolita Ti-Beta(OH), siendo el patrón de difracción de rayos X de la muestra sililada análogo al de la muestra calcinada (Figura 4.11).

Por otro lado, en los espectros de UV-Visible de las muestras de Ti-Beta(OH) sililadas (Figura 4.12) puede observarse la misma tendencia que presentan las muestras de Ti-Beta(OH) calcinadas. Al aumentar el contenido de Ti en el catalizador, la banda centrada a 215-220 nm, indicativa de la presencia de especies de Ti(IV) en coordinación tetraédrica, se ensancha y se desplaza hacia mayores longitudes de onda. También en estos casos, la banda a 270 nm (asignada a especies Ti-O-Ti extrarred) aumenta su intensidad relativa a medida que se incrementa el contenido de Ti en el material, mientras que con cantidades del 7.7% de TiO_2 aparece una banda débil a 320 nm relacionada con la presencia de anatasa.

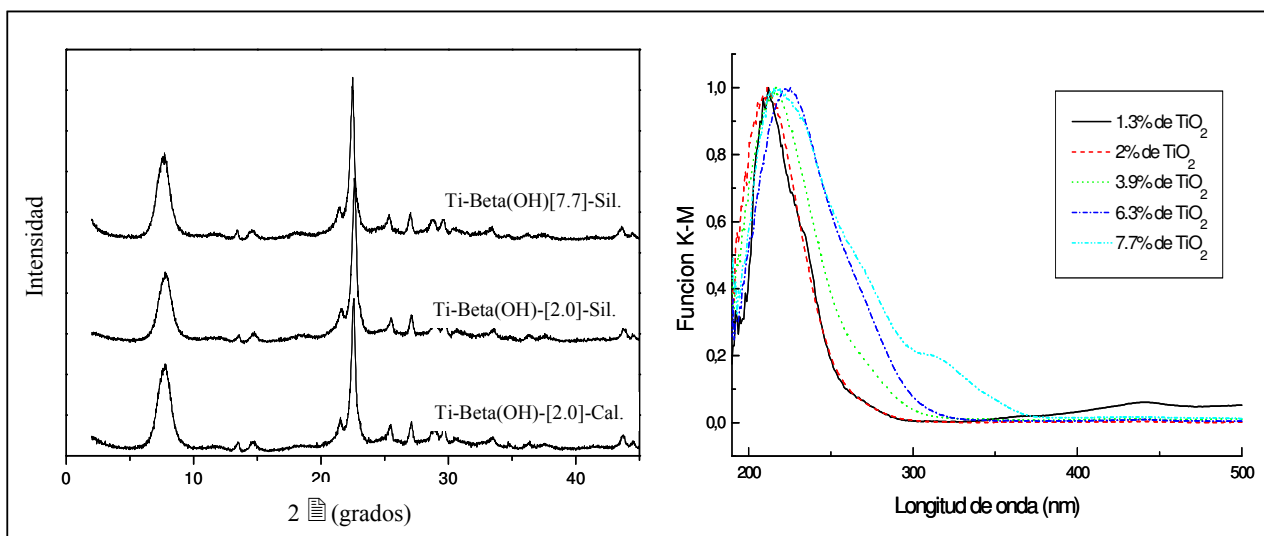


Figura 4.11. Difractogramas de rayos X de muestras de Ti-Beta(OH) calcinadas y sililadas, respectivamente.

Figura 4.12. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-Beta(OH) sililadas con distintos contenidos en Ti.

En líneas generales, y si comparamos los resultados obtenidos con las muestras no sililadas (Figura 4.2), con los encontrados para las muestras de Ti-Beta(OH) sililadas observamos una disminución sistemática de la actividad

catalítica a todos los niveles de contenido en Ti en el catalizador (Figura 4.13). Teniendo en cuenta que a bajas conversiones de olefina (< 40%) la selectividad al epóxido es cercana al 100% (Figura 4.14), nos centraremos en las muestras con contenidos de TiO_2 superiores al 6.3%, para poder valorar el efecto de la sililación post-síntesis.

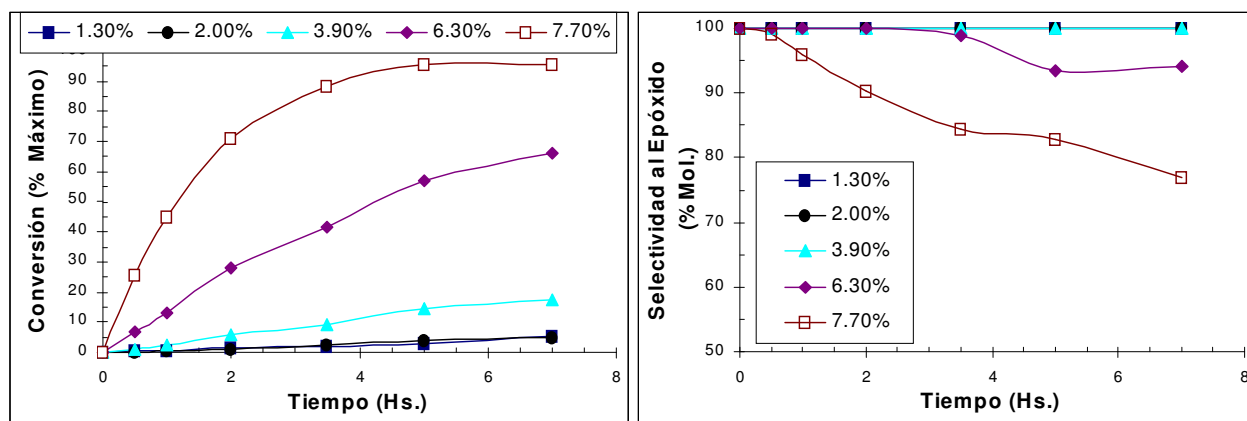


Figura 4.13. Conversión de olefina en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH)-Sil. con distintos contenidos en Ti a 50 °C por 7 hs.

Figura 4.14. Selectividad a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH)-Sil con distintos contenidos en Ti a 50 °C por 7 hs.

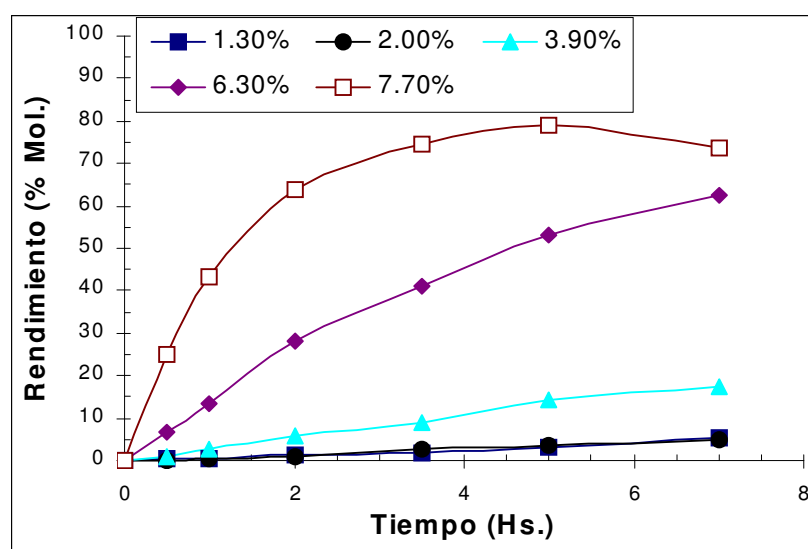


Figura 4.15. Rendimiento a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) sililadas con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 horas.

De los resultados obtenidos en las Figuras 4.13 a 4.16, podemos concluir que la muestra más activa entre los catalizadores Ti-Beta(OH)-Sililados ensayados es la que contiene un 7.7% de TiO_2 , con niveles de conversión del 95% y selectividades al epóxido cercanas al 85% (rendimiento a epóxido \approx 80%) a las 5 horas de reacción. Al mismo nivel de conversión, la selectividad al epóxido disminuye con el aumento en el contenido en Ti en el catalizador (Figura 4.14), pero en menor medida que con las correspondientes muestras no sililadas. Esta tendencia puede observarse mejor al representar el rendimiento a epóxido en función de la conversión de la olefina para las muestras zeolita Beta de alto contenido en Ti (6.3 y 7.7% de TiO_2), comparando los resultados obtenidos con las muestras calcinadas, con los observados para las Ti-Beta (OH) sometidas al proceso de sililación (Figura 4.16).

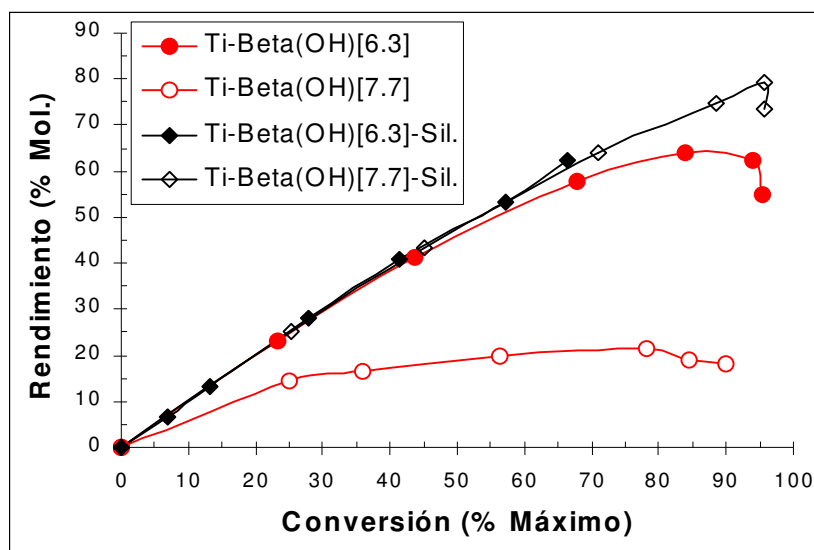


Figura 4.16. Rendimiento a epóxido frente a conversión en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) (6.3 y 7.7% de TiO_2) antes y después de la sililación a 50 °C durante 7 horas.

4.2.3. Estudio del proceso de sililación sobre zeolita Ti-Beta(OH).

En este estudio se utilizó la zeolita Ti-Beta(OH)[7.7], sintetizada en medio básico, ya que su alto contenido en Ti ofrece la posibilidad de conseguir

elevadas conversiones de olefina (> 90%) y selectividades al epóxido (> 80%) después de someter al sólido al proceso de sililación post-síntesis.

En primer lugar, se llevó a cabo un tratamiento de sililación estándar (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.2.10, pág. n° 82), poniendo en contacto la muestra de zeolita Ti-Beta(OH) ya calcinada con una disolución del agente sililante en tolueno seco en presencia de tri-etil-amina a temperatura ambiente. Como agente sililante se utilizó el di-metil-metoxi-silano, el cual después del proceso permite generar grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ en la superficie catalítica. El catalizador sililado así obtenido se designa como Ti-Beta-S1A.

A modo de comparación, la zeolita calcinada se trató en similares condiciones pero en ausencia de tri-etil-amina (Ti-Beta-S1), y con la amina alifática pero sin el agente sililante (Ti-Beta-A). La composición química de todos los materiales antes descritos se detalla en la Tabla 4.4.

Los datos obtenidos indican que los grupos alquil-sililo permanecen en la zeolita después del tratamiento de sililación, ya que la relación N / C observada en la muestra Ti-Beta-S1A (12.0) es mayor que la esperada en el caso de que sólo estuviera presente la amina ocluida (Tabla 4.4). En el caso de la muestra Ti-Beta-A donde el agente sililante no ha estado presente durante el tratamiento post-síntesis, la cantidad de amina incorporada en el catalizador final (calculada a partir del contenido de N del sólido) es mucho mayor que la encontrada en la muestra donde la sililación a tenido lugar. Esto es un indicio de que los grupos sililo del tipo $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ y la amina alifática compiten por su incorporación en la superficie accesible del material zeolítico.

Tabla 4.4. Composición química de los catalizadores Ti-Beta(OH) sililados.

Muestra	C Total (%)	N (%)	C / N	N / Ti	x	mol $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ / 100 g de zeolita ^a
Ti-Beta-S1A	6.40	0.62	12.0	0.44	3	0.13
Ti-Beta-S1	2.51	0		0	2	0.10
Ti-Beta-A	6.50	1.23	6.2	0.88	-	0

a- Calculado a partir de contenidos de N y C asumiendo que la tri-etil-amina permanece intacta después del proceso de sililación.-

Los patrones de difracción de las muestras (Figura 4.17) indican que la estructura cristalina de la zeolita Beta se mantiene después del proceso de sililación. Asimismo, en la Figura 4.18, se muestran los espectros UV-Visible (reflectancia difusa) de los catalizadores Ti-Beta sililada y no sililada. Puede observarse que ambas muestras poseen un espectro muy similar, con una banda intensa centrada aproximadamente a 225 nm asignada a átomos de Ti coordinados tetraédricamente. Además, se observa también un hombro a aproximadamente 270 nm, señal atribuida a especies de Ti hexa-coordinadas probablemente en posiciones extrarred debido al alto contenido de Ti de la zeolita Beta en cuestión (7.7% de TiO_2). La banda centrada a 320-330 nm correspondiente a anatasa (TiO_2) es prácticamente imperceptible en los espectros reseñados (Figura 4.18), por lo que podemos decir que no ha sido detectada la presencia de estas especies en los sólidos. La similitud de los espectros de UV-Visible de los catalizadores antes y después de la sililación indican que la distribución de especies de Ti en el material permanece prácticamente inalterable después de la sililación post-síntesis.

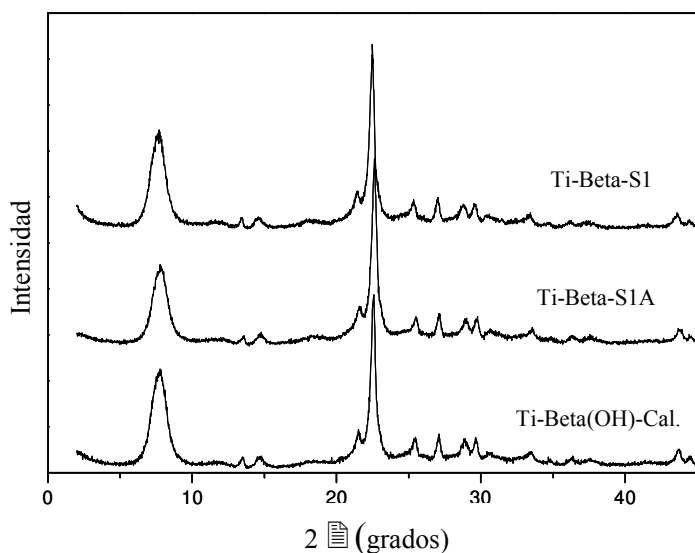


Figura 4.17. Diffractogramas de rayos X de muestras de Ti-Beta(OH)[7.7] calcinada, Ti-Beta-S1A y Ti-Beta-S1.

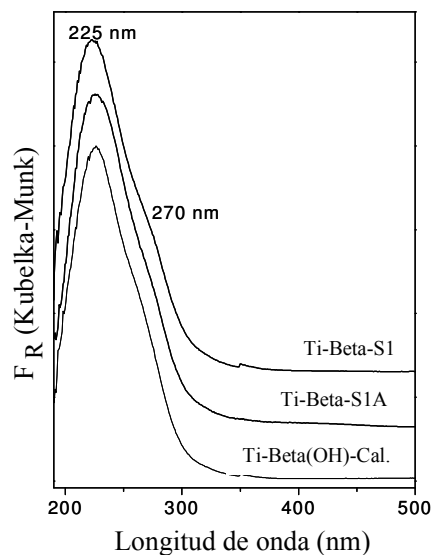


Figura 4.18. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-Beta(OH)[7.7] calcinada, Ti-Beta-S1A y Ti-Beta-S1.

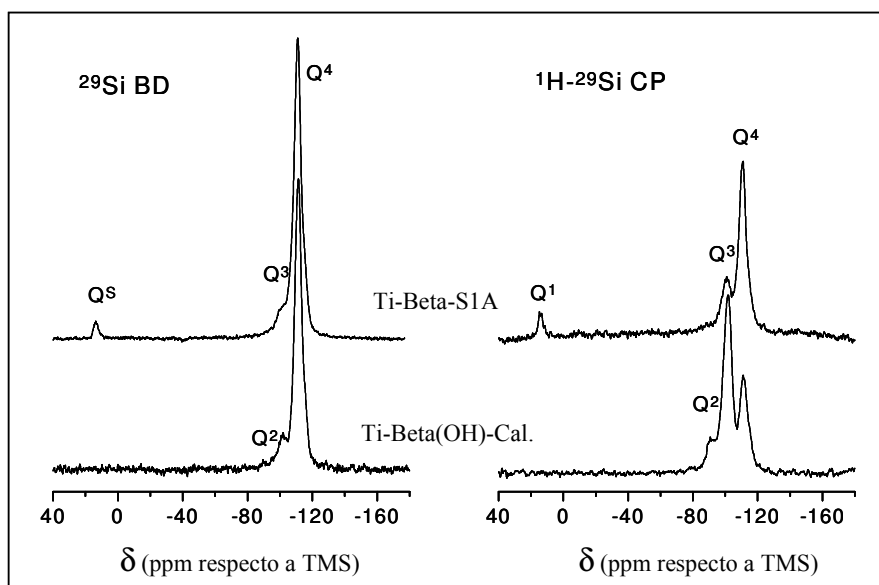


Figura 4.19. Espectros de ^{29}Si -MAS RMN de muestras de Ti-Beta(OH) calcinada y Ti-Beta-S1A (sililada).

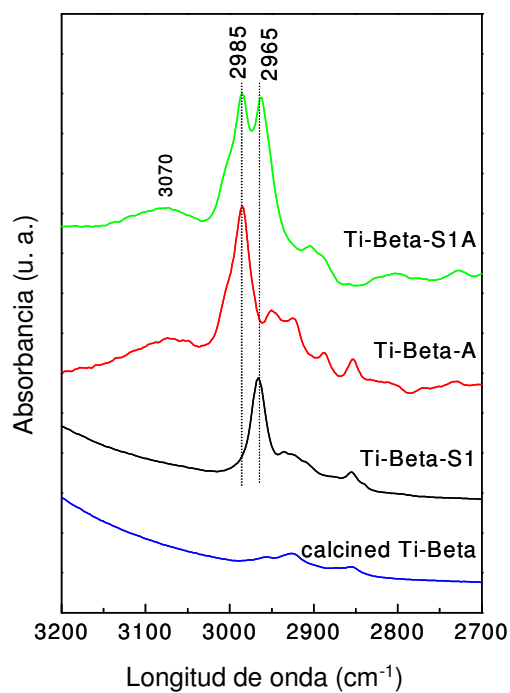


Figura 4.20. Espectros de IR de muestras de Ti-Beta(OH) calcinada, y Ti-Beta(OH) tratadas con distintos procesos de sililación .

En la Figura 4.19, el espectro de ^{29}Si -MAS RMN de la muestra Ti-Beta no sililada exhibe 3 bandas de resonancia: una a -110 ppm asignada a átomos de

Si en grupos del tipo Si-(OSi)₄ denominada genéricamente Q⁴, otra a -100 ppm atribuida a Si en sitios del tipo Si(OSi)₃(OH) denominada Q³, y finalmente un hombro a -90 ppm que se relaciona a especies de Si del tipo Q², Si(OSi)₂(OH)₂. Después del proceso de sililación post-síntesis, una nueva señal aparece a -14 ppm atribuida a átomos de Si del grupo Si(CH₃)₂, acompañada de una disminución en la intensidad de las bandas Q² y Q³ (Figura 4.19).

Información adicional que asegura la presencia de grupos sililo anclados en la superficie accesible de la zeolita Ti-Beta se obtuvo mediante medidas de espectroscopía infrarroja en la región donde aparecen las vibraciones características de los enlaces C-H (*“stretching mode”*) de las distintas zeolitas Ti-Beta estudiadas en esta sección. En la Figura 4.20, puede observarse que las muestras Ti-Beta-S1A y Ti-Beta-S1 presentan una banda en el espectro de IR a 2965 cm⁻¹, la cual se asigna a grupos CH₃ anclados a unidos a átomos de Si (grupos sililo) [52]. Además, el catalizador Ti-Beta-S1A muestra otra banda de IR a 2985 cm⁻¹, la cual se asigna a moléculas de tri-etil-amina localizada en los poros de la zeolita, como se deduce de la presencia de los mismos grupos en la muestra Ti-Beta-A. Esa misma banda no aparece en la muestra Ti-Beta-S1, ya que en este último caso no hubo introducción de amina durante el proceso de sililación.

En resumen, de los datos obtenidos mediante análisis químico, ²⁹Si-MAS RMN, UV-Visible (reflectancia difusa) y espectroscopía IR, se concluye que el proceso de sililación post-síntesis sobre muestras de Ti-Beta(OH) fue satisfactorio, resultando en zeolitas Ti-Beta de alto contenido en Ti que poseen grupos alquil-sililo anclados a la estructura zeolítica a través de puentes Si-O-Si.

La actividad catalítica de las nuevas muestras de Ti-Beta(OH) sililadas se evaluó en la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ acuoso como oxidante en condiciones de reacción estándar (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.1, pág. nº 101), comparando siempre con la zeolita Ti-Beta(OH)[7.7] sin sililar. Los resultados obtenidos se encuentran detallados en las Figuras 4.21 y 4.22.

En este sentido, se puede observar que la hidrofobicidad del catalizador Ti-Beta aumenta de manera sustancial después de la sililación, tal y como se refleja en los excelentes niveles de selectividad al epóxido alcanzadas con las muestras Ti-Beta sililadas (Figura 4.21). Así, trabajando a conversiones de H_2O_2 muy elevadas ($> 80\%$) pueden conseguirse selectividades al epóxido superiores al 95%, cuando se utiliza Ti-Beta-S1A como catalizador.

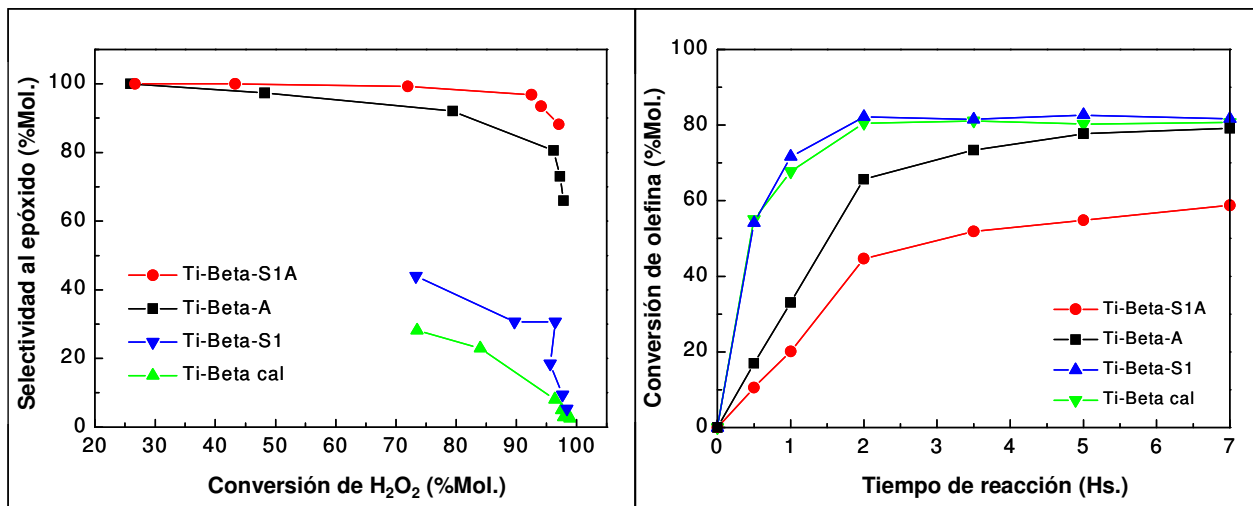


Figura 4.21. Selectividad a epóxido vs. conversión de oxidante en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) sililadas a 50 °C por 7 hs.

Figura 4.22. Conversión de olefina en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) sililadas Ti a 50 °C por 7 horas.

También es importante destacar que, al someter las muestras al proceso de sililación post-síntesis, se observa un descenso en la conversión de olefina, siendo este descenso mayor con la muestra Ti-Beta-S1A, y mucho menos marcado con Ti-Beta-S1 y Ti-Beta-A. En este último caso, la adsorción de la amina causa una disminución en la actividad catalítica (Figura 4.22) debido a que las moléculas de amina estarían probablemente localizadas en la esfera de coordinación del Ti incrementando su densidad electrónica, y en consecuencia, reduciendo la habilidad de los sitios activos de Ti para coordinar las moléculas de H_2O_2 , paso fundamental para la formación del intermedio de reacción durante el proceso de epoxidación [41].

Además, este hecho está soportado por el aumento en la selectividad al epóxido conseguida con la muestra de Ti-Beta cuyo post-tratamiento involucra sólo la tri-etil-amina (Ti-Beta-A), lo cual se observa claramente en la Figura 4.22. La adsorción de la amina que bloquea los sitios ácidos de Lewis de Ti en la red zeolítica, no sólo impide la coordinación del agente oxidante y el normal desarrollo del proceso reactivo, sino también la rápida apertura del anillo oxirano formado, por lo que la selectividad al epóxido se ve ampliamente favorecida.

Estos resultados sólo pueden explicarse considerando las diferentes propiedades de adsorción del catalizador respecto de la olefina y el epóxido. De hecho, se podría esperar que la adsorción de la molécula del epóxido (más polar) se reduzca sustancialmente a medida que la hidrofobicidad de la superficie catalítica aumenta. Así, la apertura del anillo oxirano disminuye considerablemente, aún en presencia de agua en el medio, arrojando como resultado los excelentes rendimientos a epóxido observados cuando el catalizador utilizado es Ti-Beta-S1A (Figura 4.21), mucho mayores que los encontrados con su análogo no sililado Ti-Beta calcinada.

Uno de los problemas observados en la obtención de catalizadores de epoxidación del tipo Ti-Beta sililados con elevada actividad catalítica radica en que su alta hidrofobicidad puede dificultar la aproximación del agente oxidante inorgánico (H_2O_2) a los sitios activos de Ti, y como consecuencia de ello, se produce la descomposición del oxidante en proporciones similares a las observadas con los catalizadores Ti-Beta(OH) no sililados. Sin embargo, este problema puede salvarse mediante adición lenta del agente oxidante en el medio. Cuando la reacción de epoxidación del 1-hexeno con el material Ti-Beta-S1A se realiza en estas condiciones, se obtienen altas eficiencias al hidroperóxido con conversión casi completa de la olefina, al mismo tiempo que muy elevadas selectividades al epóxido (> 85%).

En conclusión, se pueden conseguir catalizadores del tipo Ti-Beta activos y selectivos en la epoxidación de olefinas con H_2O_2 acuoso como oxidante mediante la adecuada selección de las condiciones de síntesis del material, realizando la preparación en medio fluoruro para evitar la proliferación de

grupos silanoles libres en la superficie del catalizador, logrando catalizadores activos y altamente hidrófobos.

Otra alternativa es la modificación de las propiedades de adsorción de los materiales Ti-Beta sintetizados en medio básico (OH) a través de procesos de sililación post-síntesis, transformando la superficie hidroxilada en hidrófoba mediante la funcionalización con grupos alquil-sililo.

Cualquiera de los dos caminos conduce a catalizadores con alta eficiencia en la utilización del hidroperóxido inorgánico (selectividades al H_2O_2 superiores al 80%), y fundamentalmente con excelentes rendimientos al epóxido cuando las muestras poseen altos contenidos en Ti (cantidad de TiO_2 superior al 6.3%).

4.3. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS SOBRE MATERIALES MESOPOROSOS CONTENIENDO TITANIO UTILIZANDO HIDROPERÓXIDOS ORGÁNICOS COMO OXIDANTES.

Los catalizadores del tipo Ti-zeolitas (TS-1 y Ti-Beta) [47-49, 53-55] se muestran como catalizadores eficientes en la epoxidación de olefinas en disoluciones acuosas de H_2O_2 , siendo el sitio activo de estos sólidos un ácido de Lewis capaz de coordinar moléculas de hidroperóxido, para transferir posteriormente un átomo de oxígeno al correspondiente sustrato.

Sin embargo, el uso de TS-1 en la epoxidación de terpenos es prácticamente prohibitivo, mientras que en el caso de la zeolita Ti-Beta está restringido a los monoterpenos que no posean demasiadas restricciones difusionales en los poros de la zeolita, es decir, con pocos sustituyentes.

En este sentido, la aparición de nuevos materiales mesoporosos, como por ejemplo el material Ti-MCM-41 [20,56], capaces de incorporar en su estructura ordenada átomos de Ti en coordinación tetraédrica, abrió nuevas posibilidades de aplicación de este tipo de materiales en reacciones de oxidación de moléculas voluminosas.

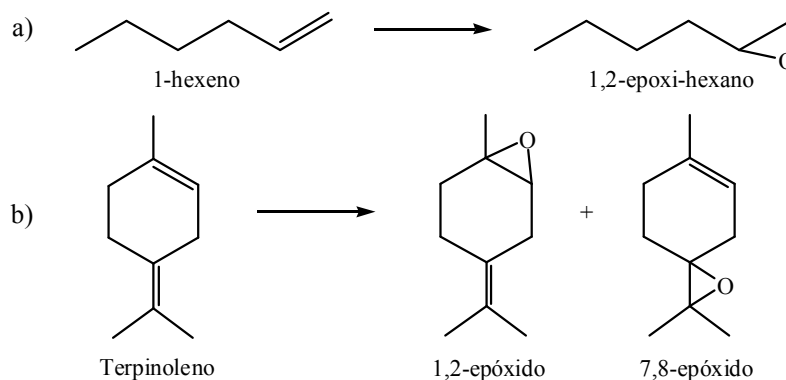
No obstante, la presencia de un nucleófilo como el H_2O en el medio reactivo puede limitar fuertemente la posibilidad de uso de estos materiales mesoporosos con Ti en su composición, llegando hasta la desactivación total de los mismos. Si a esto se añade el hecho de que, una vez formado el

epóxido deseado, la acidez propia del sólido puede catalizar en presencia de H_2O otras reacciones de apertura de epóxido, se comprenderá la importancia de las interacciones catalizador - H_2O en el sistema reactivo.

Tabla 4.5. Epoxidación de 1-hexeno y terpinoleno con H_2O_2 y acetonitrilo como disolvente sobre catalizadores Ti-Beta y Ti-MCM-41^a.

Catalizador	Sustrato	Conversión (%Mol.)	Selectividad (%Mol.)		Eficiencia de H_2O_2 (%Mol.)
			Epóxido	Otros	
Ti-Beta (2% de TiO_2)	1-hexeno	78.7	98.1	1.9	100.0
	Terpinoleno	26.0	72.4 ^b	27.6	68.6
Ti-MCM-41 (2% de TiO_2)	1-hexeno	53.5	88.4	15.6	78.1
	Terpinoleno	12.3	64.7 ^b	35.3	32.6

a- 16.5 mmol de sustrato, 11.8 mmol de acetonitrilo, 4.3 mmol de H_2O_2 , 100 mg de catalizador, a 60 °C por 5 horas.- b- Suma de 1,2- y 7,8-epóxidos (Relación molar 1,2/7,8 = 1/4).-



Esquema 4.6. Epoxidación de olefinas catalizada por materiales conteniendo Ti: a) 1-hexeno, b) terpinoleno.

Así, hemos comprobado que la actividad intrínseca de materiales mesoporosos conteniendo Ti es menor que la observada para Ti-Beta-(OH⁻) con idéntico contenido en Ti (2% en peso de TiO_2), para la epoxidación de olefinas pequeñas y terpenos. En la Tabla 4.5 puede observarse que, a pesar de no existir problemas difusionales en los canales de la Ti-MCM-41, el catalizador mesoporoso es menos activo que la zeolita Ti-Beta en la epoxidación de 1-hexeno, y también de terpinoleno, en presencia de H_2O_2

(Esquema 4.6). Además, la eficiencia del H_2O_2 en la epoxidación del terpinoleno es mucho menor con el material mesoporoso Ti-MCM-41 (32.6%) que con la zeolita Ti-Beta (68.6%), siendo las selectividades al éxido obtenidas con el primero un 8% inferiores a las alcanzadas con Ti-Beta (Tabla 4.5).

Las bajas actividades catalíticas encontradas para Ti-MCM-41 (y también para Ti-MCM-48) cuando el oxidante es H_2O_2 radica en la alta hidrofilia de su superficie, siendo este parámetro incluso más importante que el entorno de las especies activas de Ti.

Sin embargo, se ha observado para estos materiales mesoporosos alta conversión de olefinas (> 98%) y excelentes selectividades al éxido ($\approx 100\%$) cuando en lugar de H_2O_2 se utilizan hidroperóxidos orgánicos [57], estando la actividad catalítica determinada por las propiedades de adsorción del material, es decir, por la relación hidrofobia/hidrofilia de la superficie del catalizador.

De este modo, una de las estrategias a desarrollar será el estudio de catalizadores mesoporosos del tipo Ti-MCM-41 para su uso en reacciones de epoxidación utilizando hidroperóxidos orgánicos como oxidantes. En este sentido, además de la disminución del H_2O presente en el medio de reacción, será fundamental la modificación de las propiedades de adsorción (modificación de la polaridad) de los sólidos mediante procesos de sililación post-síntesis de los mismos [58,59]. De esta manera, pretendemos obtener catalizadores más hidrófobos y por consiguiente más activos y selectivos. La caracterización de estos catalizadores, el estudio de las variables que influyen en la desactivación de los mismos, y su aplicación en reacciones de epoxidación de alto interés industrial serán tratados a continuación.

4.3.1. Caracterización de los materiales Ti-MCM-41-Sil. y comparación con el catalizador original.

Se ha realizado una exhaustiva caracterización de las muestras de Ti-MCM-41 empleadas en este trabajo.

En la Tabla 4.6 se detallan las propiedades físicas y texturales de los materiales mesoporosos, observándose que la superficie específica y la distribución de volumen de poro se ven sólo ligeramente modificadas tras el proceso de sililación en la muestra Ti-MCM-41-Sililada.

Tabla 4.6. Propiedades físicas y texturales de materiales mesoporosos Ti-MCM-41.

Catalizador	% TiO ₂	% Sililación ^a	Área Sup. ^b (m ² /g)	Diám. de Poro ^c (Å)
Ti-MCM-41	2.1	-	1100	38
Ti-MCM-41-Sil.	2.1	11.1	950	35

a- Como % en peso de Carbono en la muestra.- b- Medida por el método B.E.T. (Adsorción de N₂).- c- Datos obtenidos mediante adsorción de Argón por resolución de la ec. de Horvath-Karvazoe.-

Los diagramas de difracción de rayos X (Figura 4.23) indican que la estructura mesoporosa de la Ti-MCM-41 no se modifica después del proceso de sililación, conservando su ordenamiento a largo alcance como se deduce de la presencia de los picos de difracción correspondientes a los planos (001), (110) y (002) en los difractogramas de las muestras antes y después de la sililación.

Paralelamente, las medidas de espectroscopía UV-Visible por reflectancia difusa (Figura 4.24) indican que el entorno del Ti no se ve afectado por el proceso de sililación, apareciendo una única banda estrecha alrededor de 225 nm en las muestras de Ti-MCM-41, la cual se relaciona con Ti en posiciones tetraédricas en la red, tanto antes como después del mencionado proceso.

El espectro de ²⁹Si-MAS-RMN característico de la muestra de Ti-MCM-41 (Figura 4.25), que presenta dos bandas a -100 y -110 ppm, asignadas a entornos del Si correspondientes a (SiO)₃-Si-OH (silanol, Q³) y (SiO)₄-Si (Q⁴), respectivamente, se ve fuertemente modificado tras el proceso de sililación; siendo significativa la aparición de una nueva banda a 14 ppm, asignada a grupos (SiO)-Si-C(CH₃)₃ y la disminución de la intensidad de la banda asignada a silanoles libres (-100 ppm). Estos hechos indican, sin lugar a dudas, que la

sililación se ha realizado sobre los silanoles libres localizados en la superficie de los poros de la Ti-MCM-41.

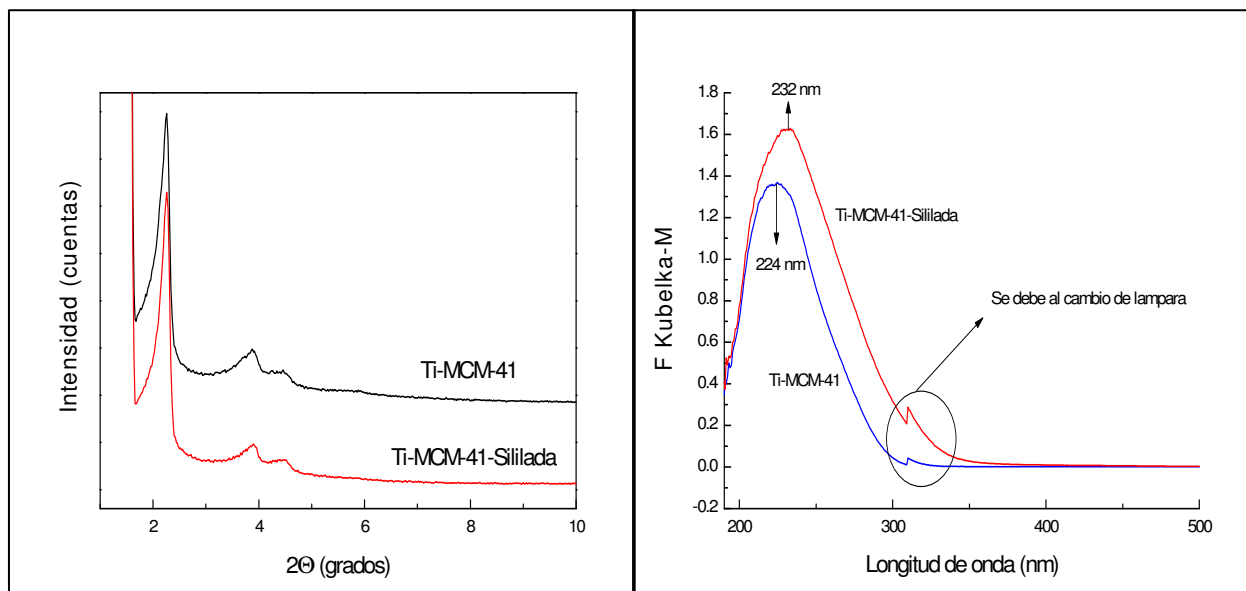


Figura 4.23. Diagrama de Rayos X de Ti-MCM-41 y Ti-MCM-41-Sil.

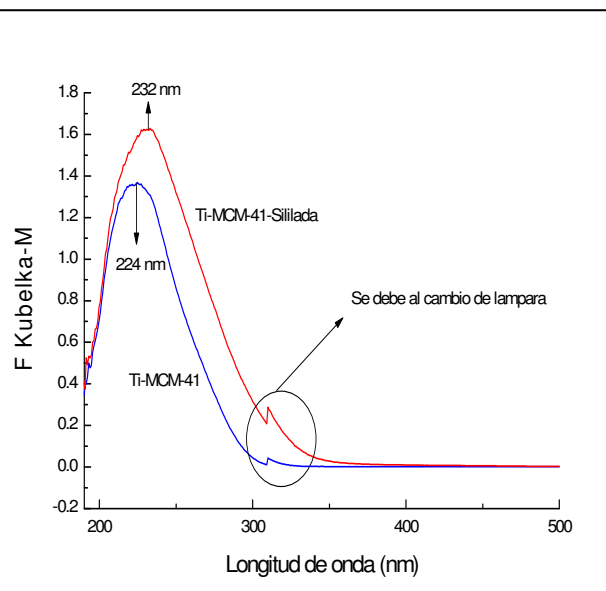


Figura 4.24. Espectros UV-Visible de Ti-MCM-41 y Ti-MCM-41-Sil.

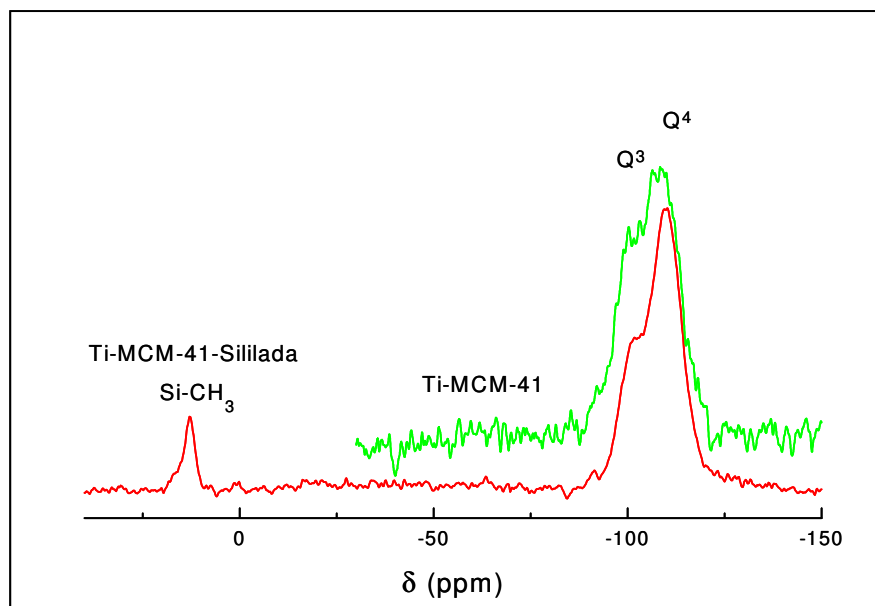
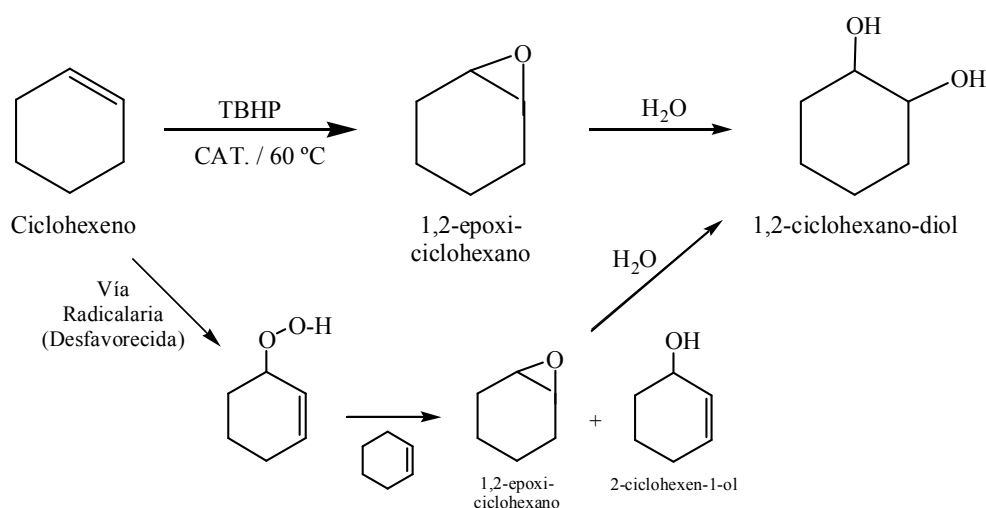


Figura 4.25. Espectros de ^{29}Si -MAS-RMN de Ti-MCM-41 y Ti-MCM-41-Sil.

4.3.2. Actividad Catalítica de los materiales Ti-MCM-41. Efecto del grado de Sililación.

La epoxidación de ciclohexeno con hidroperóxido de *t*-butilo (TBHP) sin utilizar disolvente se empleó como sistema modelo para la optimización de materiales mesoporosos conteniendo Ti (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.1, pág. nº 103). El esquema de reacción se encuentra detallado a continuación (Esquema 4.7), siendo el producto principal el 1,2-epoxi-ciclohexano. Dependiendo del grado de acidez Lewis y de la cantidad de agua en el sistema pueden aparecer cantidades apreciables del correspondiente diol o glicol, así como otros productos secundarios (Esquema 4.7).



Esquema 4.7. Epoxidación de ciclohexeno con Ti-MCM-41 y TBHP.

A través del control del procedimiento de sililación se prepararon muestras de Ti-MCM-41 sililadas con distintos contenidos de orgánico en el sólido, esto es, distintos niveles de recubrimiento de la superficie catalítica [57,60]. En estos casos, se observa un aumento en la hidrofobicidad del material con el aumento en el contenido de orgánicos (% de C en la muestra medido por análisis elemental) [57]. Los resultados obtenidos en la Figura 4.26 indican claramente que la actividad catalítica de los catalizadores Ti-MCM-41-Sil. en la epoxidación de ciclohexeno aumenta a medida que se incrementa el nivel de sililación del material, o lo que es lo mismo, a medida que aumentan las propiedades

hidrófobas del catalizador. De esta manera, se inhibe la formación de subproductos provenientes de la apertura del epóxido, como el glicol, prácticamente despreciable a altos niveles de sililación (selectividades al epóxido cercanas al 100%). La misma tendencia se observa con la eficiencia al TBHP utilizado como oxidante (Figura 4.26).

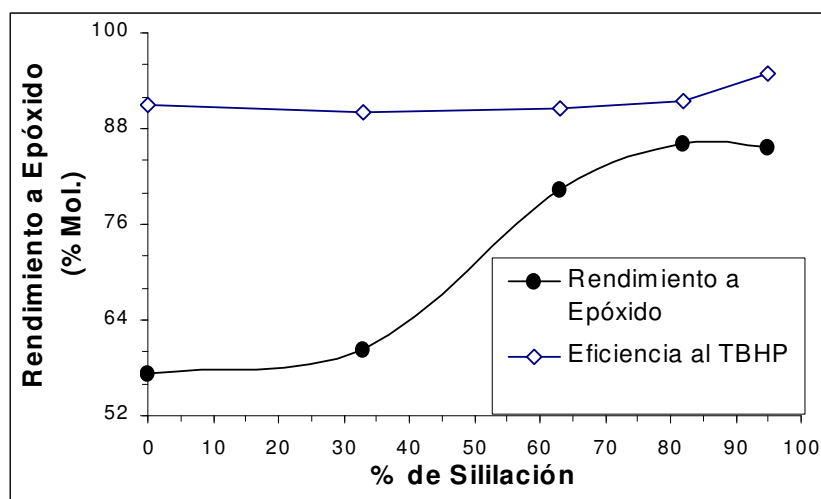


Figura 4.26. Efecto del grado de sililación (nivel de recubrimiento de la superficie)^a en el rendimiento a epóxido y la eficiencia del TBHP en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP sobre Ti-MCM-41, a 60 °C durante 0.5 horas.

a- Según el % de C en los sólidos determinados por análisis elemental, y en función del tamaño del grupo tri-metil-sililo (47.6 Å).

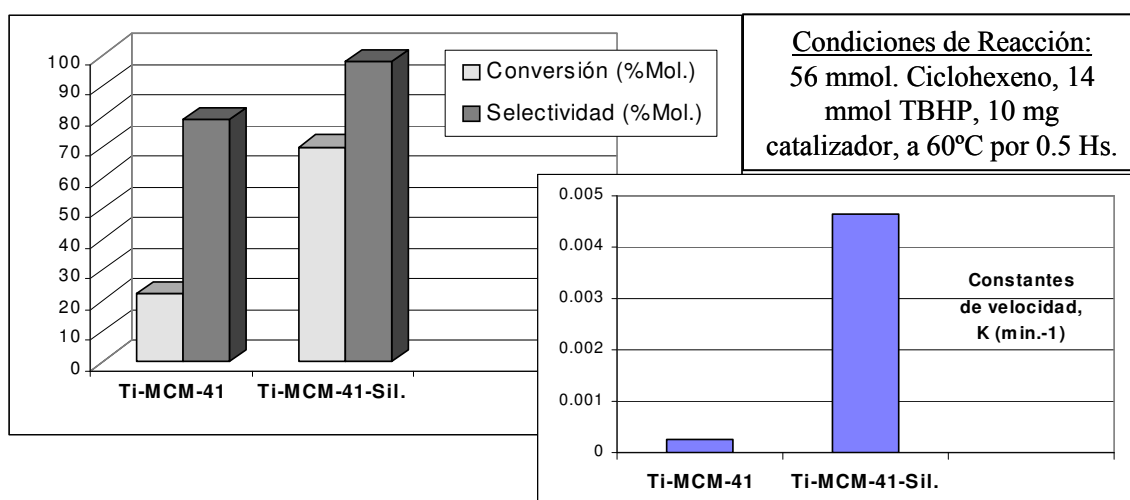


Figura 4.27. Epoxidación de ciclohexeno con TBHP como oxidante. Comparación entre Ti-MCM-41 y Ti-MCM-41-Sililada (Catalizador optimizado).

De esta manera, el ajuste de las variables de síntesis y de las que gobiernan el proceso de sililación post-síntesis, permiten obtener catalizadores del tipo Ti-MCM-41-Sil. altamente activos y selectivos en reacciones de epoxidación con hidroperóxidos orgánicos como oxidantes, cuyas actividades catalíticas para la epoxidación del ciclohexeno son 40 veces mayores que las observadas con el catalizador Ti-MCM-41 sin sililar (Figura 4.27). El estudio de las variables que pueden influir en la desactivación de los catalizadores, y la aplicación de los mismos en reacciones de epoxidación de alto interés industrial serán tratados a continuación.

4.3.3. Estudio de la desactivación del catalizador Ti-MCM-41-Sil. en condiciones de reacción.

Con el fin de estudiar la desactivación del catalizador Ti-MCM-41-Sil. en condiciones de reacción, se utilizó el sistema modelo de epoxidación de ciclohexeno ya mencionado. Cuando el catalizador se somete a varios ciclos de reacción sucesivos, comienza a observarse una pequeña disminución en la actividad catalítica (Figura 4.28), que aunque pequeña en estos casos (< 10% después del sexto ciclo de reacción a las 5 horas) puede transformarse en un serio problema con tiempos prolongados de exposición del catalizador, como ocurre en procesos de epoxidación a nivel industrial.

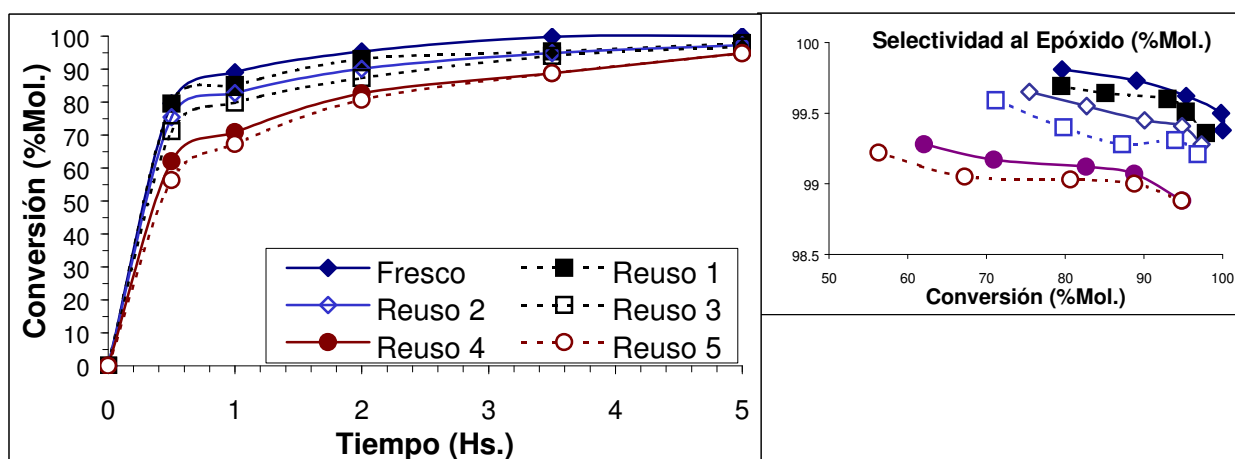


Figura 4.28. Ciclos de reacción sucesivos en la epoxidación de ciclohexeno sobre Ti-MCM-41-Sil. a 60 °C durante 5 horas.

En este sentido, H_2O y el subproducto derivado de la apertura del anillo oxirano por ataque nucleofílico del H_2O (Diol o glicol, Esquema 4.7), son los reactivos con más probabilidad de conducir a la pérdida progresiva de actividad catalítica observada. A éstos se añaden cationes alcalinos, como por ejemplo el Na^+ , que pueden estar presentes en pequeñas cantidades como remanentes del proceso de preparación del material mesoporoso. El estudio de la influencia de estos tres agentes desactivantes sobre el catalizador mesoporoso conteniendo Ti se realizó introduciendo los mismos en la alimentación al comienzo de la reacción de epoxidación. El catión Na^+ se incorporó al medio como acetato de sodio, mientras que el 1,2-ciclohexanodiol se utilizó para evaluar el efecto del glicol.

En el estudio de la influencia del agua, todos los reactivos se secaron sobre tamices moleculares 4\AA , determinándose el contenido de H_2O de los mismos por espectroscopía de RMN- ^1H . Antes de comenzar la reacción, el catalizador se deshidrató a vacío y $200\text{ }^\circ\text{C}$, y posteriormente los reactivos pre-calentados a la temperatura de reacción ($60\text{ }^\circ\text{C}$) se adicionaron al recipiente donde se encontraba el catalizador. La reacción se llevó a cabo en atmósfera inerte (Ar) para prevenir la presencia de cantidades incontroladas de agua que pudieran alterar los resultados catalíticos.

4.3.3.1. *Influencia del Na sobre la actividad catalítica de Ti-MCM-41-Sil.*

Los cationes alcalinos como el Na^+ pueden estar presentes en muy pequeñas cantidades como restos indeseables de la síntesis del catalizador, así como también formar parte de la alimentación de los reactivos, como impureza de alguno de ellos, particularmente en el caso del oxidante (TBHP).

El contenido de Na en el medio reactivo se varió entre 0 y 5000 ppm, rango mayor al que puede presentarse en un sistema real, y los resultados obtenidos se detallan en las Figuras 4.29 y 4.30. En ellas se evidencia una pequeña desactivación del catalizador a bajas concentraciones de Na en el medio (> 100 ppm), decreciendo la conversión de olefina después de 5 horas de reacción desde 99.9% a 90.0%, mientras que la selectividad al epóxido sufre un leve descenso de 99.0% a 98.0% (Figura 4.30). Así mismo, no se observa una

variación significativa en la velocidad de la reacción (a las 0.5 horas) por la presencia de bajas cantidades de Na en la alimentación (Figura 4.29).

No obstante, cuando las concentraciones de Na en el medio son mayores (500, 1000 y 5000 ppm) se produce un notable descenso en la conversión de olefina después de prolongados tiempos de reacción (Figura 4.30), bajando hasta un 75% a las 5 horas en presencia de 5000 ppm de Na. En este caso, también disminuye la velocidad de la reacción a las 0.5 horas (Figura 4.29), observándose que la actividad catalítica disminuye aproximadamente a la mitad en presencia de 5000 ppm de Na, e indicando que algunos sitios activos de Ti se desactivan en presencia de esos cationes. Sin embargo, la selectividad al epóxido sólo se ve afectada levemente en todo el rango de concentraciones de Na estudiado, siendo en todos los casos superior al 98%.

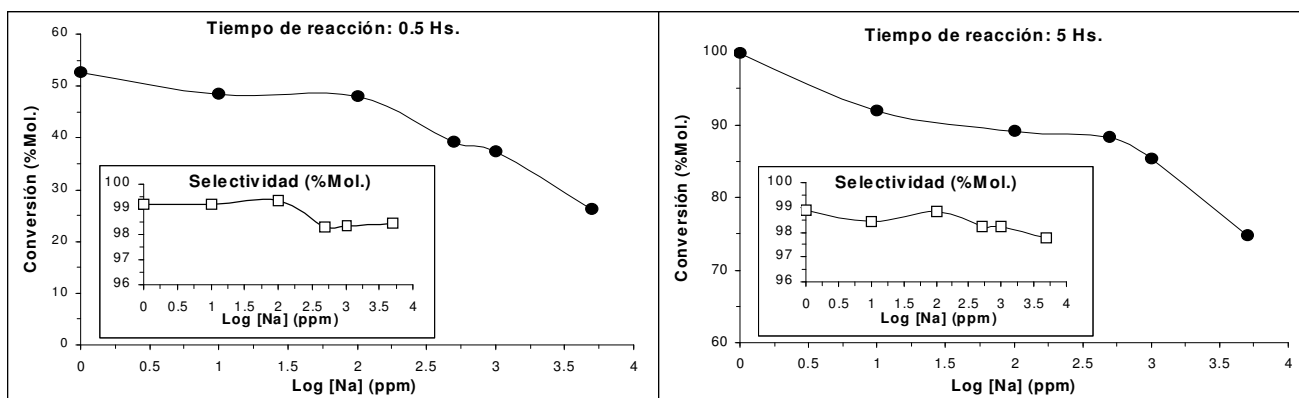


Figura 4.29. Efecto del Na en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 0.5 horas.

Figura 4.30. Efecto del Na en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 5 horas.

4.3.3.2. Influencia del H₂O sobre la actividad catalítica de Ti-MCM-41-Sil.

El contenido de H₂O en la mezcla de reacción se varió entre 0 y 10% en peso, y los resultados se presentan en las Figuras 4.31 y 4.32. De las medidas de actividad catalítica obtenidas se puede deducir que el agua por sí misma tiene un muy pequeño efecto sobre la desactivación del catalizador, siendo necesarias concentraciones de agua superiores al 8% en peso para observar

cambios significativos en la actividad de la Ti-MCM-41-Sil. después de 5 horas de reacción (Figura 4.32). En este caso, la selectividad al epóxido se mantiene prácticamente constante durante el transcurso de la reacción (Figuras 4.31 y 4.32). Además, no se observan cambios pronunciados en la velocidad de la reacción (a las 0.5 horas) con el aumento en el contenido de H₂O en el medio.

Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta la alta hidrofobicidad del material sililado empleado en este estudio, lo que previene la coordinación del agua, presente en el medio, a los sitios activos de Ti del sólido.

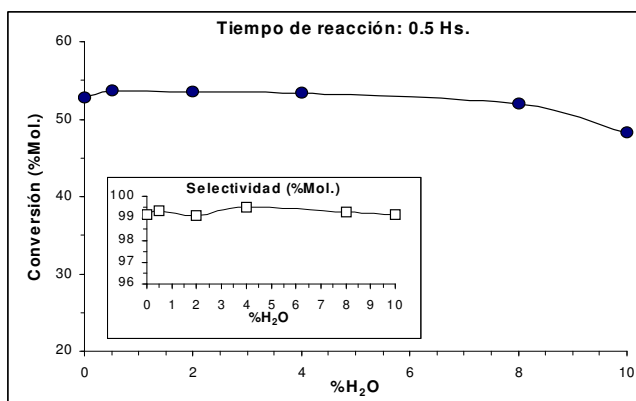


Figura 4.31. Efecto del H₂O en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 0.5 horas.

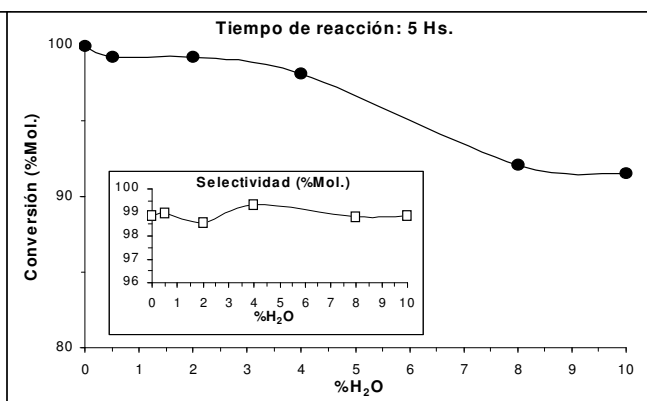


Figura 4.32. Efecto del H₂O en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 5 horas.

4.3.3.3. Influencia del glicol sobre la actividad catalítica de Ti-MCM-41-Sil.

El efecto de la presencia del glicol (1,2-ciclohexanodiol) en el medio de reacción sobre el material mesoporoso sililado se estudió variando su concentración entre 0 y 2.5% en peso. A diferencia de lo observado con los anteriores reactivos, la presencia de glicol en el medio de reacción tiene drásticos y negativos efectos sobre la actividad catalítica de la muestra Ti-MCM-41-Sil. Así, en las Figuras 4.33 y 4.34, puede observarse que concentraciones del 1% en peso del glicol, las cuales pueden darse de manera habitual en epoxidaciones de olefinas comerciales, disminuyen la conversión de ciclohexeno de 99.9 a 87.3% después de 5 horas de reacción. Además, la

velocidad de la reacción (a las 0.5 horas) también se ve afectada, con decrecimientos en actividad de 52.7 a 48.1%, indicando que la adsorción de los glicoles sobre los sitios activos de Ti en el sólido es rápida e irreversible. En este caso, la mayor hidrofobicidad de la superficie catalítica de la Ti-MCM-41-Sil. no previene en la medida de lo esperado el envenenamiento de los centros metálicos del catalizador.

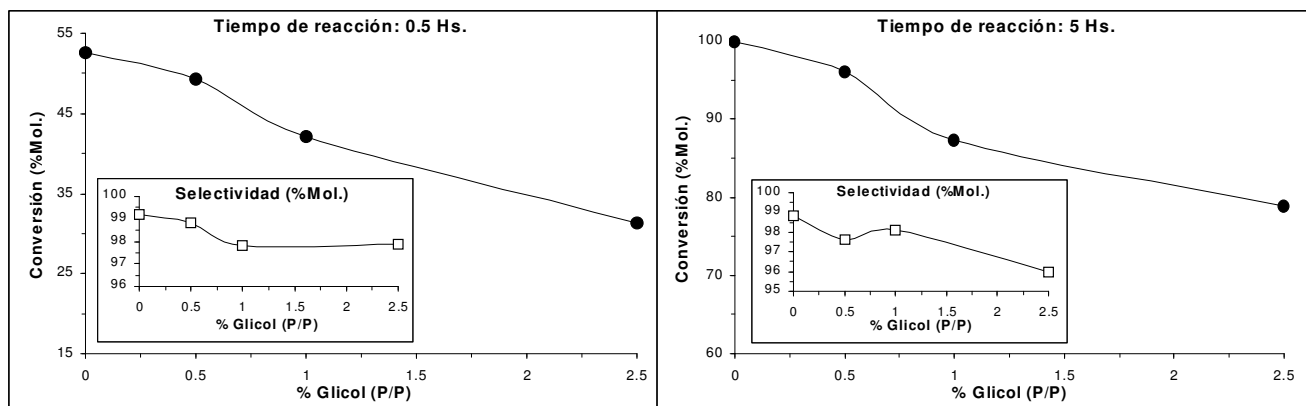


Figura 4.33. Efecto del glicol en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 0.5 horas.

Figura 4.34. Efecto del glicol en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 5 horas.

Resumiendo, podemos concluir que el glicol es el agente desactivante más importante de los que pueden estar presentes en el medio de la reacción, siendo el proceso de siliación post-síntesis uno de los tratamientos a seguir para lograr preservar la actividad catalítica de los materiales Ti-MCM-41-Sil., ya que al impedir que el agua se coordine la centro metálico, indirectamente impedimos el ataque de este nucleófilo al anillo oxirano con la consecuente formación del diol.

Sin embargo, para alcanzar una mayor efectividad con nuestro material mesoporoso conteniendo Ti, incluso en presencia de elevadas concentraciones de glicoles, se puede introducir en el sólido algún sitio metálico capaz de atrapar los dioles formados en el medio de reacción. Para lograrlo se puede incrementar la cantidad de Ti incorporado en el catalizador, con el fin de generar sitios de titanio extras que puedan ser sacrificados y actúen como

trampas para los glicoles, preservando el resto de sitios activos del catalizador para que tenga lugar la reacción de epoxidación.

4.3.3.4. *Influencia del contenido de Ti en las muestras de Ti-MCM-41-Sil. y su resistencia al envenenamiento en presencia de glicol.*

El efecto producido por la incorporación de distintos contenidos de Ti en los catalizadores Ti-MCM-41-Sil. sobre la actividad catalítica para reacciones de epoxidación en presencia de grandes cantidades de glicol en el medio de reacción se realizó en el sistema modelo de epoxidación de ciclohexeno con TBHP. Para ello se utilizaron muestras de Ti-MCM-41-Sil. especialmente preparadas y caracterizadas, con contenidos en Ti del 2, 5 y 10% en peso de TiO_2 , siguiendo la metodología de síntesis antes descrita (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.2.5., pág. 79).

De los patrones de difracción de Rayos X obtenidos para los diferentes catalizadores (Figura 4.35), se puede deducir que los sólidos conservan la estructura de los materiales mesoporosos del tipo MCM-41, incluso con contenidos del 10% de TiO_2 .

Por otro lado, los espectros de UV-Visible de estas muestras (Figura 4.36) muestran que el Ti no está completamente incorporado de manera isomórfica en la estructura mesoporosa cuando el contenido de TiO_2 supera el 2% en peso. Así, la presencia de un hombro a 270 nm en los espectros de las muestras que contienen 5 y 10 % de TiO_2 indica la presencia de especies de Ti extra-reticulares en los sólidos. Además, un corrimiento de la banda centrada alrededor de los 200 nm (relacionada con Ti en coordinación tetraédrica) hacia mayores longitudes de onda (entre 215 y 240 nm), indica que el entorno tetraédrico de los centros de Ti se encuentra suavemente modificado. Notoriamente, ese corrimiento de la banda centrada a bajas longitudes de onda (200 nm) parece ser proporcionalmente menor cuando el hombro a 270 nm aparece. Esto puede significar que la máxima incorporación posible de Ti en el material Ti-MCM-41 sin aparición de especies de Ti en posiciones extra-reticulares estaría alrededor del 2% de TiO_2 .

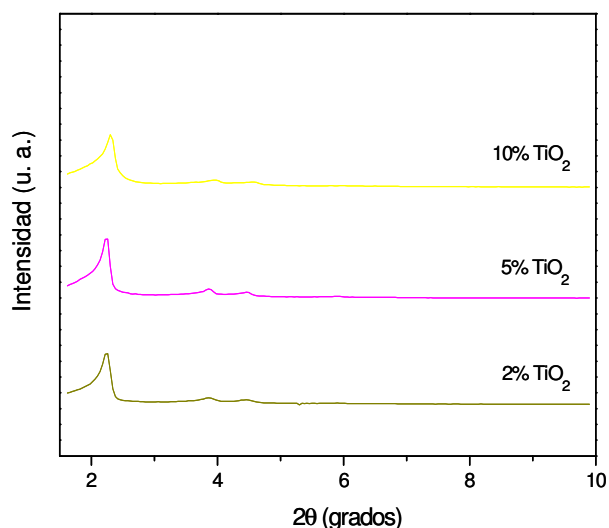


Figura 4.35. Diagrama de Rayos X de Ti-MCM-41-Sil. (2, 5 y 10% de TiO₂).

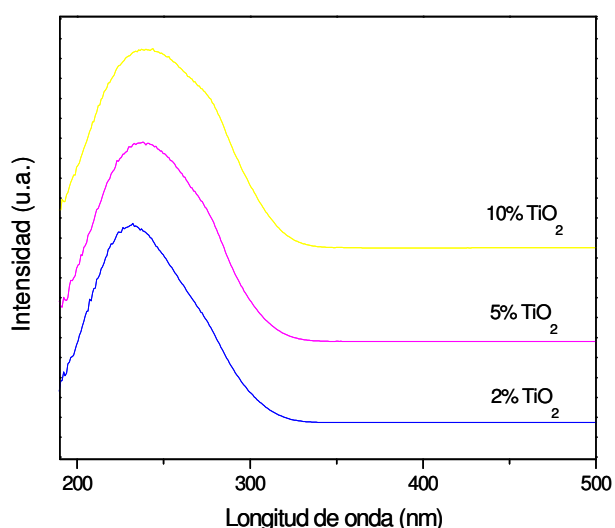


Figura 4.36. Espectros UV-Visible de Ti-MCM-41-Sil. (2, 5 y 10% de TiO₂).

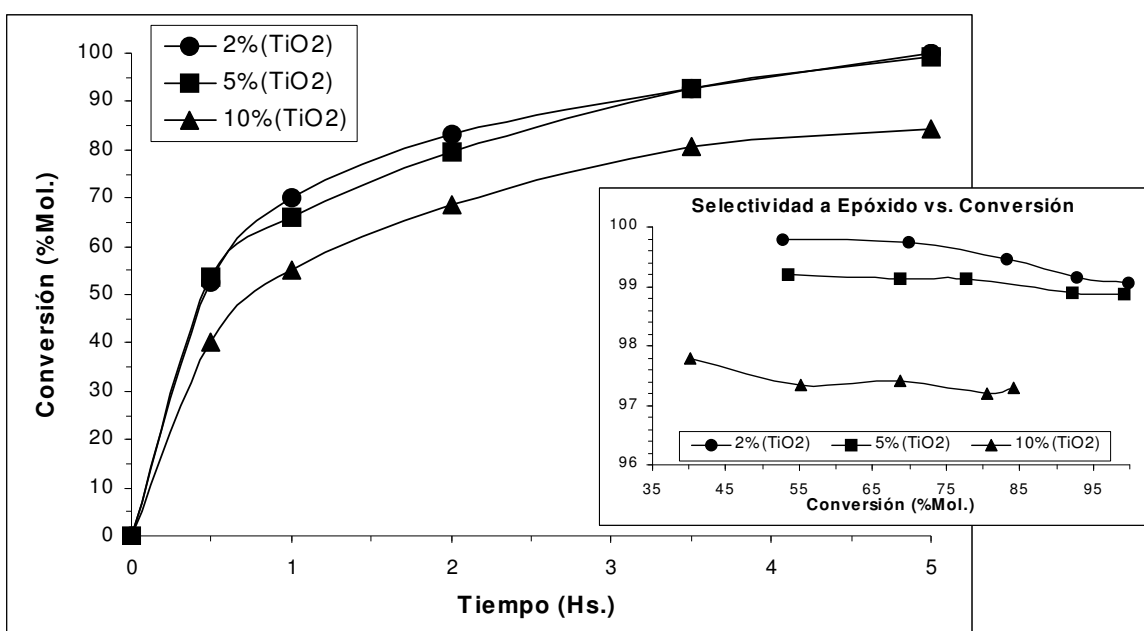


Figura 4.37. Actividad catalítica de Ti-MCM-41-Sil. con diferentes contenidos en Ti (2, 5 y 10% de TiO₂) en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 5 horas.

La actividad catalítica y la selectividad al epóxido de los catalizadores Ti-MCM-41-Sil. del 2, 5 y 10 % de TiO₂ en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP se muestran en la Figura 4.37. Puede observarse que las muestras conteniendo 2 y 5% del óxido metálico presentan actividades catalíticas

similares, mientras que con la muestra que posee un 10% de TiO_2 , se observa una disminución no sólo en la conversión sino fundamentalmente en la selectividad al epóxido.

Las actividades catalíticas antes detalladas son consistentes con las observaciones realizadas al discutir los espectros de UV-Visible de las muestras. En este sentido, al aumentar el contenido de Ti comienzan a aparecer especies de Ti extrarred, que sino están demasiado polimerizadas (muestra del 5% en TiO_2), no ejercen demasiada influencia en la actividad catalítica del sólido. Sin embargo, un incremento mayor en la cantidad de esas especies poliméricas resulta en una marcada reducción en conversión y selectividad, debido a la formación de glicoles producidos por la apertura del anillo oxirano por reacción con los sitios ácidos Lewis generados por la presencia de numerosas especies de Ti extrarred.

Con todo esto, si buscáramos un catalizador activo y selectivo en la epoxidación de olefinas, y con sitios activos extras no necesarios para la reacción de oxidación pero suficientes para atrapar las moléculas de glicol responsables de la desactivación de los catalizadores, todo esto sin influir en el comportamiento del material, el mejor candidato es el catalizador Ti-MCM-41-Sil. (5% de TiO_2).

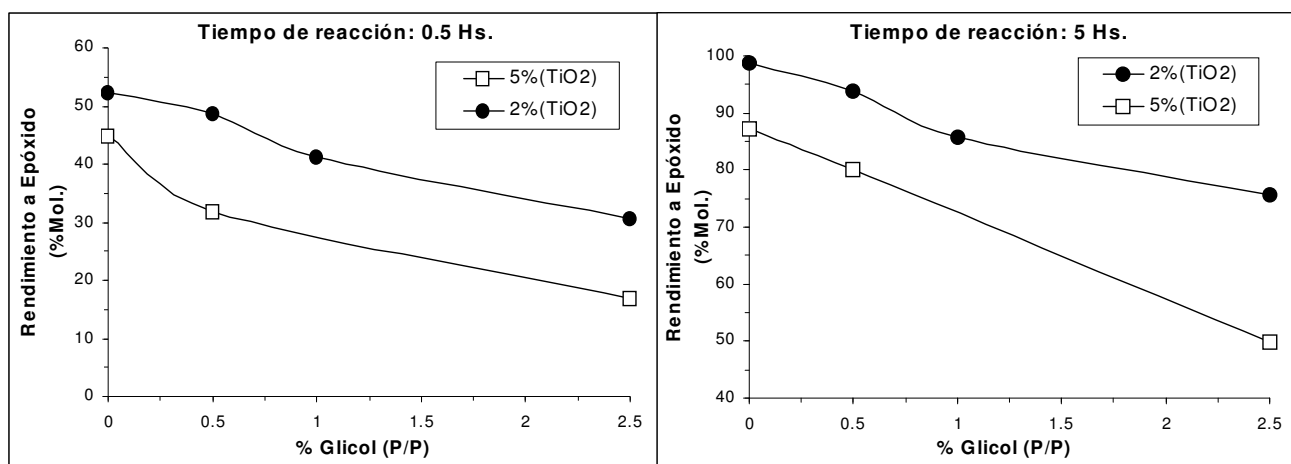


Figura 4.38. Efecto del glicol sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C por 0.5 horas.

Figura 4.39. Efecto del glicol sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C por 5 horas.

En las Figuras 4.38 y 4.39 pueden observarse los resultados comparativos obtenidos con las muestras de Ti-MCM-41-Sil. del 2 y 5% de TiO_2 en la epoxidación del ciclohexeno con TBHP como oxidante en presencia de cantidades variables de glicol y a diferentes tiempos de reacción (0.5 y 5 horas). La misma desactivación del catalizador tiene lugar con ambos catalizadores cuando el contenido de glicol en el medio reactivo aumenta, siendo menor la conversión con la muestra.

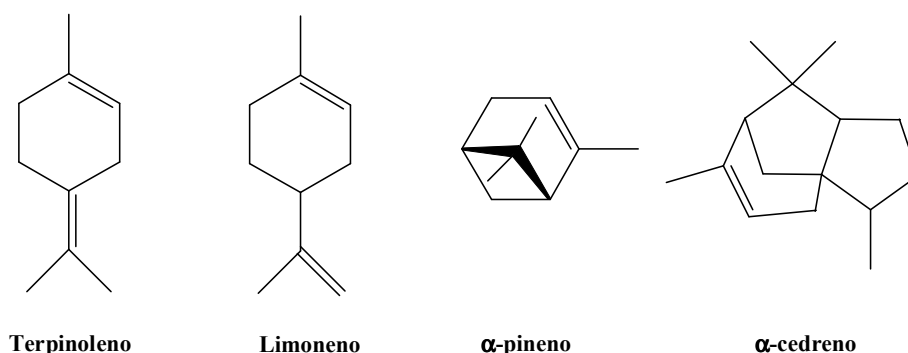
En este caso, debe tenerse en cuenta que la relación en peso de glicol (calculada en función del rendimiento al mismo obtenido) con el contenido de Ti en el catalizador (para la muestra del 5% de TiO_2) es aproximadamente 1.7. Este valor es probablemente algo elevado para lograr atrapar las moléculas de glicol sin influir en la actividad catalítica del sólido mesoporoso. En este sentido, la utilización del catalizador conjuntamente con material diluyente puramente sílice y con gran área superficial, que fuera inerte en la reacción de epoxidación, permitiría el uso industrial de nuestro catalizador, aún en la presencia de grandes cantidades de glicol en el medio [60,61].

4.3.4. Epoxidación de terpenos con el material mesoporoso Ti-MCM-41 utilizando hidroperóxidos orgánicos como oxidantes.

Según los resultados obtenidos en la reacción de epoxidación del ciclohexeno, el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / TBHP permite obtener altas conversiones con excelente selectividad al epóxido (> 99%) y su aplicación puede extenderse a otros reactivos olefínicos, siempre y cuando se trabaje con hidroperóxidos orgánicos como agentes oxidantes. De esta manera, decidimos utilizar el material mesoporoso Ti-MCM-41-Sil. en la epoxidación selectiva de diferentes estructuras terpénicas, las cuales se encuentran detalladas en el Esquema 4.8.

Las reacciones se llevaron a cabo de manera similar a las especificadas para el ciclohexeno, utilizando una relación molar hidroperóxido orgánico (10 mmol) / terpeno (8.5 mmol) de 1.2 / 1, con un 10-12% en peso de catalizador (0.15 g) respecto al sustrato, a 70 °C durante 5-8 horas (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.1.3, pág. nº 103).

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos en la epoxidación catalítica de los terpenos antes mencionados (terpinoleno, limoneno, α -pineno, y α -cedreno) con Ti-MCM-41 y TBHP como oxidante. El catalizador se muestra activo y selectivo en todos los casos, evidenciando su capacidad de epoxidación en un amplio espectro, incluso con sustratos terpénicos voluminosos como el α -cedreno.

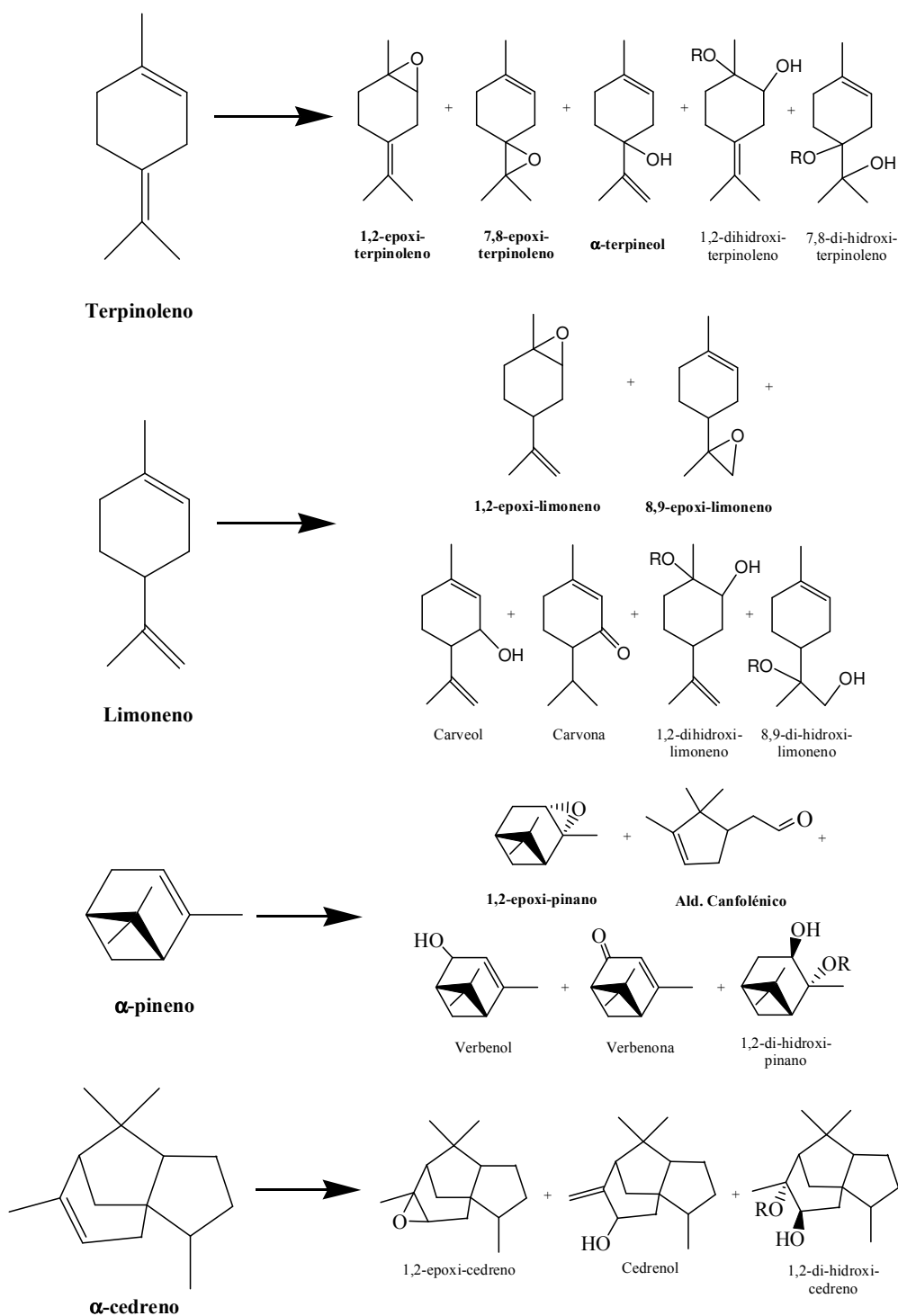


Esquema 4.8. Sustratos terpénicos seleccionados para su epoxidación selectiva.

Tabla 4.7. Epoxidación selectiva de terpenos sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO_2) con TBHP como oxidante (Condiciones de reacción: 8.5 mmol. de terpeno, 10 mmol de oxidante, 0.15 g de catalizador, a 70 °C durante 5 horas).

Sustrato	1.4.1.2.1 Catalizador	Conversión (%Mol.)		Selectividad (%Mol.)		
		Sustrato	TBHP	TBHP	Epóxido ^a	Otros
Terpinoleno	Ti-MCM-41	43	54	66	35	65
	Ti-MCM-41-Sil.	71	76	60	44	56
	Ti-MCM-41-Sil. (Opt.) ^b	88	96	59	48	52
Limoneno	Ti-MCM-41	56	96	39	76	24
	Ti-MCM-41-Sil.	85	95	67	73	27
	Ti-MCM-41-Sil. (Opt.) ^b	93	96	67	73	27
α -pineno	Ti-MCM-41	10	35	30	8	92
	Ti-MCM-41-Sil.	48	67	51	52	48
	Ti-MCM-41-Sil. (Opt.) ^b	85	90	98	78	22
α -cedreno	Ti-MCM-41	22	44	41	60	40
	Ti-MCM-41-Sil.	52	74	59	80	20
	Ti-MCM-41-Sil. (Opt.) ^b	75	81	69	86	14

a- Suma de epóxidos cíclicos y exo-cíclicos en los casos de limoneno y terpinoleno.- b- Ti-MCM-41-Sil. (Optimizada).-



Esquema 4.9. Principales productos de reacción en la epoxidación de terpenos con Ti-MCM-41 y TBHP (con R = H, 1,2-dioles vecinales; con R = Alquilo, 1,2-hidroxi-éteres).

Estas reacciones de epoxidación son mucho más exigentes, comparadas con la epoxidación de ciclohexeno, puesto que los respectivos óxidos de terpeno formados son bastante lábiles en las condiciones de reacción, siendo

la apertura de su anillo oxirano mucho más rápida comparada con la del correspondiente 1,2-epoxi-ciclohexano. Esta apertura origina la aparición de sub-productos, entre ellos 1,2-dioles o glicoles, con la consabida desactivación que los mismos pueden ocasionar en los sitios activos del catalizador. Los principales productos de reacción observados para cada terpeno ensayado se detallan en el Esquema 4.9.

La importancia de las modificaciones post-síntesis en el catalizador pueden observarse al comparar la actividad catalítica conseguida con los catalizadores antes y después del procedimiento de sililación (Tabla 4.7). Así, los rendimientos a epóxido obtenidos para cada uno de los terpenos ensayados son significativamente mayores con las muestras sililadas. Así, en el caso del α -pineno la conversión del sustrato aumenta del 10 (Ti-MCM-41 sin sililar) al 48% (Ti-MCM-41-Sil.), mientras que la selectividad al epóxido se multiplica por 6 (Tabla 4.7).

Sin embargo, es todavía más significativo el hecho de que la optimización del proceso de sililación post-síntesis conduzca a mayores rendimientos, con conversiones de sustrato un 20% más elevadas en la mayoría de los casos (Tabla 4.7). Más aún, las selectividades al epóxido aumentan de manera notoria (de 52 a 78% para el α -pineno, por ejemplo), en detrimento de las reacciones secundarias de apertura del epóxido obtenido.

Con el fin de mejorar los resultados de actividad catalítica obtenidos, se llevó a cabo un estudio detallado de las condiciones de reacción a aplicar en el proceso de oxidación selectiva de terpenos. Así, efectos de temperatura, tipo de oxidante, cantidad de agua presente en el medio, entre otros, serán tratados en las siguientes secciones.

4.3.4.1. Efecto de la temperatura de reacción.

Una de las variables más importantes a tener en cuenta en las reacciones de epoxidación de terpenos es el de la temperatura. Esta variable no sólo influye sobre la actividad catalítica, sino que además puede inducir la formación de productos no deseados a partir del epóxido. Los cambios producidos en el

rendimiento a epóxido para cada uno de los terpenos ensayados (limoneno, α -pineno y α -cedreno) en la epoxidación selectiva con Ti-MCM-41-Sil. como catalizador y TBHP como oxidante se encuentran detallados en las Figuras 4.40, 4.41 y 4.42.

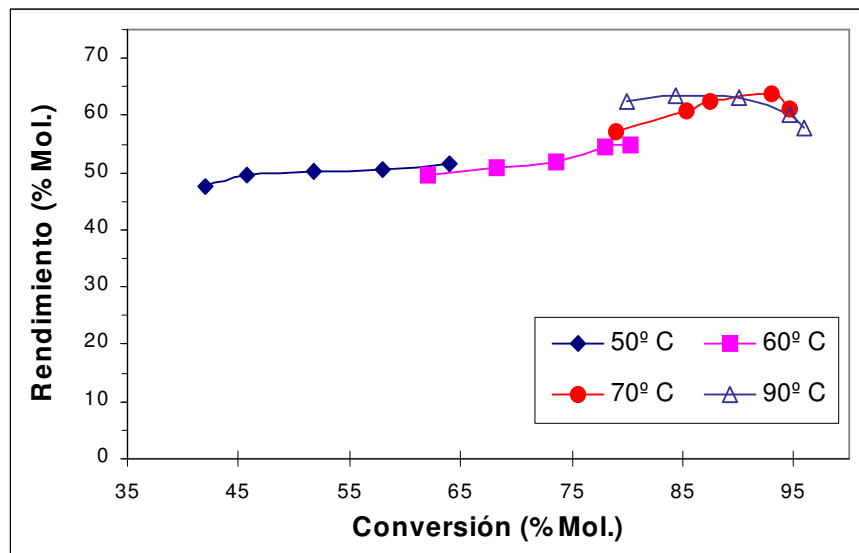


Figura 4.40. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de Limoneno con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP como oxidante.

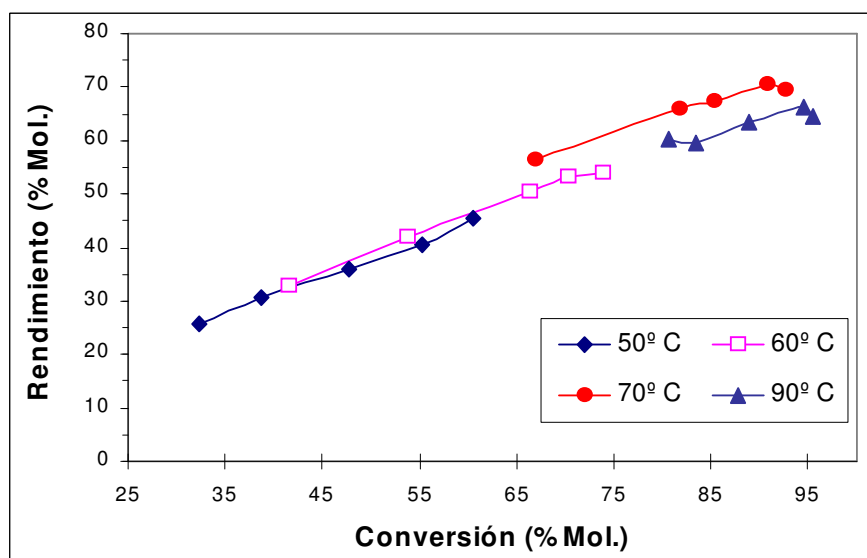


Figura 4.41. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP como oxidante.

En general, podemos inferir que la temperatura óptima del proceso depende del reactivo. α -pineno y limoneno se pueden epoxidar eficientemente trabajando cerca de los 70 °C (Figuras 4.40 y 4.41), aunque para el caso del limoneno se producen selectividades al epóxido más elevadas a temperaturas algo inferiores (entre 60 y 65 °C).

Por otro lado, temperaturas de reacción menores de 70 °C (entre 55 y 60 °C) son recomendadas para la epoxidación del α -cedreno. En este caso (Figura 4.42), la temperatura de reacción es crucial, ya que se pueden obtener excelentes rendimientos a epóxido (\approx 65%) trabajando a 55 °C. Sin embargo, al aumentar la temperatura a 70 °C, el rendimiento a epóxido es menor, y baja drásticamente a conversiones superiores al 65%.

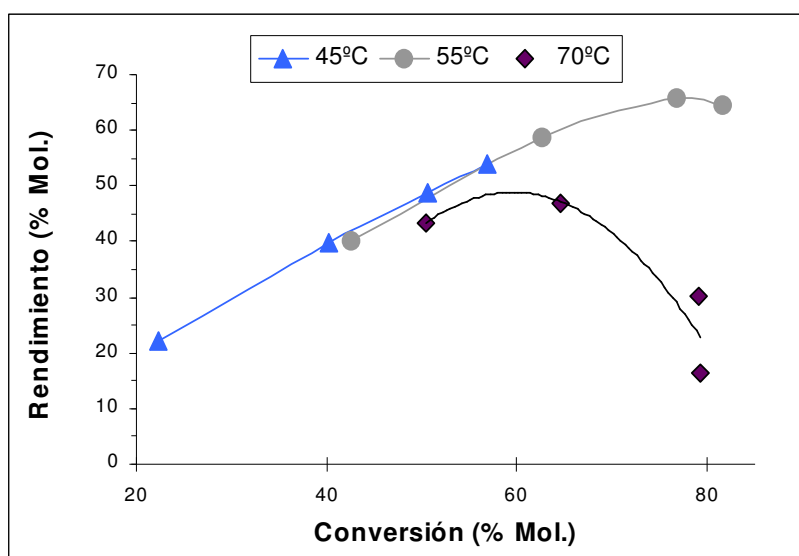


Figura 4.42. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de α -cedreno con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP como oxidante.

4.3.4.2. Estudio de los factores que afectan la epoxidación selectiva del limoneno sobre Ti-MCM-41-Sil. con hidroperóxidos orgánicos.

La actividad catalítica de los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 conteniendo Ti en la epoxidación del limoneno con hidroperóxidos orgánicos como oxidantes se muestra en las Tablas 4.8 a 4.11, donde se comparan las conversiones y selectividades obtenidas a 0,5 y 5 horas de reacción para la Ti-

MCM-41 y su respectiva muestra sililada en diferentes condiciones de reacción. Así, en las Tablas 4.8 y 4.9 el agente oxidante utilizado es el TBHP, mientras que en las Tablas 4.10 y 4.11 se muestran los datos obtenidos con hidroperóxido de cumeno (HPC) como oxidante.

Como se puede observar en las tablas anteriormente reseñadas, los valores de conversión y selectividad alcanzados son elevados, tanto con TBHP como con HPC, aunque la Ti-MCM-41 sin sililar muestra mayor actividad catalítica con HPC como oxidante respecto al uso de TBHP. Esto puede deberse a las diferencias en los contenidos de agua de las disoluciones utilizadas de estos oxidantes, ya que el TBHP contiene un 8% de agua inicialmente, frente al 2% aproximadamente presente en el HPC. Sin embargo, estas diferencias desaparecen cuando las muestras de Ti-MCM-41 se sililaron. Además, con las muestras de Ti-MCM-41-Sil. se evidencia una marcada mejora en la conversión del sustrato, con un aumento del 42 al 78% a la media hora de reacción para el TBHP (Tabla 4.8), y del 64 al 79% para el HPC (Tabla 4.9). Al mismo tiempo, se observó una leve mejora en la selectividad al epóxido debido a la disminución en los productos de apertura del anillo oxirano que está impedida por la presencia de los grupos orgánicos en la superficie del catalizador.

Asimismo, se realizaron experimentos reduciendo en las cantidades de agua presentes en el medio reactivo, mediante el secado de las disoluciones de agente oxidante de partida, y la eliminación del agua del medio reactivo trabajando en condiciones anhidras y atmósfera inerte (Ver Proced. Experimental, apartado 3.4.1.3, pág. nº 103). En este sentido, se observa que la disminución en el contenido total de agua en la mezcla de reacción favorece la obtención de los epóxidos, reduciendo la formación de los productos de apertura cuando el catalizador no está sililado. Sin embargo, en el caso de la muestra sililada no se observa, prácticamente, efecto en los niveles de selectividad al epóxido obtenidos. Con la eliminación del agua del medio reactivo, también se observa una leve mejoría en la eficiencia del agente oxidante, siendo más marcada en el caso del TBHP, ya que la reducción en los contenidos de agua es mayor (del 8% inicial a un 0% aproximadamente).

Tabla 4.8. Epoxidación selectiva de limoneno sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO₂) con TBHP como oxidante a 70 °C durante 0.5 horas.

Catalizador	Condiciones	Conversión (%Mol.)			Selectividad (%Mol.)		
		Sustrato	TBHP	TBHP	Epóxido ^a	Cetonas	Otros ^b
Ti-MCM-41	Normal ^c	42	95	38	74	12	14
	Seco ^d	72	9	59	74	12	14
	At. Inerte ^e	75	95	65	77	12	11
Ti-MCM-41-Sililada	Normal ^c	78	95	66	73	12	15
	Seco ^d	83	96	65	75	10	15
	At. Inerte ^e	85	96	70	75	10	15

a-Suma de 1,2- y 8,9-epoxi-limoneno, relación 60 / 40.- b- Principalmente enoles, 1, 2-dioles y 1,2-hidroxi-(t-butil) éteres.- c-TBHP con 8% de H₂O.- d- Oxidante deshidratado sobre tamices moleculares (4Å).- e- Catalizador activado a vacío por 2 hs. a 200 °C, con posterior agregado de reactivos anhidros en atmósfera de Argon.-

Tabla 4.9. Epoxidación selectiva de limoneno sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO₂) con TBHP como oxidante a 70 °C durante 5 horas.

Catalizador	Condiciones	Conversión (%Mol.)			Selectividad (%Mol.)		
		Sustrato	TBHP	TBHP	Epóxido ^a	Cetonas	Otros ^b
Ti-MCM-41	Normal ^c	56	96	39	76	11	13
	Seco ^d	82	94	59	74	12	14
	At. Inerte ^e	86	95	65	75	12	13
Ti-MCM-41-Sililada	Normal ^c	93	96	67	71	10	19
	Seco ^d	96	96	68	70	10	20
	At. Inerte ^e	96	96	70	72	10	18

a-Suma de 1,2- y 8,9-epoxi-limoneno, relación 60 / 40.- b- Principalmente enoles, 1, 2-dioles y 1,2-hidroxi-(t-butil) éteres.- c-TBHP con 8% de H₂O.- d- Oxidante deshidratado sobre tamices moleculares (4Å).- e- Catalizador activado a vacío por 2 hs. a 200 °C, con posterior agregado de reactivos anhidros en atmósfera de Argon.-

Tabla 4.10. Epoxidación selectiva de limoneno sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO₂) con HPC como oxidante a 70 °C durante 0.5 horas.

Catalizador	Condiciones	Conversión (%Mol.)		Selectividad (%Mol.)			
		Sustrato	HPC	HPC	Epóxido ^a	Cetonas	Otros ^b
Ti-MCM-41	Normal ^c	64	98	59	64	15	21
	Seco ^d	69	98	60	63	17	20
Ti-MCM-41-Sililada	Normal ^c	79	99	70	75	10	15
	Seco ^d	80	99	73	74	11	15

a-Suma de 1,2- y 8,9-epoxi-limoneno, relación 60 / 40.- b- Principalmente enoles, 1, 2-dioles y 1,2-hidroxi-(cumil) éteres.- c-HPC con 2% de H₂O.- d- Oxidante deshidratado sobre tamices moleculares (4Å).-

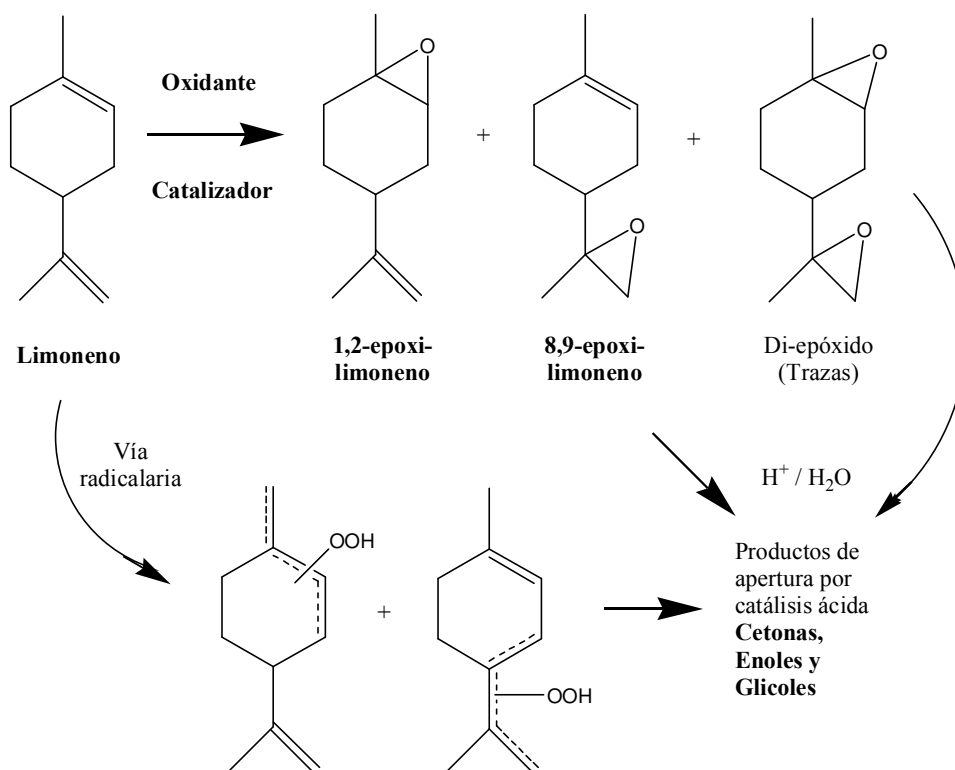
Tabla 4.11. Epoxidación selectiva de limoneno sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO₂) con HPC como oxidante a 70 °C durante 5 horas.

Catalizador	Condiciones	Conversión (%Mol.)		Selectividad (%Mol.)			
		Sustrato	HPC	HPC	Epóxido ^a	Cetonas	Otros ^b
Ti-MCM-41	Normal ^c	71	99	60	61	17	22
	Seco ^d	74	99	61	62	16	22
Ti-MCM-41-Sililada	Normal ^c	86	99	70	73	8	19
	Seco ^d	88	99	73	71	11	18

a-Suma de 1,2- y 8,9-epoxi-limoneno, relación 60 / 40.- b- Principalmente enoles, 1, 2-dioles y 1,2-hidroxi-(cumil) éteres.- c-HPC con 2% de H₂O.- d- Oxidante deshidratado sobre tamices moleculares (4Å).-

La distribución de productos observada muestra que la potencia oxidante de las especies capaces de transferir el oxígeno en estos catalizadores posibilita la formación de los dos epóxidos del limoneno, el producto de oxidación del doble enlace cíclico (1,2-epoxi-limoneno) en un 60% respecto al producto de epoxidación sobre el doble enlace exocíclico (8,9-epoxi-limoneno) 40%; además de la obtención del di-epóxido en muy pequeña proporción (Esquema 4.10). Como productos de apertura se observan enoles, productos de isomerización por catálisis ácida, además de los ya mencionados glicoles, formados a partir de la hidratación de los epóxidos asistida por catálisis ácida. La formación de cetonas puede estar promovida por la oxidación alílica, lo que

explicaría la obtención de carvona como uno de los principales productos carbonílicos, o de reordenamientos por estabilización de los respectivos enoles.



Esquema 4.10. Principales productos de reacción en la epoxidación de limoneno con Ti-MCM-41 e hidroperóxidos orgánicos.

Se ha estudiado el efecto del contenido de Ti en muestras de Ti-MCM-41 y sus correspondientes sililadas conteniendo 2, 5 y 10% de TiO_2 en peso (Figuras, 4.43 y 4.44). En las muestras no sililadas se observa una fuerte disminución de la actividad catalítica, la eficiencia del oxidante y la selectividad a los epóxidos con el aumento en el contenido de Ti en el sólido. Sin embargo, este efecto es mucho menos notorio en las muestras sililadas, obteniéndose una conversión del 86% del sustrato en la muestra que contiene un 10% de TiO_2 . Sin lugar a dudas, las elevadas conversiones y selectividades observadas con el catalizador Ti-MCM-41-Sil.(10% de TiO_2) pueden atribuirse al aumento en las propiedades hidrófobas del material tras el proceso de sililación.

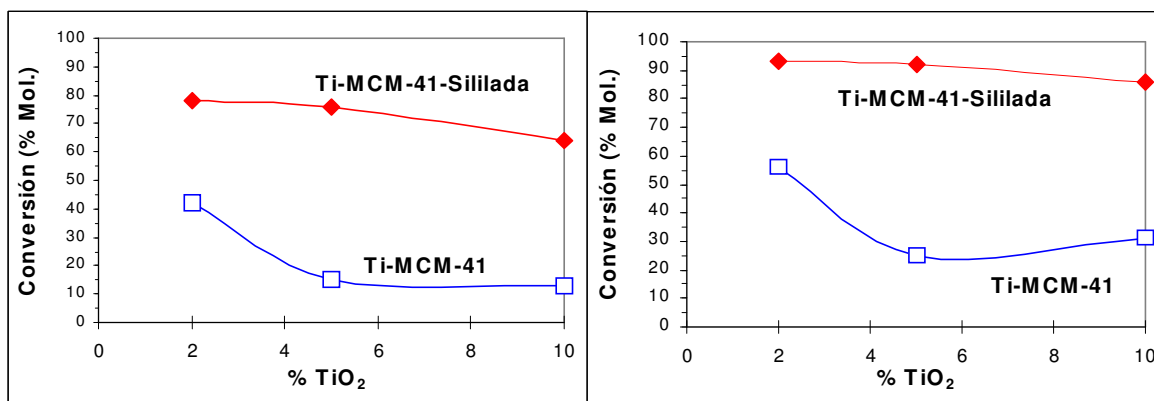


Figura 4.43. Efecto del contenido de Ti sobre la conversión en la epoxidación de limoneno sobre Ti-MCM-41 con TBHP a 70 °C durante 0.5 horas.

Figura 4.44. Efecto del contenido de Ti sobre la selectividad al epóxido en la epoxidación de limoneno sobre Ti-MCM-41 con TBHP a 70 °C durante 5 horas.

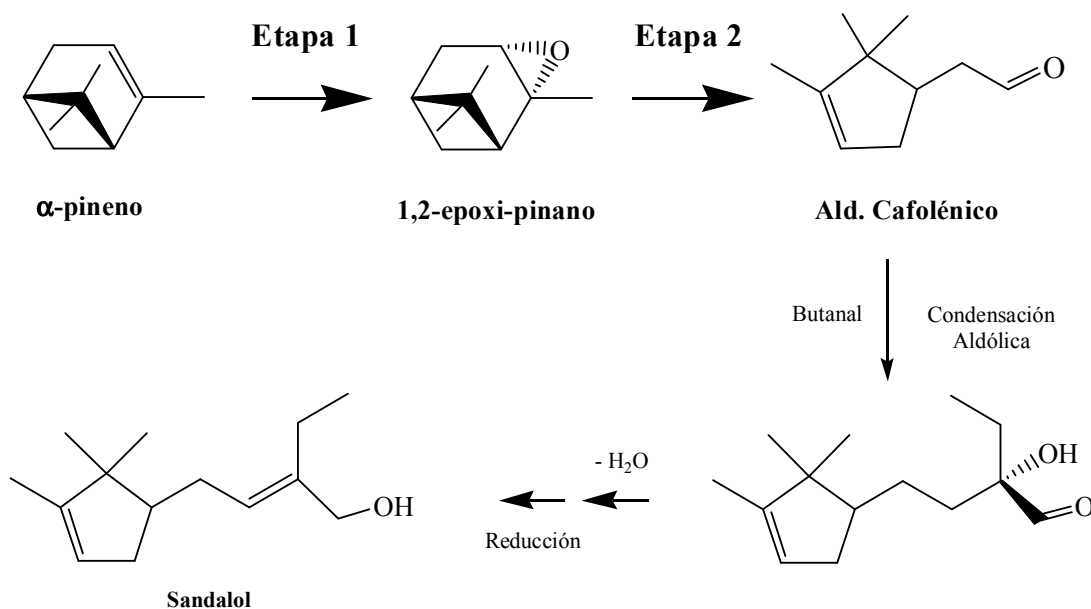
En resumen, con la utilización de Ti-MCM-41-Sil. e hidroperóxidos orgánicos como agentes oxidantes se obtienen muy altas conversiones del limoneno y selectividades hacia los productos epoxidados (rendimientos a epóxido > 65%). En muestras de Ti-MCM-41 con distintos contenidos en Ti (2, 5 y 10% en peso de TiO₂) se observa una marcada disminución, tanto en conversiones como en selectividad, al aumentar el Ti en la estructura. La modificación de las propiedades de adsorción del catalizador mediante el proceso de sililación, aumenta de forma muy importante la actividad catalítica, debido a la disminución de la velocidad de desactivación provocada por la adsorción de glicoles en la superficie del sólido. Similares efectos se consiguen al trabajar en condiciones de atmósfera inerte y en ausencia de agua.

4.3.5. Estudio y optimización de la actividad catalítica de Ti-MCM-41-Sil. en la epoxidación selectiva de α -pineno.

La oxidación selectiva de α -pineno para obtener finalmente el aldehído canfolénico o canfolenal como producto mayoritario es uno de los procesos más destacados en la industria de los aromas y fragancias [62,63]. A partir de este compuesto es posible obtener en pasos sucesivos toda una gama de

compuestos con aroma a sándalo, normalmente utilizados como componentes en esencias y perfumes, siendo el Sandalol (Bacdanol de IFF) uno de los derivados más conocidos [64,65] (Esquema 4.11).

El proceso industrial que habitualmente se utiliza para la obtención del aldehído conlleva dos etapas consecutivas (Esquema 4.11). En la primera de ellas, el α -pineno es epoxidado usando un perácido para producir el óxido de α -pineno (1,2-epoxi-pinano). En el segundo paso, el anillo oxirano es abierto con $ZnBr_2$ como catalizador ácido de Lewis en un sistema homogéneo [66]. La reacción continúa hasta conversión total del epóxido, siendo el rendimiento total del proceso de alrededor del 65%.



Esquema 4.11. Obtención del aldehído canfolénico a partir del α -pineno y pasos posteriores para la síntesis de compuestos con aroma a sándalo.

La clave del proceso es la obtención del óxido de α -pineno con elevados rendimientos en la etapa de epoxidación. En este sentido, a pesar de que existen muchos sistemas catalíticos activos y selectivos para la epoxidación de olefinas lineales y cíclicas [32-38], su eficiencia en la epoxidación selectiva del α -pineno es mediocre [67,68], o en su defecto, cuando los resultados son alentadores, su aplicación industrial resulta inviable por inconvenientes operativos y/o económicos [69-72]. Se han intentado desarrollar nuevos

catalizadores heterogéneos basados en tamices moleculares conteniendo distintos metales de transición en la red que permitan obtener el aldehído canfolénico a partir del α -pineno y en una sola etapa, aunque los resultados alcanzados hasta el momento no son muy esperanzadores [73,74].

En este capítulo, hemos observado excelentes resultados en la epoxidación de α -pineno con catalizadores del tipo Ti-MCM-41-Sil. e hidroperóxidos orgánicos como oxidantes (Tabla 4.7). Sin embargo, un estudio más profundo nos permitirá optimizar el sistema catalítico en vistas a su futura aplicación industrial [75]. Con ese fin se evaluarán algunas variables de reacción, como cantidad de catalizador, tipo de oxidante, presencia de agua en el medio, entre otros. Además, estudiaremos el grado de desactivación que algunos de los sub-productos formados en la reacción ocasionan durante el proceso, para intentar disminuir su influencia.

4.3.5.1. Efecto de la cantidad de catalizador.

Se realizaron experimentos de epoxidación catalítica de α -pineno con hidroperóxido de cumeno (HPC) y Ti-MCM-41-Sil. en las condiciones generales antes especificadas (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.3.1, pág. nº 103), para determinar la influencia de este cambio en los valores de conversión y selectividad obtenidos durante el proceso.

Los resultados detallados en la Tabla 4.12 indican que se puede trabajar con cantidades de catalizador menores a 150 mg (\approx 12% respecto al sustrato), con buenas selectividades al epóxido deseado. Así, trabajando con cantidades de catalizador cercanas al 6% en peso (75 mg), obtenemos conversiones del 68% y selectividades al epóxido cercanas al 80% (rendimiento a epóxido \approx 55%) a las 5 horas de reacción.

Sin embargo, se puede observar que las selectividades al epóxido no varían demasiado al aumentar la cantidad de catalizador, por lo que se pueden obtener altos rendimientos a epóxido ($>$ 71%) trabajando con 150 mg (\approx 12% en peso) de catalizador, a 70 °C y con una relación molar agente oxidante / terpeno de 1.2 / 1.

Tabla 4.12. Epoxidación selectiva de α -pineno con distintas cantidades de Ti-MCM-41-Sil. (2% de TiO_2) con HPC como oxidante a 70 °C durante 5 horas.

Catalizador (en mg)	Conversión de α -pineno (%Mol.)	Selectividad (%Mol.)			
		Epóxido	Ald. Canfolénico	Cetonas	Otros ^a
75	68.0	79.7	7.8	5.0	7.5
100	75.0	76.5	10.0	6.8	7.7
150	90.7	77.8	7.6	6.0	8.6

a- Suma de enoles + dioles + éteres.-

4.3.5.2. Efecto de la cantidad y el tipo de agente oxidante.

En general, se ha comprobado que tanto el HPC como el TBHP son capaces de oxidar α -pineno cuando el catalizador Ti-MCM-41-Sil. está presente en el medio de reacción. Así, en la Tabla 4.13 se puede observar como las conversiones de terpeno y las selectividades al epóxido son bastante similares, independientemente del hidroperóxido orgánico que se emplee como oxidante (TBHP o HPC).

Sin embargo, la "eficiencia" (o selectividad) del agente oxidante, es decir la capacidad de transferencia de oxígeno hacia el terpeno por parte del oxidante en las condiciones de reacción, es casi un 20% menor en el caso del HPC. Esto se debe a que en los primeros tramos de la reacción existe una fuerte descomposición del HPC, que genera carbinol y agua, y el correspondiente dímero, o incluso fenol y acetona por una reacción catalizada por centros ácidos, sin llegar a oxidar el α -pineno. Este efecto es menos marcado con el TBHP (Figura 4.45). La reacción de descomposición del hidroperóxido orgánico tiene lugar en los sitios activos ácidos de Lewis del catalizador, que a medida que transcurre la reacción se van bloqueando, desactivando la superficie catalítica.

Cuando ambos agentes oxidantes se evalúan en ensayos de re-utilización del catalizador, se observa una paulatina disminución de la actividad catalítica con los reusos, aunque también se evidencia una mayor selectividad al epóxido en el mismo sentido. Sin embargo, un aumento en la eficiencia del oxidante se

observa con los reusos del catalizador cuando se utiliza el HPC como oxidante. Este efecto se atribuye a la menor descomposición del HPC, ya que parte de los sitios ácidos que descomponían el agente oxidante se encuentran pasivados o bloqueados por moléculas generadas durante las sucesivas utilizations.

Tabla 4.13. Epoxidación selectiva de α -pineno sobre Ti-MCM-41-Sil. (2% de TiO_2) con diferentes hidroperóxidos orgánicos como oxidantes a 70 °C durante 5 horas.

Oxidante		Conversión de α -pineno (%Mol.)	Selectividad (%Mol.)		
Tipo	Eficiencia ^a		Epóxido	Ald. Canfolénico	Cetonas y Otros ^b
HPC	80.0	87.0	77.8	7.6	14.6
HPC (4 ^o re-ciclo) ^c	86.0	81.4	87.1	3.5	9.4
TBHP	98.0	84.7	78.2	5.2	16.6
TBHP (4 ^o re-ciclo) ^c	94.0	70.0	81.7	6.6	11.7

a- Eficiencia del oxidante = (moles de producto obtenido / moles de oxidante consumido) x 100.- b- Suma de enoles + dioles + éteres.- c- Reacciones realizadas con catalizador recuperado después de 3 re-utilizaciones.-

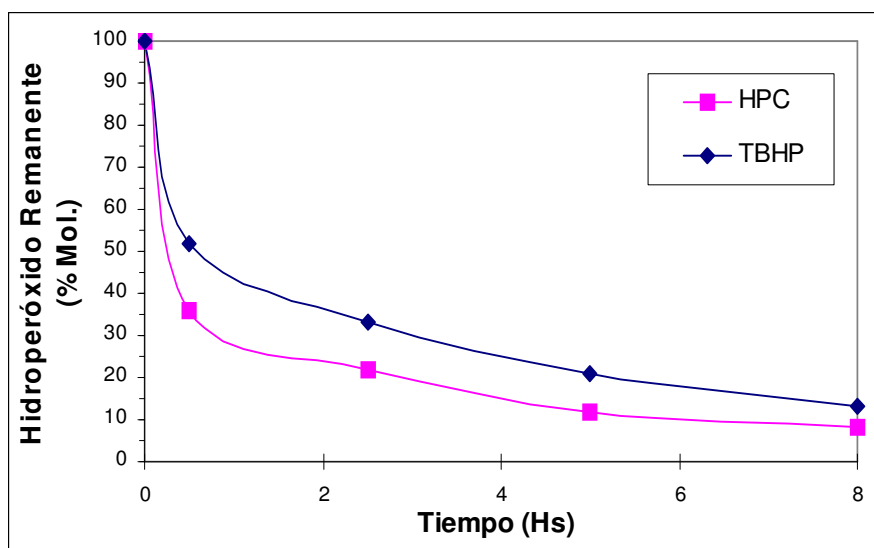


Figura 4.45. Descomposición de agentes oxidantes durante la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. a 70 °C durante 8 horas.

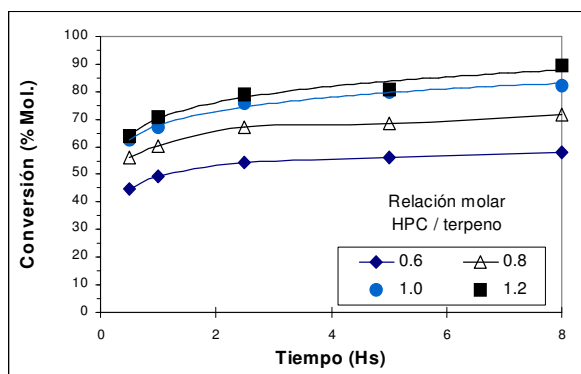


Figura 4.46. Efecto de la cantidad de oxidante (HPC) sobre la conversión de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. a 70 °C durante 5 hs.

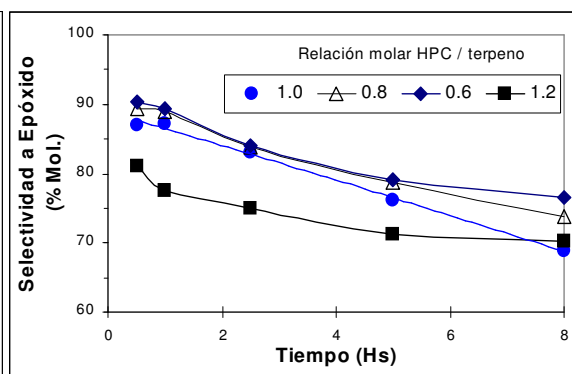


Figura 4.47. Efecto de la cantidad de oxidante (HPC) sobre la selectividad al epóxido con Ti-MCM-41-Sil. a 70 °C durante 5 hs.

Además, cuando se varían las cantidades de HPC en la epoxidación catalítica de α -pineno (Figuras 4.46 y 4.47), se observa una notable disminución en la selectividad al epóxido del catalizador Ti-MCM-41-Sil. a medida que la cantidad de HPC aumenta. Esto es un indicio más de que los subproductos provenientes de la descomposición del HPC, además de los generados a partir de la oxidación del α -pineno y posterior apertura del anillo oxirano, disminuyen la efectividad del proceso catalítico.

4.3.5.3. Efecto de la presencia de agua.

A pesar de que el proceso de sililación post-síntesis en el material Ti-MCM-41 permite trabajar con este sistema catalítico con pequeñas cantidades de agua sin perder selectividad hacia el epóxido deseado, en el caso de la epoxidación de α -pineno, la apertura del anillo oxirano es muy sensible a la presencia de agua u otros compuestos próticos en el medio reactivo. Así, en la Tabla 4.14 se detallan los resultados obtenidos para la epoxidación de α -pineno, utilizando TBHP o HPC, con Ti-MCM-41-Sil. y distintas cantidades de agua en el medio de reacción.

De manera similar a lo observado con el limoneno, existe muy poca diferencia en la actividad catalítica obtenida al disminuir el contenido de agua del sistema reactivo, cuando se utiliza HPC como oxidante. Sin embargo, los

beneficios observados en la selectividad al epóxido son significativos, pasando los valores de selectividad alcanzados de 77 a 85% al disminuir la cantidad de agua del 4% al 0% en peso respecto a la mezcla total (Tabla 4.14).

Tabla 4.14. Epoxidación selectiva de α -pineno sobre Ti-MCM-41-Sil. (2% de TiO_2) con HPC o TBHP como oxidantes frente a distintas cantidades de agua a 70 °C por 5 hs.

Contenido de Agua (% en peso)	Oxidante	Conversión de α -pineno (%Mol.)	Selectividad (%Mol.)		
			Epóxido	Ald. Canfolénico	Otros ^a
4	HPC	87.0	77.8	7.6	14.6
2		87.4	79.0	4.3	16.6
0		91.5	85.1	3.5	11.4
8	TBHP	84.7	78.2	5.2	16.7
2		98.5	87.6	1.9	10.6
0		100.0	88.0	1.9	10.4

a- Suma de cetonas + enoles + dioles + éteres.-

Sin embargo, en el caso del TBHP se observa un aumento considerable, tanto en la conversión del terpeno como en la selectividad al epóxido deseado, llegando a rendimientos del epóxido cercanos al 90% en ausencia de agua (0% en peso, Tabla 4.14). Además, en estos casos se reduce considerablemente la cantidad de subproductos (cetonas, enoles y 1,2-dioles) formados por la apertura no selectiva del anillo oxirano del 1,2-epoxi-pinano.

4.3.5.4. Influencia de la presencia de sub-productos oxigenados y estrategias para incrementar los rendimientos de la epoxidación.

En el caso del HPC, y suponiendo que la descomposición del agente oxidante ocurra en la superficie catalítica (o incluso sin catalizador, a la temperatura de reacción empleada), los principales productos oxigenados no deseados provenientes de esas reacciones secundarias serían fenol y carbinol (2-fenil-2-propanol). A eso deberíamos sumar la acción de los sub-productos de

apertura del anillo del epóxido, fundamentalmente el 1,2-diol (1,2-di-hidroxi-pinano), el más nocivo para los sitios activos del catalizador.

Así, trabajando en las condiciones de reacción antes establecidas para la epoxidación de α -pineno (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.3.1, pág. nº 103), se añadieron cantidades similares ($\approx 1.0\%$ en peso respecto de la mezcla total) de cada uno de los productos oxigenados antes reseñados, estudiando el efecto que pequeñas cantidades de los mismos producen en la conversión y selectividad al epóxido durante la reacción de epoxidación de α -pineno con TBHP como oxidante y Ti-MCM-41-Sil. como catalizador. Los resultados obtenidos se detallan en las Figuras 4.48 y 4.49.

El efecto de la adición de fenol y de carbinol en las conversiones de α -pineno obtenidas es prácticamente nulo respecto de las reacciones efectuadas en condiciones normales, esto es, sin añadir productos oxigenados extras. Por otro lado, un drástico efecto se observa cuando el compuesto alcohólico adicionado es el 1,2-dihidroxi-pinano (1,2-diol), con variaciones en la conversión de aproximadamente un 20% por debajo de los valores normales durante todo el proceso reactivo. Este efecto ya había sido observado también para olefinas como el ciclohexeno, y es que los sitios de Ti activos del catalizador Ti-MCM-41-Sil. son inhibidos frente a pequeñas cantidades de 1,2-diol. De esta manera, se comprueba que las moléculas de 1,2-diol ejercen una acción desactivante, siendo su presencia aún más nociva que la del agua.

De hecho, si comparamos el efecto del 1,2-diol con el de una base de Lewis conteniendo un grupo amino, por ejemplo piridina (Figura 4.48 y 4.49), se puede concluir que la desactivación que la molécula di-alcohólica provoca en el sitio activo ácido de Lewis es prácticamente similar al observado con una base de Lewis.

Todos los compuestos alcohólicos añadidos producen una disminución en la selectividad al epóxido observada, siendo más importante en el caso del 1,2-diol, con descensos de un 10% en los niveles de selectividad alcanzados, fundamentalmente en las primeras 3-4 horas de reacción.

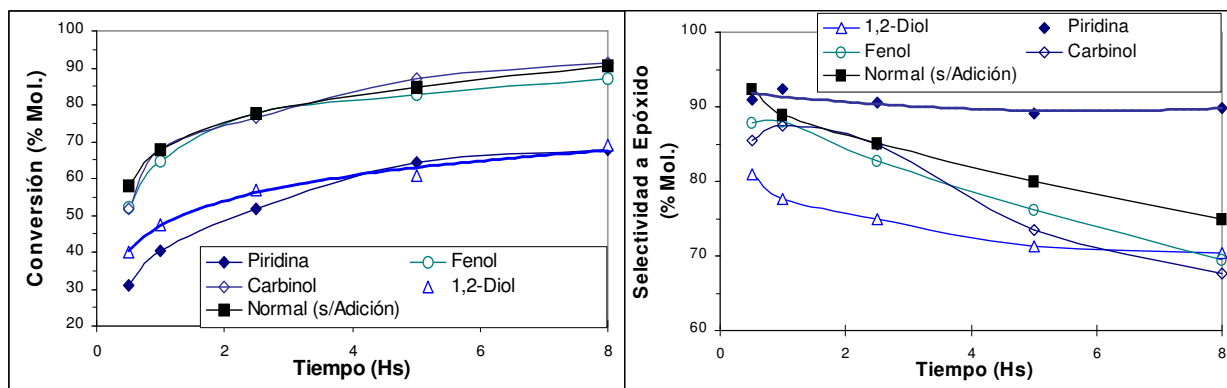


Figura 4.48. Efecto de la adición de distintos agentes desactivantes sobre la conversión de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP a 70 °C durante 5 horas.

Figura 4.49. Efecto de la adición de distintos agentes desactivantes sobre la selectividad al 1,2-epoxipinano con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP a 70 °C durante 5 horas.

El efecto de la piridina sobre la selectividad a epóxido observada no es comparable al producido por la adición de compuestos con grupos alcohólicos, puesto que la presencia de la base disminuye la acidez en la superficie catalítica, y por ende, la apertura del epóxido, siendo su acción en este aspecto preventiva, por lo que la selectividad al epóxido se ve favorecida y sus niveles no se alteran a lo largo del proceso reactivo (selectividad a epóxido = 90%).

De los resultados obtenidos concluimos que se pueden conseguir excelentes resultados en la epoxidación de α -pineno (rendimientos a epóxido \approx 75%, y epóxido + aldehído canfolénico \approx 79%, a las 5 horas de reacción) utilizando Ti-MCM-41-Sil. como catalizador y trabajando con TBHP o HPC como oxidantes. Sin embargo, la presencia de agua en el medio reactivo y la acción de los centros ácidos de Lewis del catalizador conducen a la formación de compuestos oxigenados próticos (1,2-dioles), que presentes en muy pequeña proporción (\leq 2.5% en peso) provocan la desactivación progresiva del catalizador.

Una etapa más en la optimización del proceso oxidativo consistió en la adición de un agente deshidratante en el seno de la mezcla reactiva, como por ejemplo MgO o MgSO₄. Estos agentes deshidratantes podrían atrapar las

moléculas de agua presentes en el medio de reacción, o por lo menos disminuir la cantidad de las mismas en las cercanías de la superficie catalítica, sin interferir en la propia reacción de oxidación. Además, el mismo agente podría funcionar también como atrapador de compuestos alcohólicos, tales como fenol, carbinol, o el mismo 1,2-diol, cumpliendo de esa forma una doble tarea. Por último, estos agentes deshidratantes deberían poseer un área superficial bastante elevada ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ de sólido), y no producir reacciones secundarias perjudiciales.

Los resultados que se muestran en la Figura 4.50 indican que el MgO de alta superficie [A.A.] (área superficial B.E.T. = $170 \text{ m}^2/\text{g}$), adicionado al 15% en peso respecto al catalizador de epoxidación, puede comportarse como un excelente aditivo para la epoxidación selectiva de α -pineno. De esta forma, la actividad catalítica puede elevarse en un 5% aproximadamente (Conversión = 90% a las 5 horas), respecto al uso del catalizador Ti-MCM-41-Sil. sin aditivo (Conversión = 85%).

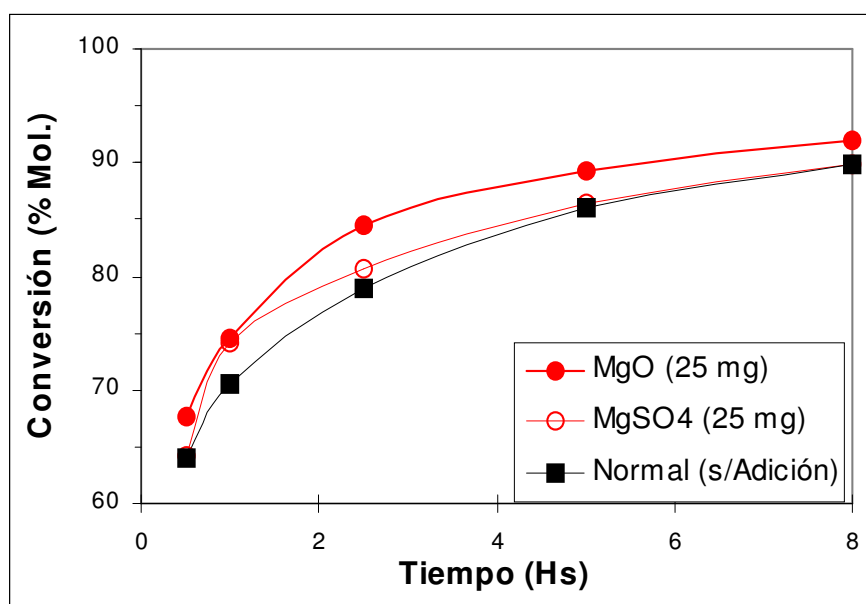


Figura 4.50. Efecto de la adición de agentes deshidratantes durante la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y HPC a 70°C durante 8 horas.

Se ha evaluado el efecto de la adición de distintas cantidades de MgO [A.A] y los resultados obtenidos se representan en las Figuras 4.51 y 4.52. En ellas

se puede observar que existe un óptimo en la cantidad de MgO [A.A.] utilizada como aditivo, y ese valor óptimo se alcanza con una relación en peso de Ti-MCM-41-Sil. / MgO [A.A.] igual a 6 (25 mg del aditivo).

De esta manera, con nuestro catalizador mesoporoso Ti-MCM-41-Sil., se pueden obtener rendimientos del epóxido del α -pineno superiores al 80% y de epóxido + aldehído canfolénico \approx 85% a las 5 horas de reacción, sin necesidad de eliminar el agua del medio reactivo, y trabajando indistintamente con HPC o TBHP como agentes oxidantes.

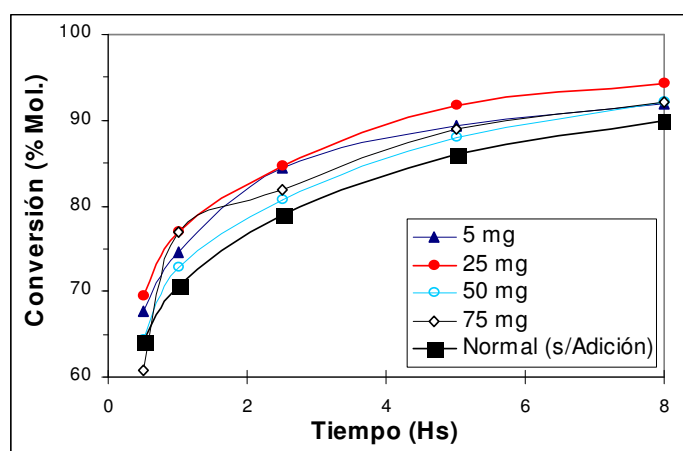


Figura 4.51. Efecto de la adición de distintas cantidades de MgO [A.A.] en la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y HPC a 70 °C durante 8 horas.

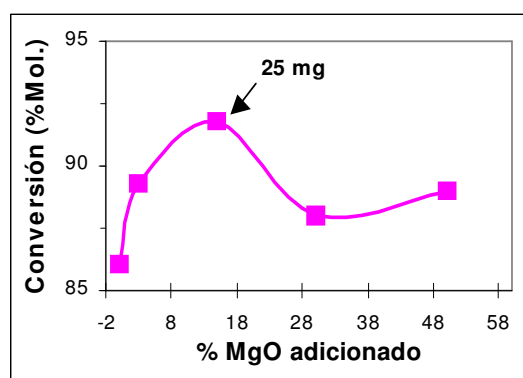


Figura 4.52. Variación de la conversión frente a la cantidad de MgO [A.A.] en la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y HPC a 70 °C durante 5 horas.

Finalmente, se estudió el efecto de aditivar el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / hidroperóxido orgánico con MgO [A.A.] cuando en el medio reactivo existen cantidades apreciables de 1,2-diol, con el fin de comprobar si el óxido alcalinotérreo añadido era realmente capaz de capturar este tipo de compuestos alcohólicos nocivos.

Cuando se realizaron las epoxidaciones del α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y HPC, con MgO [A.A.] como aditivo y en presencia de 1,2-diol, se observó un marcado descenso en la actividad catalítica, similar al observado en ausencia del MgO [A.A.] para el catalizador Ti-MCM-41-Sil. (Figura 4.53). El mismo

efecto negativo se produjo en el caso de utilizar el MgSO_4 como agente deshidratante. Este resultado es un indicio de que la verdadera función del MgO [A.A.] es la de atrapar las moléculas de agua e impedir que éstas reaccionen con el epóxido en las cercanías del sitio metálico activo. De esta manera, se inhibe eficientemente la apertura del anillo oxirano, y la consecuente formación de dioles, además de otros muchos productos secundarios indeseables.

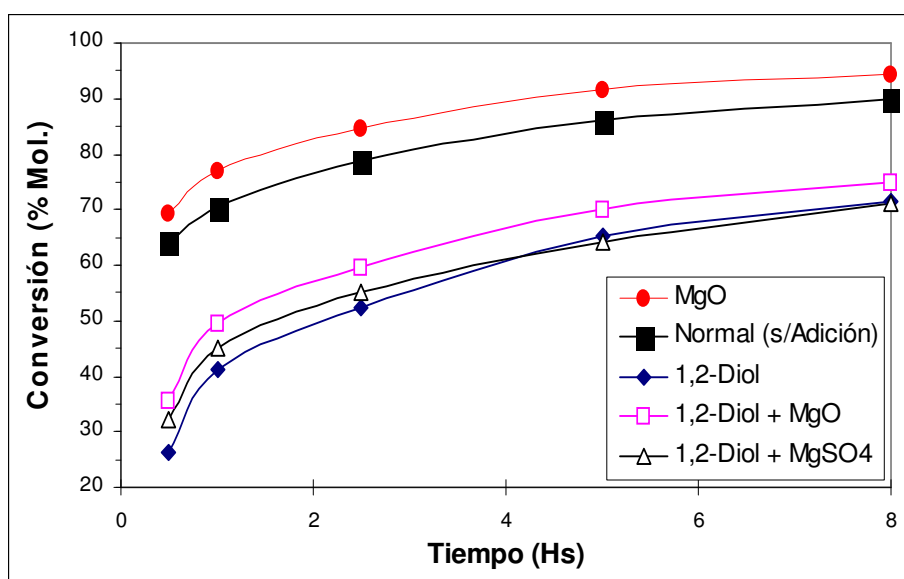


Figura 4.53. Efecto de la adición de agentes deshidratantes en presencia de 1,2-diol durante la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y HPC a 70 °C por 8 hs.

En conclusión, el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / hidroperóxido orgánico produce excelentes rendimientos a epóxido en la reacción de epoxidación selectiva del α -pineno (a 70 °C y durante 5-8 horas), alcanzando niveles superiores al 65% en todos los casos. Esta actividad catalítica se conserva después de 4 re-ciclos del catalizador, aunque el sólido puede ser reciclado más de 10 veces sin pérdidas de actividad significativas.

La actividad catalítica puede incrementarse de manera eficiente mediante la eliminación del agua presente en el medio de reacción, o a través del agregado de aditivos como el MgO [A.A.]. En estas últimas condiciones, pueden obtenerse conversiones del terpeno superiores al 90% y selectividades

al epóxido cercanas al 90% (rendimientos a epóxido > 80%), valores hasta ahora nunca publicados para este tipo de sustratos en condiciones de reacción susceptibles de ser escaladas a nivel industrial.

4.4. MATERIALES DESLAMINADOS.

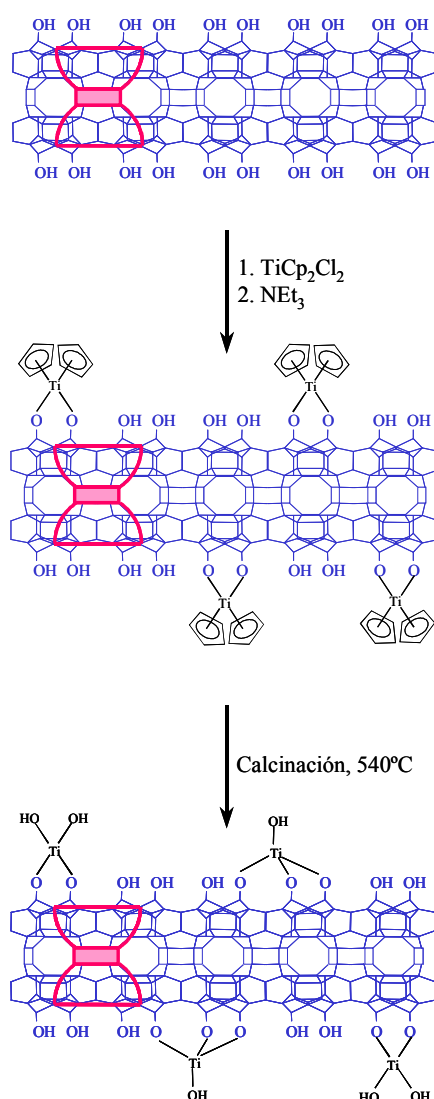
4.4.1. Estudio de la actividad catalítica del material deslaminado Ti-ITQ-2 en reacciones de epoxidación selectiva.

En la búsqueda de materiales con sitios de Ti con alta accesibilidad y de estructura ordenada [76-79], una posibilidad más consiste en la preparación de sitios activos de Ti sobre un soporte silíceo de alta superficie, por ejemplo, mediante el anclaje (“grafting”) de especies del tipo titanoceno sobre la superficie de un material mesoporoso MCM-41 [80]. Sin embargo, este tipo de materiales presenta problemas de estabilidad debido a la formación de especies Ti-O-Ti en las cercanías de grupos silanoles (>Si-OH). Siguiendo esta alternativa de diseño de nuevos materiales sólidos con Ti anclado, sería deseable lograr el anclaje del metal sobre un material silíceo con estructura definida y muy similar a las zeolitas, pero con alta área superficial y elevada accesibilidad.

El nuevo material denominado ITQ-2, desarrollado en nuestro Instituto por el método de deslaminación a partir del precursor silíceo del tipo MWW, es una nueva estructura que combina los beneficios de los materiales mesoporosos y zeolíticos. Partiendo del material laminar de tipo zeolítico MCM-22 (estructura del tipo MWW) [81], se obtiene la zeolita deslaminada puramente silícea ITQ-2 (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.2.8, pág, nº 83), con un área superficial (B.E.T.) de aproximadamente 750 m²/g [82].

A este material silíceo deslaminado se pueden anclar especies de Ti, mediante la metodología de “grafting”, según el Esquema 4.12. El material resultante, denominado Ti-ITQ-2 [83], presenta las mismas características texturales y estructurales que el material de partida (ITQ-2), observándose en su espectro UV-Visible (Figura 4.54) la presencia de una sola banda centrada a

220 nm, asignada a especies monoméricas de Ti^{IV} (en coordinación tetraédrica) [84,85]. La presencia de este tipo de especies de Ti^{IV} se ha corroborado por la aparición de un intenso pico (“*pre-edge peak*”, de intensidad ≈ 0.74) en el espectro XANES de una muestra deshidratada de Ti-ITQ-2 (Figura 4.55). La intensidad de este pre-pico es bastante cercana a las encontradas con Ti-zeolitas que poseen especies de Ti que sustituyen el Si de manera isomórfica en la red [86,87], y mayor a las reportadas para Ti-MCM-41 [88,89] y Ti anclado sobre MCM-41 [80,88-90].



Esquema 4.12. Anclaje de especies de titanoceno sobre la superficie del material deslaminado ITQ-2.

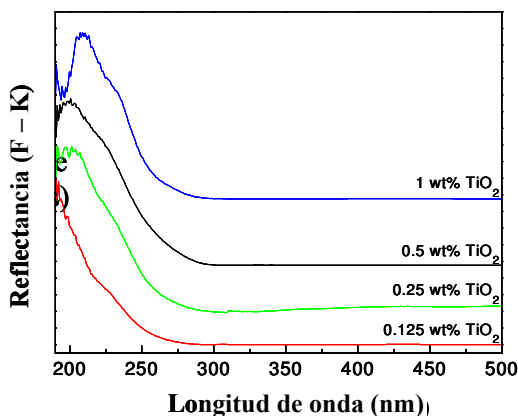


Figura 4.54. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-ITQ-2 con distintos contenidos en TiO₂.

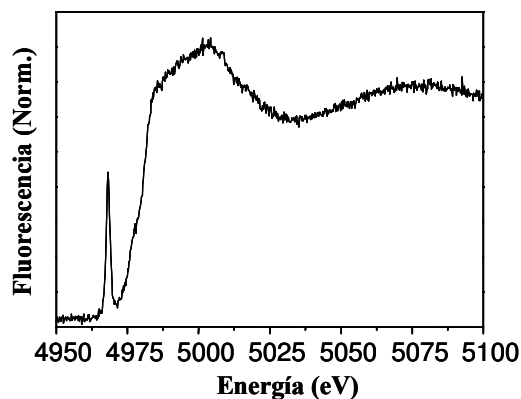


Figura 4.55. Espectro XANES de Ti-ITQ-2 deshidratada (1% de TiO₂).

Todos estos resultados indican que el Ti se encuentra unido a través de enlaces con átomos de O a la estructura reticular del material ITQ-2, mientras que no se observa la presencia de especies de Ti poliméricas en la superficie del sólido.

Este nuevo titanosilicato con estructura de tamiz molecular ordenado en el rango del mesoporo, con alta accesibilidad a los centros activos, alta área superficial, y con la estabilidad correspondiente a una estructura con paredes del tipo zeolítico, se utilizó como catalizador en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP a 60 °C, en condiciones de reacción similares a las descritas anteriormente (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.1.3, pág. nº 103). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.15, evidenciando que la actividad catalítica y la selectividad al epóxido alcanzados con las distintas muestras de Ti-ITQ-2 son excelentes. Así, niveles de conversión superiores al 70% con selectividades mayores del 95% se obtienen en casi todos los casos, a excepción de la muestra TI-ITQ-2 (1), con la que se obtienen valores algo inferiores.

En la Tabla 4.15 se compara la actividad del material Ti-ITQ-2 con otros catalizadores con Ti anclado (Ti/MCM-41) [80], o distribuido uniformemente en una matriz silíceica de alta superficie (TiO₂-SiO₂ co-gel) [91]. Los parámetros

cinéticos de reacción calculados para los materiales Ti-ITQ-2 muestran muy buenos resultados, que mejoran los resultados obtenidos con otros materiales anteriormente reportados (Ti/MCM-41 y TiO₂-SiO₂ co-gel), cuando se representa la actividad por átomo de Ti.

Tabla 4.15. Epoxidación selectiva de ciclohexeno sobre Ti-ITQ-2 con distintos contenidos en Ti y con TBHP como oxidante a 60 °C durante 2 horas.

Catalizador (% de TiO ₂)	Conversión (%Mol.)	Selectividad (%Mol.) ^a	r_0^b (mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	r_0^b (mol.mol _{Ti} ⁻¹ .min ⁻¹)
Ti-ITQ-2 (0.125)	71.7	98.3	0.044	46.9
Ti-ITQ-2 (0.25)	75.1	97.8	0.047	25.0
Ti-ITQ-2 (0.5)	70.8	95.4	0.049	13.1
Ti-ITQ-2 (1)	68.2	91.6	0.045	7.5
Ti/MCM-41 ^c	-	-	0.180	2.1
TiO ₂ -SiO ₂ co-gel ^d	-	-	0.500	3.3

a- Selectividad al epóxido (1,2-epoxi-ciclohexano).- b-Velocidad inicial de reacción.- c- TBHP / ciclohexeno = 1.2, 8% en peso de ciclohexeno en CHCl₃ a 40 °C [76].- Con HPC como oxidante (12% en peso en cumeno) y una relación ciclohexeno / HPC = 4, catalizador al 4% en peso, a 60 °C [87].-

El aumento de la cantidad de Ti en los catalizadores Ti-ITQ-2 indica una importante disminución de la conversión obtenida y de la selectividad al epóxido, fundamentalmente a partir de contenidos de Ti superiores al 0.25% (en peso de TiO₂). Este efecto se debe a la presencia de sitios ácidos débiles responsables de la apertura del anillo oxirano hacia la formación de glicol, subproducto capaz de producir estos descensos de la actividad catalítica con la correspondiente desactivación del catalizador.

4.4.1.1. Efecto de la sililación post-síntesis.

Tanto la actividad catalítica como la selectividad al epóxido formado pueden incrementarse modificando las propiedades de adsorción del catalizador Ti-ITQ-2, mediante el tratamiento de sililación post-síntesis. De esta manera, se reduce la apertura del epóxido y también la formación del glicol.

El comportamiento catalítico en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP de muestras de Ti-ITQ-2 sililadas (0.125 y 1% de TiO_2) puede observarse en las Figuras 4.56 y 4.57. En ellas, es notorio el aumento en la conversión de sustrato con el aumento en el contenido de Ti en el sólido, mostrando el catalizador con un 1% de TiO_2 conversiones superiores al 95%, con selectividades comparables a las obtenidas con los catalizadores de menor contenido en Ti. En estos casos, la selectividad al hidroperóxido orgánico, o lo que es lo mismo, la eficiencia en la utilización o transferencia del átomo de oxígeno al alqueno, presenta valores superiores al 99%.

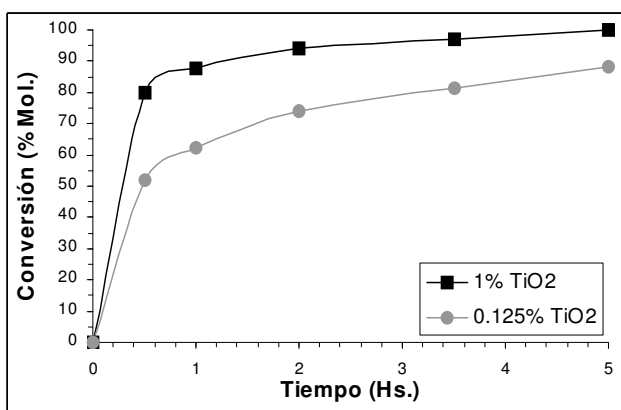


Figura 4.56. Conversión de olefina en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP sobre Ti-ITQ-2 sililadas (0.125 y 1% de TiO_2) a 60 °C durante 5 horas.

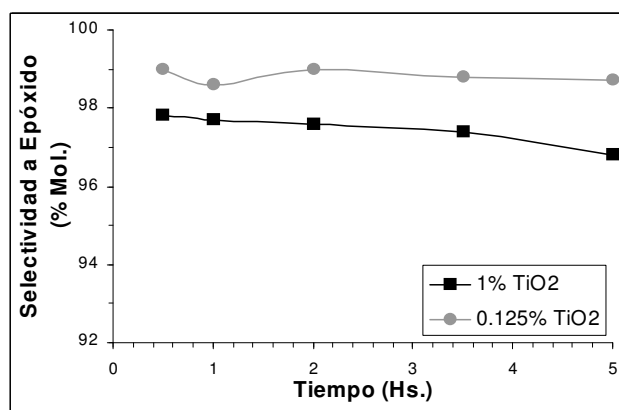


Figura 4.57. Selectividad a epóxido en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP sobre Ti-ITQ-2 sililadas (0.125 y 1% de TiO_2) a 60 °C durante 5 horas.

Como siempre, la estabilidad de las especies de Ti en el sólido, con respecto a la pérdida del metal hacia la solución por “*leaching*”, es tan importante como la actividad y selectividad observadas. En este sentido, los catalizadores del tipo Ti-ITQ-2-Sil. (1% de TiO_2) se reciclaron al menos tres veces en la reacción de epoxidación de ciclohexeno, sin variaciones importantes en los valores de conversión y selectividad al epóxido observados [83,92].

4.4.1.2. Epoxidación selectiva de terpenos con el material deslaminado Ti-ITQ-2.

Una aplicación de interés para el material deslaminado Ti-ITQ-2 se centra en la epoxidación selectiva de alquenos de gran volumen molecular, como es el caso de los terpenos. Los resultados obtenidos de la utilización del catalizador Ti-ITQ-2 (1% de TiO₂), y de su correspondiente muestra sililada, en la reacción de epoxidación de terpinoleno con TBHP se encuentran detallados en la Tabla 4.16. En ella se comparan los datos obtenidos con el material deslaminado Ti-ITQ-2, con otros materiales mesoporosos conteniendo Ti, tales como Ti-MCM-41 y Ti-MCM-48 [76,78]. Las reacciones se llevaron a cabo en las condiciones antes detalladas (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.1.3, pág. nº 103), utilizando el agente oxidante previamente deshidratado sobre tamices moleculares 4Å durante una noche.

Tabla 4.16. Epoxidación selectiva de terpinoleno sobre Ti-ITQ-2 con TBHP (Seco) como oxidante a 70 °C durante 8 horas.

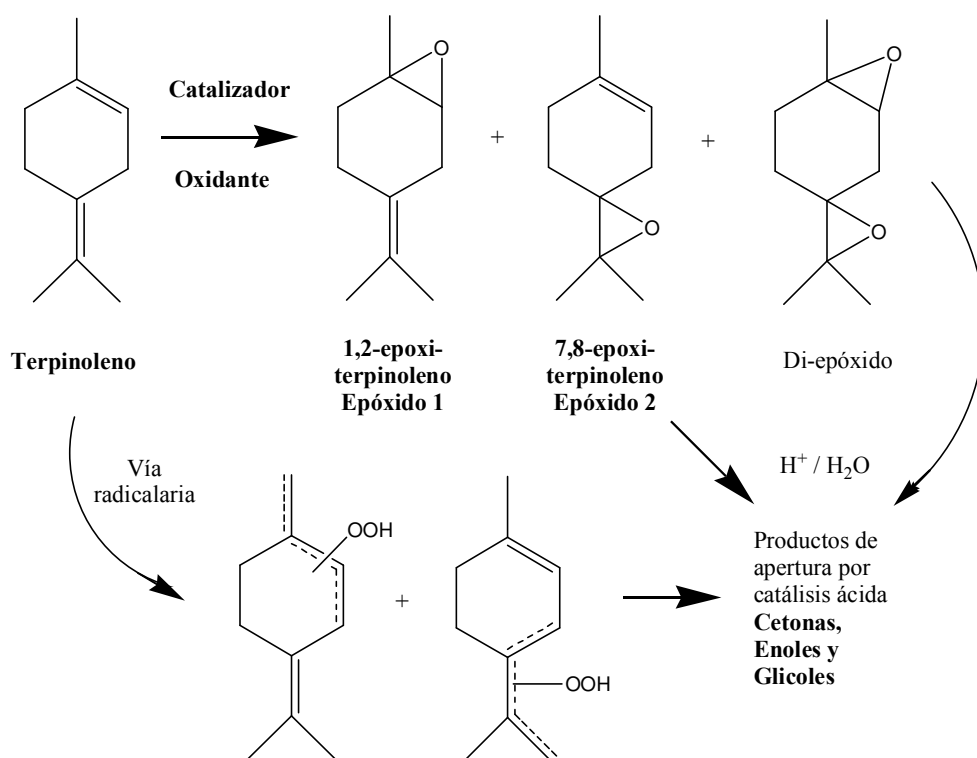
Catalizador (% de TiO ₂)	Tiempo (horas)	Conversión (%Mol.)		Selectividad (%Mol.)		T.O.N. (mol.mol. ⁻¹)
		Sustrato	Oxidante	Epóxido ^{a,b}	Otros	
Ti-ITQ-2 (1)	0.5	23.3	-	81.3 (1.2)	18.7	10.42
	8	54.5	43.5	64.6 (1.3)	36.4	24.38
Ti-ITQ-2-Sil. (1)	0.5	60.8	-	90.8 (1.3)	9.2	27.20
	8	88.2	83.2	81.3 (1.3)	18.7	39.46
Ti-MCM-41- Sil. (2)	0.5	84.2	-	63.0 (1.6)	37.0	18.79
	8	88.3	95.8	48.2 (1.5)	51.8	19.75
Ti-MCM-48- Sil. (2)	0.5	84.2	-	64.3 (1.5)	36.7	18.83
	8	92.5	99.4	52.9 (1.4)	47.1	20.69

a- Suma de 1,2-epoxi- y 7,8-epoxi-terpinoleno.- b- (Relación Epóxido 1 / Epóxido 2).-

Los resultados obtenidos indican una elevada actividad catalítica de la zeolita deslaminada Ti-ITQ-2 después del proceso de sililación post-síntesis, con altos valores de conversión (> 60% a las 0.5 horas) y selectividad al

epóxido de aproximadamente 82% (suma de 1,2-epoxi- y 7,8-epoxi-terpinoleno). Las conversiones obtenidas con los materiales mesoporosos Ti-MCM-41-Sil. y Ti-MCM-48-Sil. conteniendo un 2% de TiO_2 son superiores al 84% (a la media hora) en estas condiciones. Sin embargo, con estos últimos catalizadores se obtienen menores valores de selectividad al epóxido (63 y 64%, respectivamente).

Cabe destacar que, cuando con estos datos se calculan los respectivos T.O.N. (moles de producto / moles de Ti x hora) para los tres materiales sólidos ensayados, las muestras de Ti-ITQ-2-Sil. (1% de TiO_2) arrojan valores de T.O.N. mayores que los obtenidos con los otros dos materiales mesoporosos.



Esquema 4.13. Principales productos de reacción en la epoxidación de terpinoleno con titanio-silicatos mesoporosos e hidroperóxidos orgánicos.

El esquema reactivo (Esquema 4.13) para la epoxidación de terpinoleno es muy similar al discutido para el caso del limoneno, e indica la formación de los dos epóxidos posibles, el cíclico (1,2-epóxido,) y el exo-cíclico (7,8-epóxido), en una relación (1,2-epóxido) / (7,8-epóxido) cercana a 1.3. También se

observaron trazas de di-epóxido formado, mientras que la formación de productos de apertura de los epóxidos tiene lugar mediante reacciones secundarias consecutivas. Por otro lado, en las actuales condiciones de reacción, tampoco se descartan productos provenientes de la oxidación alílica (vía radicalaria), lo que da lugar a la formación de cetonas y enoles, algunos de ellos de gran interés industrial.

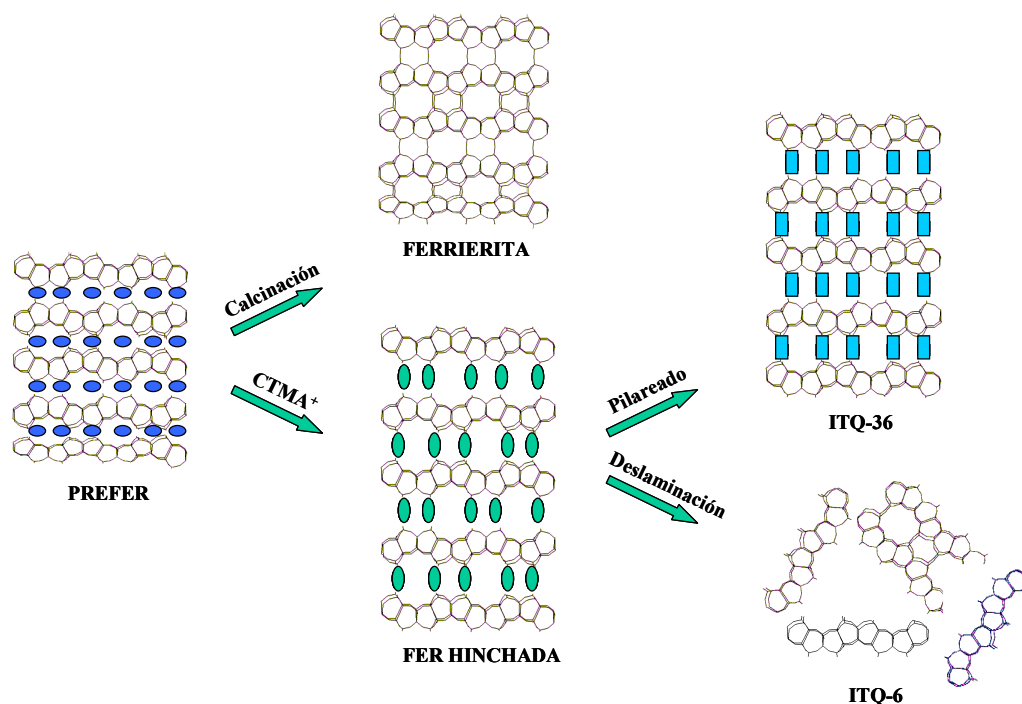
Se obtienen resultados similares en la epoxidación de α -pineno con el material deslaminado Ti-ITQ-2-Sil., con rendimientos al epóxido cercanos al 70% a las 5 horas de reacción, en condiciones experimentales comparables a las utilizadas con Ti-MCM-41-Sil., por lo que el uso de este nuevo material deslaminado ofrece nuevas alternativas a los titanosilicatos mesoporosos convencionales, con perspectivas de aplicación práctica.

4.4.2. El material deslaminado Ti-ITQ-6.

Hasta ahora, las únicas Ti-zeolitas preparadas mediante síntesis directa que han mostrado buen comportamiento catalítico en reacciones de oxidación con H_2O_2 acuoso como oxidante son TS-1, TS-2 y Ti-Beta [16,47,49]. Recientemente, se ha publicado la preparación del material Ti-MCM-22 con moderados rendimientos en la epoxidación de olefinas y alcoholes alílicos con H_2O_2 como oxidante [93]. La zeolita Ti-ZSM-48 también se ha preparado con éxito por síntesis directa, pero no muestra adecuada actividad catalítica en reacciones de oxidación en fase líquida debido a su pequeño tamaño de poro [25].

A partir de la preparación de nuevos materiales zeolíticos deslaminados, como la zeolita deslaminada ITQ-2 [82], se abrió una nueva posibilidad de expansión de las aplicaciones de las propiedades zeolíticas en materiales con gran área superficial y elevada accesibilidad a los sitios catalíticamente activos. En este sentido, en el Instituto de Tecnología Química se ha desarrollado un nuevo material deslaminado que, partiendo de la síntesis directa de un precursor laminar conteniendo Ti y después del correspondiente proceso de deslaminación, resulta en un material zeolítico con sitios de Ti totalmente

accesibles. Así, a partir de la síntesis directa del precursor laminar con estructura del tipo ferrierita (FER), denominado Ti-PREFER, se obtiene tras el proceso de deslaminación un nuevo material denominado Ti-ITQ-6 [94] (Esquema 4.14).



Esquema 4.14. Proceso de obtención del material Ti-ITQ-6 mediante deslaminación del precursor laminar Ti-PREFER.

El proceso de deslaminación puede ser seguido por difracción de rayos X. Así, en la Figura 4.58 puede observarse el patrón de difracción de rayos X correspondiente al precursor laminar Ti-PREFER [Figura 4.58(a)], y como después del proceso de expansión (o hinchamiento) se obtiene un material expandido, al que denominamos Ti-PREITQ-6 (Figura 4.58 (b)), con un mayor espaciado interlaminar. Finalmente, después de la etapa de deslaminación mediante ultrasonidos se obtiene el material Ti-ITQ-6, cuyo difractograma aparece en la Figura 4.58 (c), y se compara con el de la zeolita Ti-FER obtenida tras someter al precursor laminar a un proceso de calcinación [Figura 4.58 (d)].

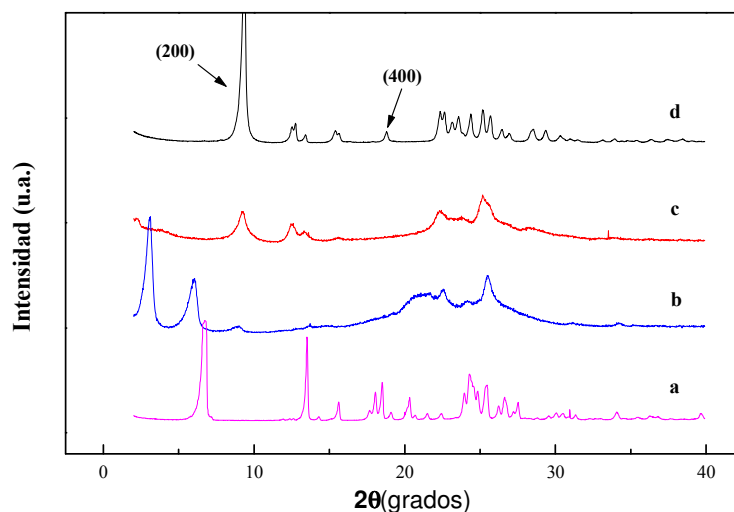


Figura 4.58. Difractogramas de rayos X de: (a) el precursor laminar Ti-PREFER, (b) el material expandido Ti-PREITQ-6, (c) la zeolita deslaminada Ti-ITQ-6, y (d) la zeolita Ti-FER.

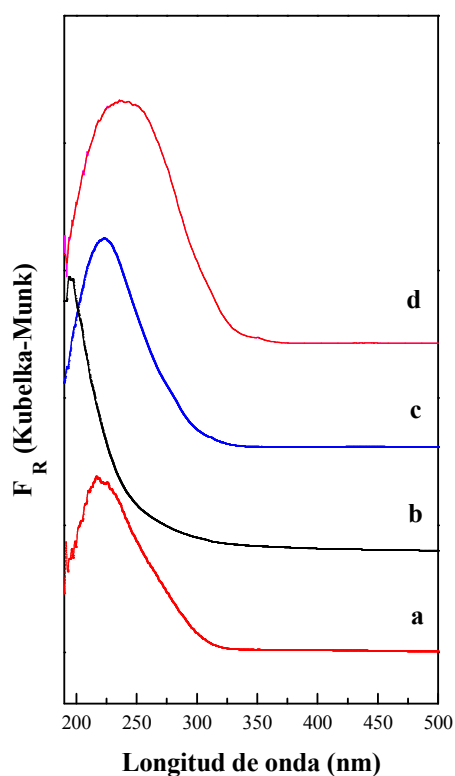


Figura 4.59. Espectros de UV-Visible (reflectancia difusa) de: (a) Ti-PREFER, (b) Ti-Ferrierita (Ti-FER), (c) Ti-ITQ-6, y (d) Ti-ITQ-6 después de dos ciclos de reacción – calcinación.

En el espectro de UV-Visible de la muestra de Ti-PREFER aparece una banda de absorción intensa centrada a 210 nm aproximadamente, que indica la presencia de átomos de Ti aislados y en coordinación tetraédrica en posiciones reticulares [Figura 4.59 (a)]. Esta banda se mantiene después del proceso de calcinación, resultando en la correspondiente zeolita Ti-FER [Figura 4.59 (b)], y también tras el proceso de deslaminación y consecuente calcinación por el que se obtiene el material Ti-ITQ-6 [Figura 4.59 (c)]. Esto indica que el Ti permanece en posiciones de red con coordinación tetraédrica en el material deslaminado.

Se ha observado que parte del Ti presente en el precursor laminar es extraído durante el proceso de deslaminación. Sin embargo, el Ti que permanece en el material es estable aún después de calcinación a 580 °C.

La composición química y las propiedades texturales tanto del material Ti-ITQ-6 como de su estructura zeolítica relacionada (Ti-FER) se presentan en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Composición química y área superficial (B.E.T.) del material Ti-ITQ-6 y la zeolita Ti-Ferrierita (Ti-FER).

Muestra	Relación Si / Ti ^a	Área Sup. Externa (m ² /g) ^b	Volumen (cm/g)		
			Total ^c	Microporo ^d	BJH ^e
Ti-FER	24	60	0.1974	0.1304	0.0594
Ti-ITQ-6	49	610	0.7341	0.0016	0.7973

a- Valores obtenidos por análisis químico.- b- Área Superficial Externa obtenida por el método B.E.T.- c- Volumen Total obtenido por absorción de N₂.- d- Volumen de microporo = (V_{TOTAL} – V_{BJH}).- e- Volumen de mesoporo obtenido de la curva de absorción de N₂.-

Como se puede observar, la deslaminación del precursor laminar se ha completado, obteniéndose un material con gran accesibilidad, cuya área superficial externa es 10 veces mayor (610 m²/g frente a 60 m²/g) que la de una zeolita Ti-FER obtenida por calcinación del mismo precursor Ti-PREFER (Tabla 4.17).

4.4.2.1. Actividad catalítica del material deslaminado Ti-ITQ-6 en reacciones de epoxidación.

La actividad catalítica de la zeolita deslaminada Ti-ITQ-6 en reacciones de oxidación en fase líquida con H_2O_2 acuoso como oxidante se evaluó en la epoxidación de 1-hexeno utilizando acetonitrilo como disolvente a 50 °C durante 7 horas, con 300 mg de catalizador y adición lenta del agente oxidante durante el transcurso de la reacción. (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.1, pág. nº 101), y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.18. A modo de comparación se midió la actividad catalítica de un catalizador Ti-Ferrierita (Ti-FER conteniendo 1.3% de TiO_2), y un catalizador Ti-Beta(OH) (1.3% de TiO_2) en similares condiciones experimentales.

Con la zeolita Ti-FER se observa una muy pequeña conversión de olefina (TON a las 5 horas = 6, Tabla 4.18), resultado de las limitaciones difusionales que los poros de su estructura ofrecen a los reactantes, de manera similar a lo ya encontrado con otras zeolitas unidireccionales con poros formados por anillos de 10 miembros (zeolita Ti-ZSM-48, 10 MR) [95].

Tabla 4.18. Comparación de la actividad catalítica de Ti-ITQ-6, Ti-Ferrierita y Ti-Beta(OH) en la epoxidación selectiva de 1-hexeno con H_2O_2 acuoso como oxidante^a.

Catalizador (% de TiO_2)	Conversión (% Mol.) ^b	Selectividad (% Mol.)		T.O.N. (mol. x mol. ⁻¹)
		Epóxido	H_2O_2	
Ti-FER (1.3)	3.2	85.2	23	6
Ti-Beta (1.3)	18.0	97.2	77	20
Ti-ITQ-6 (1.0)	19.7	95.5	73	23
Ti-ITQ-6 (1.0) ^c	17.7	93.2	56	21

a- Condiciones de reacción: 16.5 mmol de olefina, 4.5 mmol de H_2O_2 acuoso, 11.8 g de acetonitrilo, 300 mg de catalizador, a 50 °C durante 5 hs.- b- Calculado como % del Máximo.- c- Después de dos ciclos de regeneración.-

Los resultados de epoxidación de 1-hexeno obtenidos con la zeolita Ti-Beta(OH) (1.3% de TiO_2) nos dan una referencia respecto a la actividad catalítica intrínseca del nuevo material Ti-ITQ-6 en este tipo de reacciones. En

la Tabla 4.18 se observa que los catalizadores Ti-ITQ-6 y Ti-Beta poseen actividad catalítica similar, con valores de TON a las 5 horas de reacción de 23 y 20, respectivamente.

Más aún, el nuevo material Ti-ITQ-6 muestra una gran estabilidad en las condiciones de reacción ensayadas, ya que su actividad catalítica varía muy poco (variación en valores de conversión de 19.7 a 17.7%, Tabla 4.18) después de someter el catalizador a dos ciclos de reacción – regeneración consecutivos. Esta última etapa de regeneración consiste en la calcinación a 580 °C durante 7 horas del material sólido recuperado del medio reactivo.

Además, la muestra recuperada tras dos ciclos de reacción – regeneración se caracterizó por espectroscopía de UV-Visible, observándose en la Figura 4.59 (d) que, aún después de este tratamiento, el espectro UV-Visible muestra la banda centrada a ≈ 210 nm característica de especies de Ti(IV) aisladas. También se observa un pequeño hombro entre 250-270 nm que es característico de la formación de algunos pares Ti-O-Ti. De hecho, se podría esperar que si algún Ti saliera de la estructura reticular se aglomerara formando pequeños cristalitas de TiO₂. Esto último podría reflejarse en una pequeña disminución en la actividad catalítica cuando la muestra se somete a reuso tras calcinación, aunque la actividad catalítica observada para el material Ti-ITQ-6 reciclado es prácticamente similar a la encontrada con el catalizador fresco (Tabla 4.18).

4.4.2.2. Efecto de la estructura de la olefina.

Teniendo en cuenta nuestro interés en la oxidación selectiva de moléculas orgánicas de gran tamaño utilizando H₂O₂ acuoso como oxidante, y conocedores de las restricciones que las Ti-zeolitas ofrecen a moléculas demasiado voluminosas, se evaluó como alternativa el nuevo material Ti-ITQ-6.

A continuación, se muestran los resultados de actividad catalítica encontrados en la epoxidación de 2-norborneno sobre Ti-ITQ-6, Ti-FER y Ti-Beta (Tabla 4.19), que evidencian la mayor accesibilidad de los sitios de Ti en el catalizador Ti-ITQ-6, respecto de Ti-Beta o Ti-FER. En este sentido, la relación entre los valores de TON a las 5 horas de reacción conseguidos con Ti-ITQ-6 respecto a los de la zeolita Ti-Beta es de 2.2 (159 / 74, Tabla 4.19), el

doble de la relación obtenida cuando la olefina ensayada fue el 1-hexeno (relación de valores de TON = 1.1 – 23 / 20, Tabla 4.18).

Tabla 4.19. Actividad catalítica de Ti-ITQ-6, Ti-Ferrierita y Ti-Beta(OH) en la epoxidación selectiva de 2-norborneno con H₂O₂ acuoso como oxidante^a.

Catalizador (% de TiO ₂)	Conversión (% Mol.) ^b			Selectividad (% Mol.)			T.O.N. a 5 hs. (mol. x mol. ⁻¹)
	2 hs.	5 hs.	7 hs.	2 hs.	5 hs.	7 hs.	
Ti-FER (1.3)	13.0	21.5	27.8	90.7	86.2	85.5	100
Ti-ITQ-6 (1.0)	16.5	35.2	46.7	88.1	86.1	84.0	159
Ti-Beta (1.3)	13.3	24.2	33.1	90.5	85.7	82.1	74

a- Condiciones de reacción: 16.5 mmol de olefina, 4.5 mmol de H₂O₂ acuoso, 11.8 g de acetonitrilo, 100 mg de catalizador, a 60 °C durante 5 hs.- b- Calculado como % del Máximo.-

Aparentemente la actividad catalítica intrínseca en reacciones de epoxidación con H₂O₂ como oxidante es similar para Ti-ITQ-6 y Ti-Beta, sin embargo, la gran accesibilidad que poseen los sitios activos de la primera redonda en mayores conversiones cuando los sustratos son más voluminosos, como es el caso del 2-norborneno.

Con el fin de evaluar el efecto de la estructura del sustrato en reacciones de epoxidación cuando se utiliza como catalizador el material deslaminado Ti-ITQ-6 (1.0% de TiO₂), se ensayaron olefinas con distintas estructuras (lineal, ramificada, cíclica), diferenciando también entre olefinas terminales o internas. Las experiencias se realizaron utilizando H₂O₂ acuoso como oxidante en las condiciones generales antes especificadas (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.1, pág. 101), y los datos obtenidos se detallan en la Tabla 4.20.

El orden de reactividad encontrado es (TON a las 5 horas):

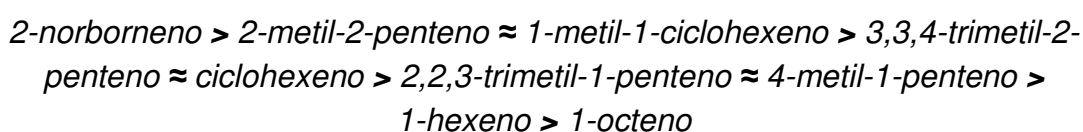


Tabla 4.20. Reacciones de epoxidación selectiva de diferentes olefinas sobre Ti-ITQ-6 con H₂O₂ acuoso como oxidante^a.

Sustrato	Conversión (% Mol.) ^b			Selectividad (% Mol.)			T.O.N. a 5 hs. (mol. x mol. ⁻¹)
	2 hs.	5 hs.	7 hs.	2 hs.	5 hs.	7 hs.	
1-hexeno	6	12	16	97	88	87	26
1-octeno	7	10	14	93	91	88	21
4-metil-1-penteno	8	15	17	93	77	74	32
2,2,3-trimetil-1-penteno	8	15	18	76	54	50	32
2-metil-2-penteno	14	31	39	62	46	43	63
3,3,4-trimetil-2-penteno	17	27	30	88	76	74	57
Ciclohexeno	16	26	31	91	86	85	54
1-metil-1-ciclohexeno	14	29	34	52	46	30	61
2-norborneno	14	33	38	94	94	93	69

a- Condiciones de reacción: 8 mmol de olefina, 4 mmol de H₂O₂ acuoso, 11.8 g de acetonitrilo, 150 mg de catalizador, a 60 °C durante 7 hs.- b- Calculado como % del Máximo.-

Como se podía esperar, las olefinas internas presentan mayor reactividad que los alquenos terminales, siendo estos últimos los menos reactivos y aumentando la dificultad de su oxidación a medida que aumenta la longitud de la cadena. Sin embargo, las actividades catalíticas más elevadas se encuentran con algunos de los sustratos más voluminosos, tales como 2-norborneno y 1-metil-1-ciclohexeno. En este sentido, se observa que los sustratos más ramificados y que podrían tener algún problema de difusión o de acercamiento al sitio activo de Ti por impedimentos estéricos con las paredes de un material zeolítico, presentan buena reactividad cuando se utiliza Ti-ITQ-6 como catalizador. Así, las diferencias de actividad observadas entre 1-metil-1-ciclohexeno y ciclohexeno, 2-metil-2-ciclohexeno y 3,3,4-trimetil-2-penteno, y 4-metil-1-penteno y 2,2,3-trimetil-1-penteno, indican que la presencia de sustituyentes alquílicos vecinos al doble enlace no ofrece ninguna restricción significativa para el acercamiento de la olefina al sitio metálico en el sólido.

4.4.2.3. Reacciones de epoxidación de terpenos sobre Ti-ITQ-6.

Con el objetivo de encontrar materiales del tipo titano-silicatos activos en la epoxidación de terpenos con H_2O_2 acuoso como oxidante, se evaluó la actividad catalítica de la zeolita deslaminada Ti-ITQ-6 utilizando como sustratos limoneno, terpinoleno, α -pineno y α -cedreno. Las reacciones se llevaron a cabo con acetonitrilo como disolvente en condiciones similares a las anteriormente aplicadas en la epoxidación de olefinas, aunque se dispuso una relación molar terpeno / oxidante de 1 / 1.2 (8 mmol. de terpeno / 10 mmol. de H_2O_2).

Los resultados se detallan en la Tabla 4.21, donde puede observarse que la Ti-ITQ-6 es activa para cada uno de los sustratos, siendo particularmente importantes los valores de actividad obtenidos en la epoxidación del α -cedreno, el más voluminoso de los terpenos ensayados, con niveles de conversión del 22-26% y selectividades cercanas al 70% (TON = 93) a las 5 horas de reacción.

Tabla 4.21. Reacciones de epoxidación selectiva de diferentes terpenos sobre Ti-ITQ-6 con H_2O_2 acuoso como oxidante^a.

Sustrato	Conversión (% Mol.)			Selectividad (% Mol.) ^{b,c,d,e}			T.O.N. a 5 hs. (mol. x mol. ⁻¹)
	2 hs.	5 hs.	7 hs.	2 hs.	5 hs.	7 hs.	
Limoneno	9	19	24	34	25	27	80
Terpinoleno	9	22	29	43	35	33	93
α -pineno	7	15	19	58	41	31	63
α -pineno ^f	5	11	14	60	42	33	46
α -cedreno	7	22	26	74	69	65	93
α -cedreno ^f	4	16	20	73	75	69	67

a- Condiciones de reacción: 8 mmol de olefina, 10 mmol de H_2O_2 acuoso, 11.8 g de acetonitrilo, 150 mg de catalizador, a 70 °C durante 7 hs.- b- Para el limoneno, suma de epóxidos.- c- Para el terpinoleno, suma de epóxidos.- d- Para el α -pineno suma de epóxido + aldehído canfolénico.- e- Para el α -cedreno suma de epóxido + cedrenol.- f- Con zeolita Ti-Beta.-

A modo de referencia, en la misma Tabla 4.21 se añaden los valores de actividad y selectividad obtenidos con Ti-Beta como catalizador con los dos terpenos más voluminosos (α -pineno y α -cedreno), en las mismas condiciones

experimentales. Como puede deducirse de la relación de TON obtenidos para estos dos compuestos terpénicos entre Ti-ITQ-6 y Ti-Beta ($63 / 46 = 1.36$ para el α -pineno, y $93 / 67 = 1.37$ para el α -cedreno, respectivamente), los niveles de actividad catalítica alcanzados con el material deslaminado son prácticamente un 40% más elevados respecto de los valores obtenidos con la zeolita Ti-Beta.

Estos hechos confirman una vez más la adecuada actividad catalítica y selectividad del material deslaminado Ti-ITQ-6, y las ventajas que posee su aplicación en reacciones de epoxidación selectiva de moléculas voluminosas, ampliando de esta manera el espectro de uso de nuevos materiales del tipo titano-silicatos en reacciones de oxidación en fase líquida.

4.5. EPOXIDACIONES CON COMPLEJOS DE METIL-TRI-OXO-RENIO (MTO).

La necesidad de disponer de compuestos enantioméricamente puros en la síntesis y/o formulación de fármacos y diversos productos de química fina ha despertado en la pasada década un gran interés en la síntesis asimétrica, y más precisamente en la catálisis asimétrica. En este sentido, se han utilizado una gran variedad de complejos de metales de transición con el fin de obtener excesos enantioméricos aceptables en diversas reacciones orgánicas [96], aunque fue a partir de los resultados obtenidos por Sharpless en la epoxidación de alcoholes alílicos [97,98] que se produjo la verdadera explosión en este tema. De esta manera, se abrió la posibilidad de crear centros quirales mediante métodos catalíticos en reacciones de epoxidación de olefinas. Ejemplos de ello son los complejos quirales de Mn(Salen) de Jacobsen [99-102], los catalizadores basados en complejos cetónicos quirales [107,108], y los sistemas de sales de iminio funcionalizados [105,106], los cuales presentan alta eficiencia y enantioselectividad.

Recientemente, se ha llevado a cabo una impresionante cantidad de trabajo sobre las propiedades catalíticas del metil-tri-oxo-renio (VII) (MTO), y más específicamente sobre sus posibilidades como catalizador selectivo en

reacciones de epoxidación de olefinas lineales y cíclicas, y también terpenos, usando H_2O_2 como oxidante [107-114]. Dado su marcado carácter ácido de Lewis, el MTO también cataliza la transformación de epóxidos en 1,2-dioles, los cuales muchas veces conducen a rupturas y reordenamientos de los productos.

Las reacciones secundarias antes mencionadas pueden evitarse reemplazando el peróxido de hidrógeno acuoso por el aducto urea / peróxido de hidrógeno (UHP) como agente oxidante, lo que posibilita la realización del proceso en medio no-acuoso evitando de esta manera la apertura del anillo oxirano [115,116].

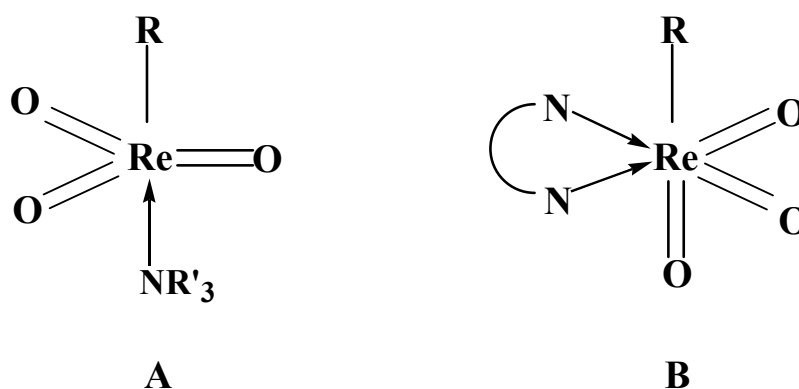
Una segunda alternativa se basa en la tendencia de los óxidos organorrénicos (VII) a incrementar su número de coordinación para formar aductos ácido-base de Lewis [117,118]. Así, complejos formados con ciertas bases nitrogenadas (aromáticas o del tipo piridínicas) muestran excelentes actividades catalíticas en reacciones de epoxidación cuando se utiliza un exceso de amina, incrementando notablemente la selectividad hacia el epóxido hasta valores superiores al 90% [119-121]. Es ciertamente interesante preparar complejos estables para evitar que la amina se encuentre en exceso en el medio de la reacción. De esta manera, se disminuye el riesgo de perjudicar seriamente el producto final obtenido, el cual será utilizado como componente de una fragancia y podría quedar impurificado con trazas de estos compuestos.

En nuestro trabajo se prepararon diferentes aductos de MTO con bases nitrogenadas mono y bidentadas, mostrando la posibilidad de formación de complejos estables, especialmente cuando se utilizan piridinas halogenadas. También se extendió la preparación a aductos quirales mediante la incorporación de bases quirales como ligandos, con el fin de obtener enantioselectividad cuando estos aductos se utilizan como catalizadores frente a olefinas proquirales como sustratos.

4.5.1. Preparación y caracterización de los aductos MTO / bases nitrogenadas.

Teniendo en cuenta el marcado carácter ácido de Lewis de los tri-óxidos organorrénicos (VII), una serie completa de derivados de MTO se prepararon

por formación de aductos con bases nitrogenadas como dadores de electrones. En principio, se seleccionaron dos tipos diferentes de aminas, llamadas mono y bidentadas, las cuales presumiblemente podrían conformar complejos con estructura de bipirámide trigonal en el primer caso (Esquema 4.15A), mientras que las bidentadas podrían dar aductos con geometría de octaedro distorsionado (Esquema 4.15B), según lo observado con anterioridad en la literatura [117,118].

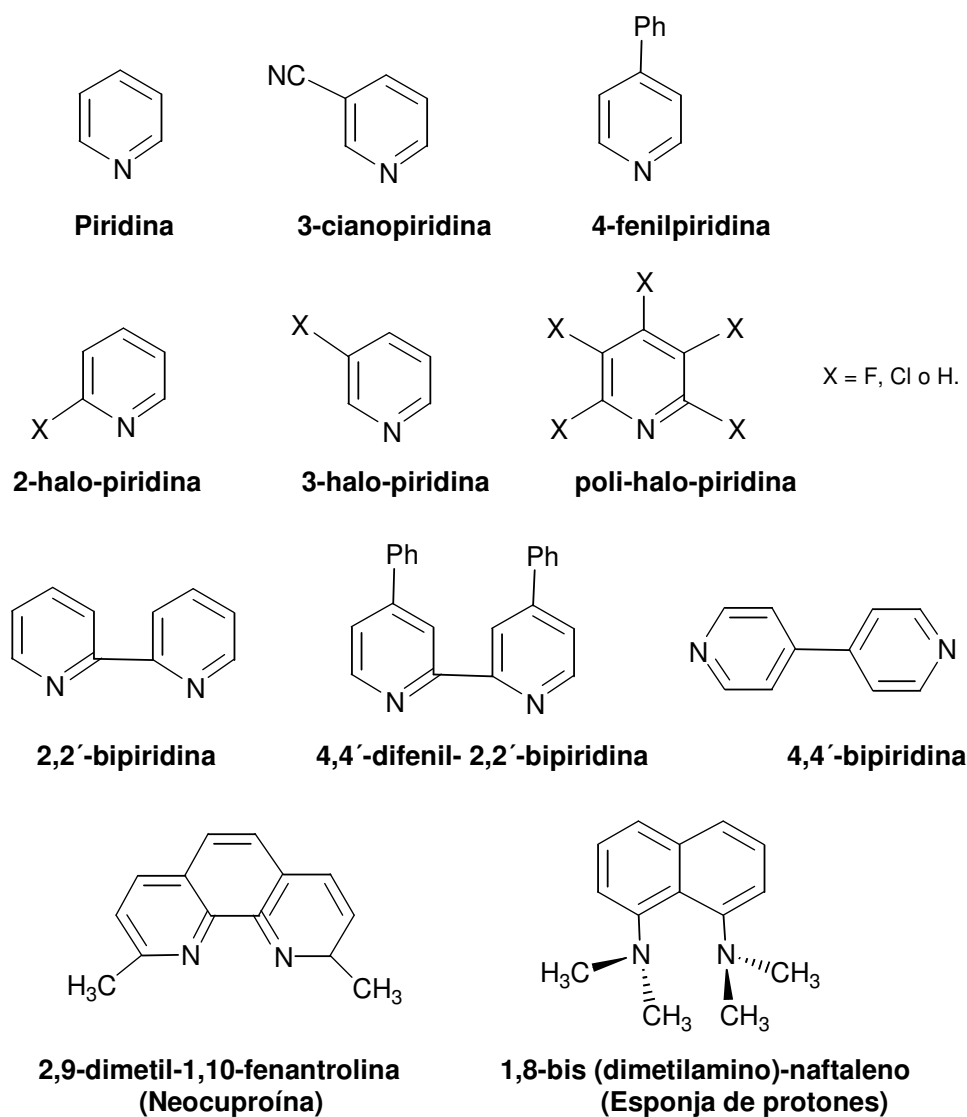


Esquema 4.15. Estructuras del MTO-Re(VII) con aminas mono- o bi-dentadas.

La preparación de los complejos (Proced. Experimental, Apartado 3.2.11, pág. nº 83), permitió obtener de forma fácil y práctica distintos aductos amina:MTO según el tipo de ligando seleccionado, algunos de los cuales se muestran a continuación (Esquema 4.16).

En general, los aductos resultantes fueron polvos amarillentos fácilmente cristalizados en diferentes disolventes. Cuando los complejos no pudieron ser aislados, se procedió a la generación de los mismos *“in situ”* antes del agregado de los demás reactivos.

Los complejos se caracterizaron por espectroscopía de ^1H -RMN, espectrofotometría de IR y análisis elemental, y los datos obtenidos se encuentran detallados en el Apéndice (pág. nº 331).



Esquema 4.16. Diferentes ligandos utilizados para la formación de complejos con el MTO.

Como se esperaba, los nuevos complejos exhibieron características comunes cuando se caracterizaron por espectroscopía de ^1H -RMN [122]. Así, el desplazamiento químico (δ en ppm) del grupo metilo del MTO (Re-CH_3) en cloroformo deuterado se observó inicialmente a 2.65 ppm, pero después de la adición de la amina, la señal del metilo sufre un desplazamiento hacia desplazamientos químicos más altos en todos los casos (Figura 4.60). Se ha descrito que la magnitud de ese desplazamiento está directamente relacionado a la capacidad dadora de electrones o pK_b de la base; por ejemplo, mientras mayor es la densidad electrónica cedida por el ligando donador al centro de Re (VII), más grande es el desplazamiento de la señal observada en el espectro de

^1H -RMN perteneciente al grupo metilo unido al Re. Esto indica que derivados de piridina ricos en electrones inducen un fuerte desplazamiento hacia mayores δ de la señal del grupo metilo (Figura 4.60) [122].

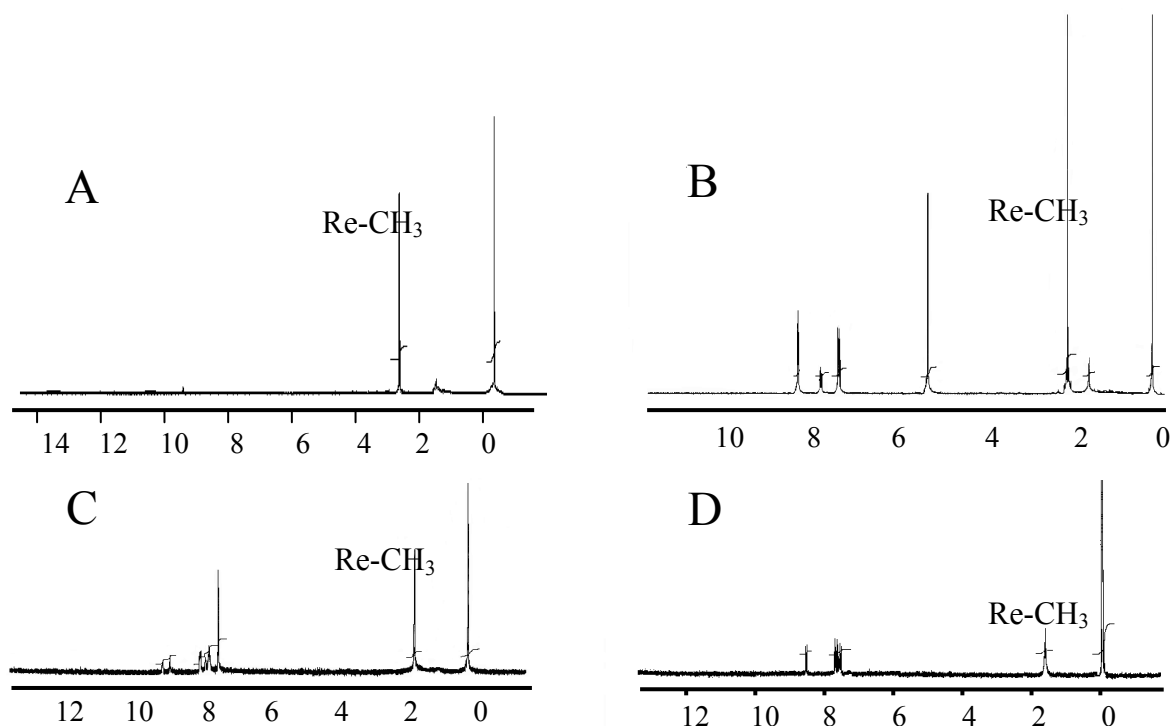


Figura 4.60. Espectros de ^1H -RMN en CDCl_3 de MTO libre (A), y de los complejos: (piridina)metil(trioxo)renio (B), (4-fenilpiridina)metil(trioxo)renio (C), y (4,4'-difenil-2,2'-bipiridina)metil(trioxo)renio.

En contraposición a lo anteriormente expuesto, poca información puede obtenerse de la espectroscopía de IR, ya que no se puede establecer una correlación directa entre los desplazamientos de las bandas observadas en los espectros de IR de los complejos estudiados, asignadas a la vibración del enlace $\text{Re}=\text{O}$, y los valores de pK_b de las aminas.

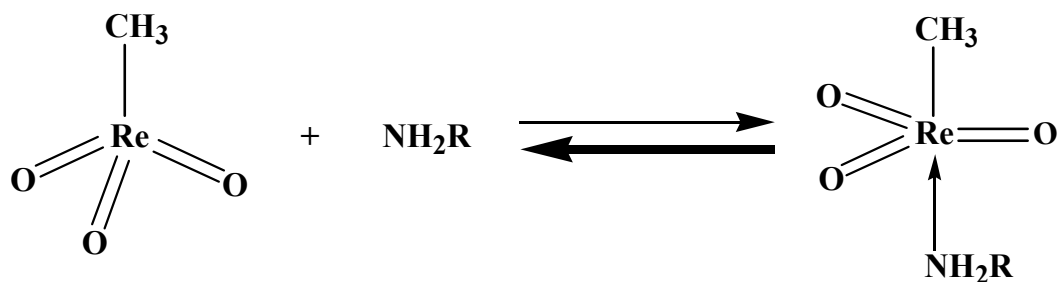
4.5.2. Actividad catalítica de los aductos MTO / bases nitrogenadas.

Como se describe en el Procedimiento Experimental de esta memoria (Apartado 3.4.1.2, pág. nº 102), el 1-hexeno se utilizó como reactivo y su

epoxidación se realizó a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un sistema bifásico formado por el disolvente orgánico, en el cual sólo el complejo de Re y la olefina son solubles, y H_2O_2 (35% P/P) en disolución acuosa. Cabe destacar que en nuestras condiciones de reacción, la epoxidación del 1-hexeno también puede llevarse a cabo con excelentes resultados utilizando otros oxidantes clásicos, tales como iodobenceno, hidroperóxido de t-butilo e hipoclorito sódico.

El MTO cataliza la epoxidación del 1-hexeno con formación del 1,2-epóxido, que posteriormente reacciona para dar el correspondiente diol, disminuyendo así la selectividad hacia el epóxido que no sobrepasa el 65% (Tabla 4.22). Cuando se incorporan las bases nitrogenadas, la quimioselectividad de la reacción se ve incrementada por supresión de la apertura del anillo oxirano, alcanzando selectividades cercanas al 100% (Tabla 4.22) [119-121,123]. Por otro lado, hay que tener en cuenta que las aminas también pueden oxidarse a los correspondientes N-óxidos. Esta oxidación tiene menor importancia bajo nuestras condiciones de reacción, ya que todos los catalizadores estudiados se muestran eficientes, selectivos y estables durante la realización de los experimentos [124,125].

De los resultados obtenidos se puede decir que los derivados de piridina ricos en electrones producen importantes rendimientos de 1,2-epóxido con excelentes selectividades en la mayoría de los casos ($\geq 90\%$) y razonables turnovers (T.O.N.), independientemente se trataran de aminas mono o bidentadas (Tabla 4.22). Por el contrario, la incorporación de grupos tomadores de electrones en la posición meta al Nitrógeno (3-ciano-piridina) baja notablemente la actividad y selectividad hacia el epóxido con respecto a la piridina sin sustituir (Tabla 4.22).



Esquema 4.17. Disociación del complejo MTO-Re(VII):amina.

Tabla 4.22. Epoxidación de 1-hexeno catalizada por aductos de MTO-amina con H₂O₂ como oxidante.

Amina	Conversión(%) ^a		Selectividad(%mol)			T.O.N ^b
	1-hexeno ^c	H ₂ O ₂ ^d	H ₂ O ₂ ^e	Epóxido	Diol	
Piridina	64	71	91	99	1	26
3-cianopiridina	29	-	-	87	7	12
4-fenilpiridina	59	-	-	100	0	24
2,2'-bipiridina	78	-	-	99	1	32
2,9-dimetil-1,10-fenantrolina ^f	78	-	-	100	0	32
4,4'-difenil-2,2'-bipiridina	59	-	-	100	0	24
2-fluoropiridina ^f	98	100	97	100	0	39
3-fluoropiridina ^f	53	-	-	98	2	21
2,6-difluoropiridina ^f	83	76	75	100	0	33
3,6-difluoropiridina ^f	68	-	-	96	4	27
2,3,5,6-tetrafluoropiridina ^f	73	99	75	98	2	29
2,3,4,5,6-pentafluoropiridina ^f	75	99	76	100	0	30
2-chloropiridina ^f	91	99	92	85	12	36
2,3-dicloropiridina ^f	93	-	-	89	10	37
2,3,5-tricloropiridina ^f	91	90	85	99	1	36

a- Condiciones de reacción: 8 mmol de sustrato, 2 mmol de H₂O₂, 0.05 mmol de catalizador, 10 ml de diclorometano, a -5 °C durante 7 horas.- b- Calculado como mol de producto obtenido / mol de catalizador.- c- Calculado como % de la máxima cantidad de 1-hexeno que puede ser convertido.- d- Calculado como % de la cantidad inicial de oxidante.- e- Calculado como moles de productos oxidados / moles H₂O₂ x 100.- f- Aducto de MTO-amina preparado "in situ" en la solución catalítica.-

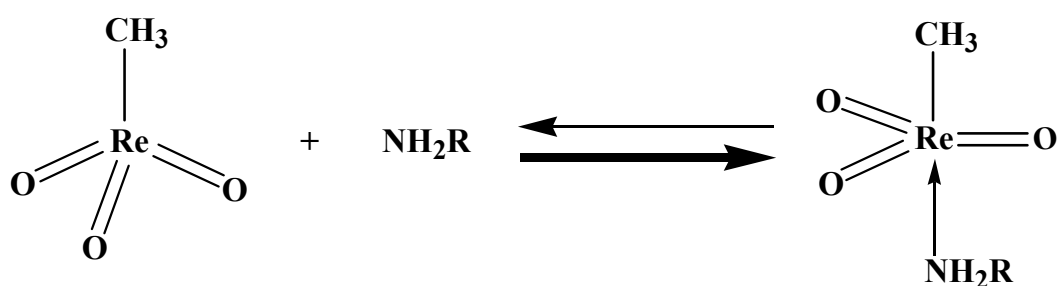
Estos resultados se han explicado en la literatura considerando que la coordinación de la amina al Re es lábil y en ciertas condiciones puede ocurrir la disociación de la base (Esquema 4.17) [118]. Si esto es así, con compuestos dadores de electrones pobres o débiles el equilibrio de disociación del aducto

$\text{RReO}_3\cdot\text{L}$ (L = amina) puede dar lugar a la creación de un sitio libre de coordinación en el centro metálico. Así, si existen pequeñas concentraciones de OH^- , este puede coordinarse al MTO [118]. Este complejo resultante se descompone rápidamente con formación de metano y perrenato, explicando la pronunciada sensibilidad al agua de estos complejos en disolución [126]. Este hecho implica que la incorporación de bases fuertes que puedan competir con el OH^- por la coordinación al MTO es crucial para conseguir tal reacción y producir un buen catalizador.

Piridinas mono y poli-fluoradas como ligandos del MTO conducen a excelentes catalizadores para la epoxidación del 1-hexeno. Esto ocurre aún cuando el halógeno está presente en posición meta (3-fluoro-piridina), dando lugar a valores de conversión y selectividad muy similares a aquellos obtenidos con la piridina sin sustituir (Tabla 4.22). Por otro lado, la introducción de un átomo de Cl en la posición 2 del anillo piridínico disminuye la selectividad de la reacción. Sin embargo, la conversión aumenta cuando se incrementa el contenido de Cl en el ligando piridínico. Esto significa que la halogenación, es decir la introducción de ligandos piridínicos con 2 o más átomos de halógeno en su anillo, nos daría catalizadores altamente estables y reactivos para este proceso. A pesar de este efecto, los aductos de amina-MTO resultantes no se pudieron aislar y los datos de ^1H -RMN de estos complejos realizados *“in situ”* revelaron que las aminas estaban débilmente coordinadas al Re. Este hecho se deduce de la aparición de la señal singlete observada en el espectro de ^1H -RMN (atribuida al grupo metilo unido al metal del nuevo aducto formado), la cual se encuentra a un desplazamiento químico cercano al observado para el MTO no acomplexado (Figura 4.61).

Dado que el aducto piridina halogenada:MTO presenta mejores valores de conversión y selectividad en la epoxidación de 1-hexeno que el MTO original, se descarta la posibilidad de que la señal de ^1H -RMN observada para el grupo metilo de dicho aducto corresponda a MTO libre (Esquema 4.18). Curiosamente, el desplazamiento de la señal del grupo metilo hacia altos δ (ppm) para la coordinación del MTO con las piridinas halogenadas es similar al medido para el aducto de la cianopiridina (Ver Apéndice, pág. nº 331). Sin embargo, la actividad catalítica de los complejos halogenados es superior a la observada para el aducto de la cianopiridina.

Si ambos tipos de aminas muestran la misma coordinación al MTO, cabría preguntarse por qué su comportamiento catalítico es tan diferente. Para los complejos halogenados, es muy probable que efectos electrónicos y estéricos producidos por los sustituyentes del anillo piridínico se combinen para alcanzar una alta estabilización de los aductos formados en las condiciones de reacción. Efectivamente, además de la débil coordinación observada por datos de NMR (Figura 4.61), es razonable suponer que la introducción de los pequeños y no-hidrolizables átomos de flúor (o de cloro) en la amina aromática conducen a la formación de aductos más hidrofóbicos, que serían menos sensibles a la acción del agua, y en consecuencia, disminuirían la descomposición del MTO.



Esquema 4.18. Coordinación del complejo MTO-Re(VII):amina.

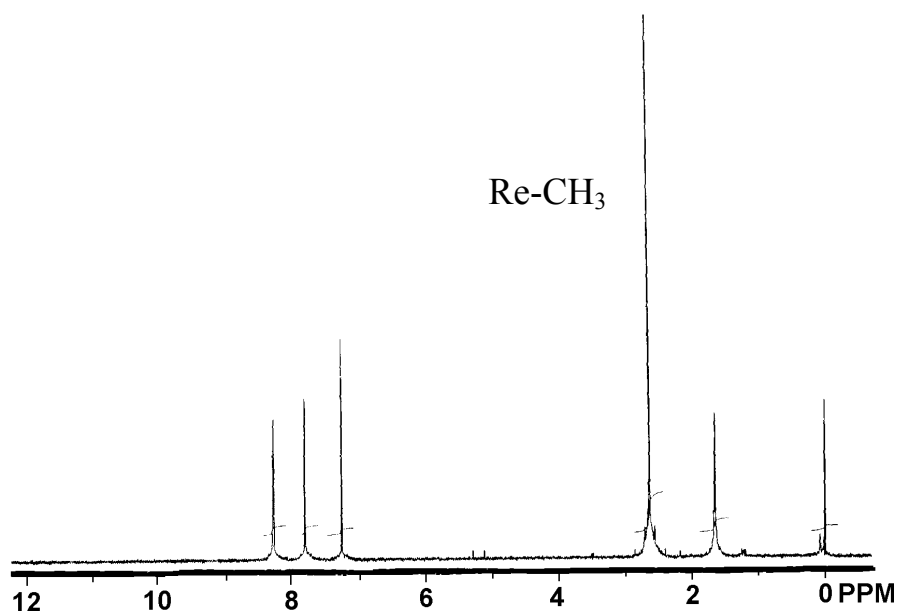


Figura 4.61. Espectro de ^1H -RMN del complejo 2,3,5-tricloropiridina-MTO en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Con el fin de evaluar el efecto del disolvente se realizaron experimentos con trifluoroetanol y nitrometano como disolventes, ya que existen en la literatura resultados muy significativos en lo referente a velocidades de reacción y rendimientos para la epoxidación de alquenos terminales con estos tipos de disolventes [107,119]. De hecho, los datos de la Tabla 4.23 muestran que la epoxidación de 1-hexeno produce mejores resultados cuando los experimentos se llevaron a cabo con trifluoroetanol. Sin embargo, la alta polaridad del trifluoroetanol hace difícil la disolución de alquenos menos polares (estilbena y alquenos con C₁₂ o más) para los cuales la reacción de epoxidación comienza a ser problemática. Para este tipo de olefinas el empleo de diclorometano y los aductos de base nitrogenada:MTO (1:1) pueden convertirse en una alternativa para alcanzar epoxidaciones eficientes.

Tabla 4.23. Epoxidación de 1-hexeno catalizada por MTO / piridina (1:1) en diferentes disolventes a 25 °C.

MTO/piridina (mmol)	Disolvente	Conversión(%mol) ^a		Selectividad(%mol)			T.O.N ^b
		1-hexeno ^c	H ₂ O ₂ ^d	H ₂ O ₂ ^e	Epóxido	Glicol	
1/1	trifluoroetanol	99	96	97	100	0	40
1/1	diclorometano	73	99	74	99	1	29
1/1	nitrometano	67	99	69	96	4	26

a- Condiciones de reacción: 8 mmol de 1-hexeno, 2 mmol de H₂O₂, 0.05 mmol de MTO, 0.05 mmol de piridina, 10 ml de disolvente, a 25 °C durante 7 horas.- b- Calculado como mol de producto obtenido / mol de catalizador.- c- Calculado como % de la máxima cantidad de 1-hexeno que puede ser convertido.- d- Calculado como % de la cantidad inicial de oxidante.- e- Calculado como moles de productos oxidados / moles H₂O₂ x 100.-

4.5.3. Epoxidaciones con sustratos pro-quirales.

En apartados anteriores hemos comentado la gran cantidad de trabajo realizado en sistemas homogéneos con MTO-Re como catalizador. No obstante, sólo en la patente de Tucker y col. [127] se describe su utilización con rendimientos aceptables en epoxidaciones quirales acompañado de exceso de diferentes aminas quirales. Así, utilizando etanol como disolvente y peróxido de

hidrógeno, o el complejo de H_2O_2 -urea, como agentes oxidantes a bajas temperaturas ($-20\text{ }^\circ\text{C}$), se obtienen altas conversiones de *cis* y *trans*- β -metilestirenos y excesos enantioméricos (*ee*) cercanos al 60%. Sin embargo, cuando tratamos de reproducir dichos resultados trabajando en idénticas condiciones experimentales, los *ee* obtenidos nunca superaron el 40%.

Con la finalidad de lograr quiralidad, se prepararon diferentes aductos de renio (VII) quirales por adición de S-(+)-2-(aminometil)pirrolidina, R-(+)-feniletilamina y L-prolinamida a diferentes disoluciones de MTO. La adición de estos auxiliares quirales en las reacciones de oxidación de varias olefinas proquirales induce enantioselectividad y diastereoselectividad, con niveles de estereoinducción de bajos a moderados (Ver Tabla 4.24) [120,117]. Así, los resultados de la Tabla 4.24 muestran que el exceso enantiomérico obtenido en la epoxidación asimétrica del metil-ciclohexeno es bastante bajo (*ee* = 4-5%) a $-5\text{ }^\circ\text{C}$, pero cuando se disminuye la temperatura de trabajo a $-55\text{ }^\circ\text{C}$, se obtienen los epóxidos con significativa enantioselectividad (*ee* = 20%, ver Tabla 4.24).

Para los derivados de estireno, las reacciones se efectuaron a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ya que las conversiones obtenidas trabajando a $-55\text{ }^\circ\text{C}$ fueron mínimas. Aún así, las enantioselectividades obtenidas incluso a alta temperatura son las mayores de todos los alquenos estudiados (35 y 36% de *ee* para el *cis*- β -metil-estireno con H_2O_2 y H_2O_2 -urea como oxidantes estequiométricos respectivamente).

La posibilidad de que el equilibrio dinámico no estuviera completamente desplazado hacia la coordinación de la amina explicaría los moderados valores de enantioselectividad obtenidos con estos complejos quirales (Esquema 4.18).

Para verificar esta hipótesis, una cantidad equimolecular de R-(+)-feniletilamina y MTO se disolvió en cloroformo deuterado a temperatura ambiente. Inmediatamente, la mezcla se tornó amarilla (una evidencia de que el aducto se ha formado), y entonces se midió el espectro de ^1H -RMN a temperatura ambiente. El espectro se asignó al aducto R-(+)-feniletilamina-MTO con base a la aparición de un singlete a aproximadamente 2.1 ppm (Re- CH_3) y los desplazamientos químicos observados de las bandas asignadas a los protones de la amina. Puesto que el espectro no muestra ninguna señal de

MTO libre ($\delta\text{CH}_3 = 2.65$ ppm), este hecho sugiere que el equilibrio dinámico está completamente desplazado hacia la coordinación de la amina. El mismo espectro de ^1H -RMN se obtiene midiendo a -40 °C (Figura 4.62), lo cual confirma que efectivamente el complejo se ha formado en los experimentos de epoxidación catalítica, aún trabajando a bajas temperaturas.

Tabla 4.24. Epoxidación asimétrica de alquenos catalizada por complejos MTO-amina quirales (aductos preparados "*in situ*") y H_2O_2 como agente oxidante

Sustrato	Amina	T(°C)	Conv.(%) ^{a,b,c}	Selectividad(%) ^c		Ee(%) ^d
				Epóxido	Diol	
1-metil-ciclohexeno	L-prolinamida	-5	12	35	65	4
	(+)-2-(aminometil)pirrolidina	-5	18	80	20	5
1-metil-ciclohexeno	L-prolinamida	-35	59	96	4	8
	(+)-2-(aminometil)pirrolidina	-35	29	70	30	13
1-metil-ciclohexeno	L-prolinamida ^e	-55	15	85	15	9
	(+)-2-(aminometil)pirrolidina ^e	-55	48	78	22	20
<i>cis</i> - β -metil-estireno	R-(+)-1-feniletil amina ^e	-5	10	77	16	35
		-5	9	82	11	36
<i>trans</i> - β -metil-estireno	R-(+)-1-feniletil amina ^e	-5	10	80	19	20
		-5	11	82	17	15
α -pineno	(+)-2-(aminometil)pirrolidina ^e	-5	11	57	25	41(%,de) ^f

a- Calculado como % de la máxima cantidad de 1-hexeno que puede ser convertido.- b- Condiciones de reacción: 8 mmol de sustrato, 2 mmol de H_2O_2 , 0.2 mmol de catalizador, 0.2 mmol de amina, 10 ml of diclorometano, durante 7 horas a -5 °C, 45 horas a -35 °C y 48 horas a -55 °C.- c- Calculado mediante GC en columna capilar.- d- Calculado mediante GC en columna capilar quiral.- e- Realizado con el aducto H_2O_2 -urea como oxidante en diclorometano.- f- Referido como exceso diastereomérico.-

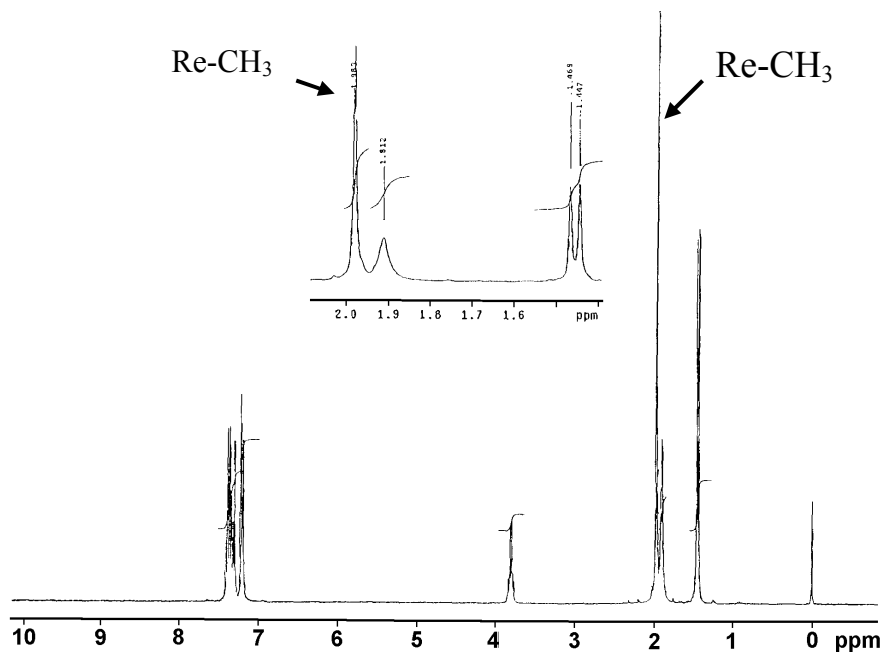


Figura 4.62. Espectro de ^1H -RMN del complejo R-(+)-feniletilamina-MTO en CDCl_3 a $-40\text{ }^\circ\text{C}$.

Estos hechos corroboran que los moderados excesos enantioméricos obtenidos (al menos en este caso) no son el resultado de una carencia de coordinación total de la amina al MTO, sino que pueden atribuirse a alguna conformación estereoquímica propia del nuevo complejo quiral formado.

Finalmente, se estudió la aplicabilidad de los catalizadores quirales basados en renio (VII) en la epoxidación de olefinas terpénicas, como por ejemplo α -pineno. Cuando la reacción se llevó a cabo a $-5\text{ }^\circ\text{C}$ usando el auxiliar quiral S-(+)-2-(aminometil)pirrolidina, se consiguieron excesos diastereoméricos del 41%, a bajos niveles de conversión (conversión = 11%, Tabla 4.24).

Estos resultados abren nuevas posibilidades en la preparación de nuevos tipos de catalizadores metálicos quirales en los cuales la estereoselectividad está relacionada con interacciones del tipo no-enlazantes. Estos catalizadores ofrecen un uso eficiente de un oxidante conveniente para el medio ambiente como el H_2O_2 , y al mismo tiempo, la variedad de potenciales sustratos se puede aumentar a otros tipos de olefinas no funcionalizadas.

4.5.4. Nuevas alternativas en la heterogeinización de complejos amina-MTO.

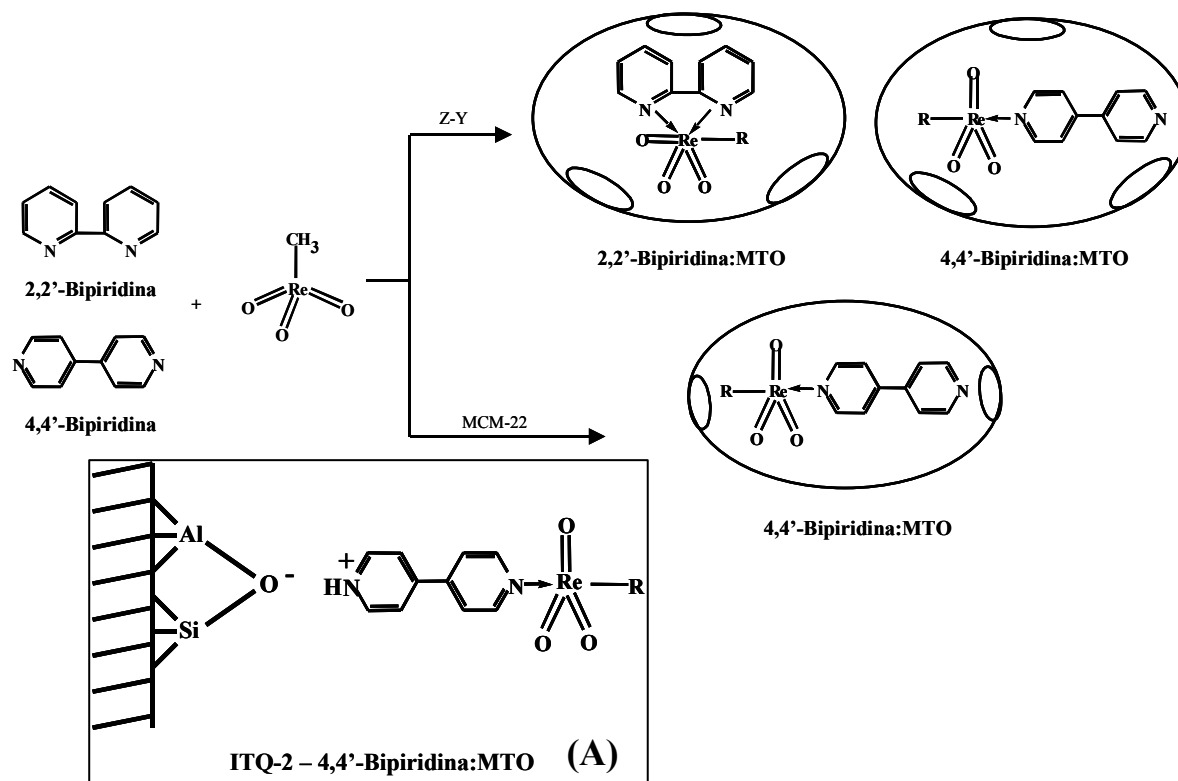
Un esfuerzo adicional en la optimización de estos sistemas catalíticos altamente eficientes en fase homogénea consistiría en la inmovilización del catalizador o complejo activo sobre soportes inorgánicos, posibilitando la realización de la reacción de manera heterogénea [128,129]. Este es el caso de los complejos quirales de Mn(Salen), que además se han llegado a encapsular (“sheep in a bottle”, o barco en botella) dentro de cavidades de zeolitas de poro grande, tales como zeolita Y, EMT y K-10 mortmorilonita [130-133].

En el caso del MTO, se ha logrado su inmovilización en resinas de intercambio iónico y en matrices poliméricas especialmente diseñadas [109, 134]. Sin embargo y hasta la actualidad, no se conocen catalizadores heterogéneos para el sistema amina:MTO, ni siquiera para el MTO, que reproduzcan los excelentes resultados obtenidos en las reacciones de epoxidación de olefinas en fase homogénea para este tipo de catalizadores.

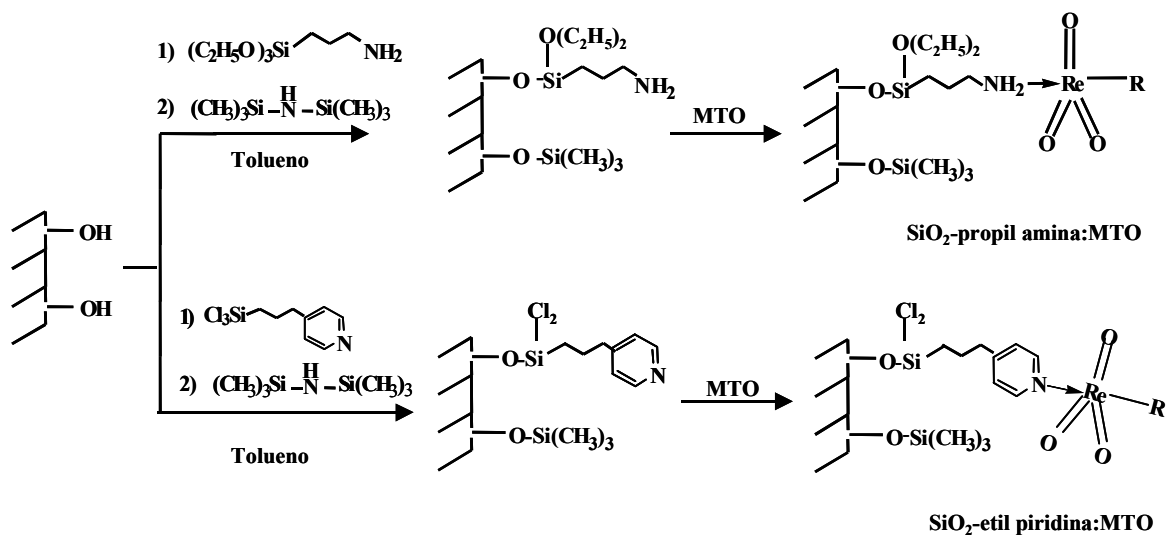
En este sentido, y en función de las innumerables ventajas de los catalizadores heterogéneos frente a los homogéneos, el paso siguiente para la optimización de los catalizadores basados en renio(VII) consistió en la heterogeneización de los aductos de base nitrogenada:MTO en distintos tipos de soportes inorgánicos basados en materiales amorfos o tamices moleculares, zeolitas laminares o deslaminadas, como por ejemplo sílice, zeolita Y, MCM-22, ITQ-2, entre otros.

La inmovilización de los complejos de Re se llevó a cabo empleando dos metodologías alternativas. En el caso de los soportes de tipo zeolítico, zeolita Y (Si/Al = 20) y MCM-22(Si/Al = ∞ y 50) se procedió a la formación de los correspondientes aductos amina:MTO en el interior de las cavidades zeolíticas mediante el encapsulado de los mismos (“**Alternativa I**”). Cuando el soporte utilizado fue el material deslaminado ITQ-2 (Si/Al = ∞ y 50), el acoplamiento del aducto amina:MTO en las copas del material deslaminado se realizó por interacción electrostática entre la amina bidentada y el soporte inorgánico. Así, seleccionando las aminas bidentadas 2,2'- y 4,4'-bipiridinas, y siguiendo la metodología descrita en el Procedimiento Experimental de esta memoria (Apartado 3.2.12, pág. nº 83), se obtienen los complejos de Re soportados

(Esquema 4.19). La formación del complejo en el interior de las cavidades, o en semi-cavidades de los materiales ITQ-2, se ha confirmado por espectroscopía IR, UV-Visible, y análisis químico de los sólidos obtenidos [135].



Esquema 4.19. Preparación de los complejos amina:MTO encapsulados en las zeolita Y y MCM-22, y (A) acople del aducto amina:MTO en el material deslaminado ITQ-2 (**Alternativa I**).



Esquema 4.20. Anclaje de los complejos amina:MTO sobre sílice amorfa y el material deslaminado ITQ-2 (**Alternativa II**).

Una segunda estrategia consistió en la inclusión de la base ligando, a partir del anclaje de la amina a la estructura de los soportes inorgánicos. En este caso se utilizaron sílice amorfa y el material deslaminado ITQ-2 ($\text{Si/Al} = 50$), para aprovechar la abundante población de grupos $=\text{Si-OH}$ que estos poseen en su superficie expuesta. De esta manera, se logran unir covalentemente, y mediante enlaces Si-O-C , nuestras aminas con grupos alcoxisilanos directamente a la estructura del soporte, para posteriormente realizar la coordinación del Re del MTO (Esquema 4.20), dando lugar a nuevos complejos metálicos inmovilizados (“**Alternativa II**”).

Los resultados de actividad catalítica obtenidos en la epoxidación de 1-hexeno, a través de la utilización de varios catalizadores heterogéneos basados en el encapsulado (Entradas 1 a 8), o anclaje (Entradas 9 a 12) de complejos amina:MTO en soportes de diferente estructura y composición, se encuentran detallados en la Tabla 4.25. En todos los casos los valores de actividad catalítica obtenidos son menores a los observados para los aductos amina:MTO en fase homogénea (Tabla 4.22).

En particular, los complejos 2,2'-bipiridina:MTO encapsulados en las zeolitas Y ($\text{Si/Al} = 20$) o MCM-22 ($\text{Si/Al} = \infty$ y 50), son los menos activos, especialmente en el caso de las muestras de MCM-22, donde su menor diámetro de poro puede desempeñar un papel fundamental. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que una vez formado el complejo metálico en el interior de la cavidad zeolítica, si bien es demasiado voluminoso para difundir hacia el medio de reacción, no es menos cierto que los sustratos voluminosos tendrán dificultades en acceder al interior del poro de la zeolita y reaccionar adecuadamente. Estos problemas de acceso son menores en el caso de usar 4,4'-bipiridina, siendo el correspondiente complejo soportado más activo y selectivo, con rendimientos a epóxido cercanos al 40% (Tabla 4.25, entrada 2).

Cuando en lugar de las zeolitas convencionales se utiliza el material deslaminado ITQ-2 ($\text{Si/Al} = \infty$) como soporte, y se inmovilizan aminas bidentadas por interacción electrostática, se observa muy poca actividad catalítica. Sin embargo, el aumento en el contenido de Al en el material deslaminado produce un marcado aumento en actividad ($\approx 70\%$) y selectividad

(95%), probablemente por estabilización del complejo en las proximidades de las copas del soporte.

Tabla 4.25. Epoxidación de 1-hexeno catalizada por aductos de amina-MTO soportados sobre distintos materiales silíceos inorgánicos y con H₂O₂ como oxidante.

Nº de Reacción	Soporte		Amina	Conversión (%Mol.) ^a (7 hs.)	Selectividad a Epóx. (%Mol.) (7 hs.)	Observaciones
	Tipo	Si/Al				
1	ZY(CBV-760)	20	2,2'-Bipiridina	13	95	Alternativa I
2	ZY(CBV-760)	20	4,4'-Bipiridina	37	100	Alternativa I
3	ZY(CBV-760)	20	"	0	-	Reuso de Nº 2
4	MCM-22	∞	2,2'-Bipiridina	10 ^c	100	Alternativa I
5	MCM-22	50	2,2'-Bipiridina	10 ^c	100	Alternativa I
6	ITQ-2	∞	4,4'-Bipiridina	3.5	58	
7	ITQ-2	50	4,4'-Bipiridina	69	95	
8	ITQ-2	50	"	0	-	Reuso de Nº 11
9	SiO ₂	-	<i>p</i> -2-triclorosilil- etil-piridina	100	72	Alternativa II
10	SiO ₂	-	"	0	-	Reuso de Nº 9
11	SiO ₂	-	3-trietoxisilil- propil amina	49	64	Alternativa II
12	SiO ₂	-	"	0	-	Reuso de Nº 12

a- Calculado como % de la máxima cantidad de 1-hexeno que puede ser convertido.- b- Condiciones de reacción: 5.5 mmol de sustrato, 1.5 mmol de H₂O₂, 100 mg de catalizador (0.05-0.1% de complejo soportado), 6 g de diclorometano, durante 7 horas a -5 °C. c- A las 22.5 hs.-

Como se esperaba, los complejos con el MTO anclado a la sílice a través del grupo amino primario del organosilano conducen a mayor actividad catalítica (conversión ≈ 50%) que la observada con los complejos encapsulados, o inmovilizados por interacción electrostática, aunque en detrimento de la selectividad al epóxido. Más aún, cuando la amina del grupo alcoxisilano es la piridina, tanto la conversión (100%) como la selectividad (72%) se incrementan de manera considerable (Tabla 4.25, entrada 9). Estos resultados pueden explicarse considerando que la coordinación con la piridina

estabiliza mucho más el sistema MTO/H₂O₂, acelerando la epoxidación del alqueno. Por el contrario, las aminas primarias son donores de electrones débiles y pueden producir vacantes de coordinación en el centro metálico, que serían aprovechadas por especies OH⁻ para coordinarse, y de esta manera, conducir a la descomposición del complejo.

Independientemente del método de heteroginización empleado, en todos los casos se observa pérdida total de la actividad catalítica al proceder a la reutilización de los catalizadores, es decir, cuando se dispone el catalizador sólido usado, y después de la debida filtración y recuperación, en contacto con una nueva mezcla reaccionante con alqueno y H₂O₂. Así mismo, la disolución orgánica filtrada y vuelta a reaccionar, no ofrece ningún cambio en la cantidad y distribución de los productos, incluso frente al agregado de nuevas cantidades de H₂O₂.

La inactividad de los sólidos y líquidos recuperados de la reacción demuestra la pérdida del metal hacia la disolución, que ocurre fundamentalmente por descomposición del complejo amina:MTO, tanto en el transcurso del proceso catalítico como durante las operaciones de recuperación del catalizador.

También existe un importante efecto de soporte en los catalizadores ensayados, estando la capacidad de anclaje de los mismos directamente relacionada con el contenido de aluminio en la estructura silícea inorgánica, además del efecto típico de estructura o confinamiento en las cavidades. En este sentido, la utilización de materiales deslaminados o tamices moleculares mesoporosos ofrecería algunas ventajas frente a los materiales zeolíticos convencionales.

Así, aunque estos caminos de heteroginización consiguen incluir los complejos en los soportes, alcanzando buenas actividades catalíticas en la epoxidación de olefinas, no previenen de manera eficaz el “*leaching*” del metal hacia la fase líquida. Sin embargo, esta línea de investigación se encuentra abierta a nuevas posibilidades en búsqueda de los resultados deseados.

4.6. CONCLUSIONES.

Se pueden conseguir catalizadores del tipo Ti-Beta activos y selectivos en la epoxidación de olefinas con H_2O_2 acuoso como oxidante mediante la adecuada selección de las condiciones de síntesis del material, realizando la preparación en medio fluoruro para evitar la proliferación de grupos silanoles libres en la superficie del catalizador, logrando catalizadores altamente hidrófobos. Al comparar muestras de catalizadores Ti-Beta(F) y Ti-Beta(OH) con el mismo contenido en Ti (como % de TiO_2), se concluye que el catalizador hidrófobo produce mayores rendimientos a epóxido que la zeolita Ti-Beta(OH).

Otra alternativa es la modificación de las propiedades de adsorción de los materiales Ti-Beta sintetizados en medio básico (OH) a través de procesos de sililación post-síntesis, transformando la superficie hidroxilada en hidrófoba mediante la funcionalización con grupos alquil-sililo. Cualquiera de los dos caminos conduce a catalizadores con alta eficiencia en la utilización del hidroperóxido inorgánico (selectividades al H_2O_2 superiores al 80%), y fundamentalmente con excelentes rendimientos al epóxido cuando las muestras poseen altos contenidos en Ti (cantidad de TiO_2 superior al 5-6%).

Los estudios de la influencia de posibles agentes desactivantes en la epoxidación de olefinas catalizada por Ti-MCM-41 indican que el glicol es el más importante de ellos, existiendo dos vías alternativas para preservar la actividad catalítica del sólido. Una de ellas consiste en evitar la formación de los glicoles, mediante el incremento de la hidrofobicidad de la superficie del sólido por el tratamiento de sililación post-síntesis y su correspondiente optimización, conduciendo a rendimientos cuantitativos al epóxido deseado. Otra opción es introducir una mayor cantidad de Ti en el catalizador Ti-MCM-41-Sil. (\approx 5% de TiO_2), actuando algunos sitios de Ti como atrapadores del glicol, aunque en este caso se observan descensos en la conversión de olefina y también desactivación.

Con la utilización de Ti-MCM-41 con hidroperóxidos orgánicos como oxidantes se obtienen elevadas conversiones del limoneno y selectividades hacia los productos deseados (rendimientos a epóxido $>$ 65%), observándose

una marcada disminución, tanto en conversiones como en selectividad, al aumentar el contenido de Ti en la estructura. Tras la modificación de las propiedades de adsorción del sólido por el proceso de sililación, la actividad catalítica aumenta significativamente debido a la disminución de la velocidad de desactivación producto de la adsorción de glicoles en la superficie del sólido. Similares efectos se consiguen al trabajar en condiciones de atmósfera inerte y en ausencia de agua.

Pueden conseguirse excelentes resultados en la epoxidación de α -pineno (rendimientos a epóxido \approx 65%) trabajando con TBHP o HPC como oxidantes y Ti-MCM-41-Sil. como catalizador, aunque la proliferación de compuestos oxigenados próticos, aún en muy pequeña proporción, conduce a la desactivación progresiva del catalizador.

La optimización del sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / hidroperóxido orgánico produce excelentes rendimientos a epóxido ($>$ 75% a las 5 horas) en la epoxidación selectiva de α -pineno, conservando el catalizador su actividad después de 4 re-ciclos. Esta actividad catalítica puede incrementarse de manera eficiente mediante la eliminación del agua presente en el medio de reacción, o a través del agregado de aditivos como el MgO [A.A.]. De esta manera, pueden obtenerse conversiones del terpeno superiores al 90% y selectividades al epóxido cercanas al 90% (rendimientos a epóxido $>$ 80%), valores hasta ahora nunca reportados para este tipo de sustratos en condiciones de reacción susceptibles de ser escaladas a nivel industrial.

Materiales conteniendo sitios activos de Ti accesibles y altamente ordenados pueden prepararse por anclaje de especies de titanoceno sobre el material deslaminado ITQ-2, demostrando el catalizador Ti-ITQ-2 obtenido estabilidad y actividad en la epoxidación de olefinas con hidroperóxidos orgánicos, con altos niveles de conversión y selectividad a los epóxidos deseados. El proceso de sililación post-síntesis aumenta la actividad catalítica observada con Ti-ITQ-6, especialmente con altos contenidos en Ti, mostrando estos materiales altas conversiones (\approx 90%) y selectividades ($>$ 80%) cuando se utiliza el terpinoleno como sustrato.

La zeolita deslaminada Ti-ITQ-6 es un material estable, capaz de catalizar de manera selectiva reacciones de epoxidación de diversas olefinas y terpenos utilizando H_2O_2 acuoso como agente oxidante, y sin limitaciones difusionales hacia los reactantes. En este sentido, los valores de actividad y selectividad al epóxido alcanzadas con olefinas lineales o pequeñas son similares a los de una Ti-Beta, con la ventaja de una mayor accesibilidad a los sitios activos lograda mediante el proceso de deslaminación del respectivo precursor laminar cuando los reactantes utilizados son voluminosos, como en el caso de los terpenos ensayados.

La adición de bases nitrogenadas mono y bidentadas debidamente seleccionadas a soluciones de metiltrioxorenio (VII) (MTO) lleva a la obtención de aductos amina:MTO, en la mayoría de los casos suficientemente estables y altamente eficientes en la epoxidación catalítica de 1-hexeno, demostrándose que ligandos nitrogenados fuertemente donores inducen buena actividad y selectividad en la epoxidación de 1-hexeno. Significativamente, piridinas mono y polihalogenadas conducen a catalizadores excelentes y estables con altas selectividades y turnovers en reacciones de epoxidación. Además, moderados valores de estereoinducción pueden obtenerse cuando las epoxidaciones se llevan a cabo con complejos quirales de renio formados con (S)-2-aminometilpirrolidina, R-(+)-feniletilamina y L-prolinamida.

Los complejos de amina:MTO encapsulados en soportes zeolíticos ofrecen bajos niveles de conversión en la epoxidación de 1-hexeno debido al impedimento que tienen los reactantes de acceder al interior de las cavidades ocupadas por los complejos. Este problema de accesibilidad puede salvarse utilizando el material deslaminado ITQ-2, aunque en este caso es necesario aumentar el contenido de Al en red para facilitar las interacciones electrostáticas entre complejo y soporte. Cuando los complejos se anclan sobre sílice se obtienen altos rendimientos a epóxido ($\approx 70\%$), aunque la naturaleza inestable de los catalizadores imposibilita su reciclado.

Referencias Bibliográficas.

1. Jorgensen, K. A., *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 431.
2. Kirk, R. E., Othmer, D. F., "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 9, 4ª Ed., John Wiley & Sons, Nueva York, **1994**, 915.
3. "Chemical & Engineerin News", Junio 24, **2002**, 60-82.
4. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim.*, **1879**, 31, 482.
5. Phillips, *Trans. Am. Phil. Soc.*, **1893**, 17, 149.
6. Lefort, T. E. (Soc. Fr. Cat. Gén.), *FR Pat.* 729,952 , **1931**, y 771,650 , **1934**.
7. Lefort, T. E., *US Pat.* 1,998,878 , 1935.
8. Schmidt, J. P. (Oxirane Corp.), *US Pat.* 3,988,353 , **1976**.
9. Wattimena, F., Wulff, H. P. (Shell Oil Company), *GB Pat.* 1,249,079 , **1971**.
10. Sheldon, R. A., van Doorn, J. A., *J. Catal.*, **1973**, 31, 427.
11. Hutter, R., Mallat, T., Baiker, A., *J. Catal.*, **1995**, 153, 177.
12. Dusi, M., Mallat, T., Baiker A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **2000**, 42 (1-2), 213.
13. Kalvachev, Y. A., Hayashi, T., Tsubota, S., Haruta, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 110, 965.
14. Haruta, M., Uphade, B. S., Tsubota, S., Miyamoto, A., *Research On Chemical Intermediates*, **1998**, 24(3), 329.
15. Kalvachev, Y. A., Hayashi, T., Tsubota, S., Haruta, M., *J. Catal.*, **1999**, 186(1), 228.
16. Taramaso, M., Perego, G., Notari, B., *US Pat.* 4,410,501 , **1983**.
17. Notari, B., *Catal. Today*, **1993**, 18, 163.
18. Camblor, M. A., Corma, A., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 589.
19. Corma, A., Camblor, M. A., Esteve, P., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1994**, 145, 151.
20. Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., *SP Pat.* 9,301,327 , **1993**; extendida a Europa y U.S.A. PCT/ES94/00059 , **1994**.
21. Corma, A., Domine, M. E., Peña, M. L., Rey, F., *WO* 004460 A1 , **2000**.
22. Primo Yúfera, E., "Química Orgánica Básica y Aplicada. De la molécula a la industria", Vol. 2, Ed. Reverté, Barcelona, **1995**.
23. Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H., "Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses", 2ª Ed., VCH Publishers, Nueva York, **1990**.
24. Kaminska, J., Schewegler, M. A., Hoefnagel, A. J., van Bekkum, H., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1992**, 111, 432.
25. Hölderich, W. F., Heitmann, G., *Catal. Today*, **1997**, 38, 227.
26. Anderson, W. K., Veysoglu, T., *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 2267.
27. Banthorpe, D. V., Barrow, S. F., *Chem. Ind.*, **1981**, 14, 502.
28. Venturello, C., Alnieri, E., Ricci, M., *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 3831.
29. Texeira, M. F., Antunes, O. A. C., *Catal. Lett.*, **1996**, 38, 133 ; **1996**, 42, 213.
30. Sheldon, R. A., *Catal. Today*, **1994**, 19, 215.
31. Sheldon, R. A., *CATTECH*, Dec. **1997**, 95.
32. Barret, P., Pautet, F., Daudon, M., Sabot, J. F., *Pharm. Acta Helv.*, **1987**, 62, 348.
33. Fdil, N., Romane, A., Allaoud, S., Karim, A., Castanet, Y., Morteaux, A., *J. Mol. Catal.*, **1996**, 108, 15.

34. Lajunen M., Koskinen, A. M. P., *Tet. Lett.*, **1994**, 35, 4461.
35. Aregawal, D. D., et al. *Indian J. Chem., Sect. A*, **1997**, 36A(2), 164.
36. Venturello, C., D'Aloisio, R., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 1553.
37. Ishii, Y., Kazumasa, Y., Ura, T., Yamada, H., Yoshida, T., Ogawa, M., *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3587.
38. Blaser, H.-U., *Catal. Today*, **2000**, 60, 161.
39. Corma, A., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2373.
40. Notari, B., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1987**, 37, 413.
41. Clerici, M. G., Ingallina, P., *J. Catal.*, **1993**, 140, 71.
42. Huybrechts, D. R. C., Vaesen, I., Li, H. X., Jacobs, P. A., *Catal. Lett.*, **1991**, 8, 237.
43. Hölderich, W. H., Barsnick, U., en: "*Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*", eds. R. A. Sheldon, H. van Bekkum, Wiley-VCH, **2001**, 217.
44. Gorzynski Smith, J., *Synthesis*, **1984**, 629.
45. Schönfeldt, Ph. D. N., "*Surface active Ethylene Oxide adducts*", Pergamon Press Ltd., London, **1969**, 68.
46. Corma, A., Esteve, P., Martínez, A., Valencia, S., *J. Catal.*, **1996**, 152, 18.
47. Corma, A., Esteve, P., Martínez, A., *J. Catal.*, **1996**, 161, 11.
48. Blasco, T., Camblor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Guil, J. M., Martínez, A., Perdigón-Melón, J. A., Valencia, S., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 75.
49. Notari, B., *Advances in Catalysis*, **1995**, 41, 253.
50. Geobaldo, F., Bordiga, S., Zecchina, A., Gianello, E., Leofanti, G., Petrini, G., *Catal. Lett.*, **1992**, 16, 109.
51. Emeis, C. A., *J. Catal.*, **1996**, 141, 347.
52. Bellamy, L. J., "*The infrared spectra of complex molecules*", Vol. 1, Ed. Chapman and Hall, **1975**, pág. 374.
53. Neri, C., Espósito, A., Anfossi, B., Buonomo, F., *EP Pat.* 100,119 , **1984**.
54. Máspero, F., Romano, U., *EP Pat.* 190,609 , **1986**.
55. Clerici, M. G., Romano, U., *EP Pat.* 230,949 , **1987**.
56. Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., Sánchez, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 69.
57. Corma, A., Domine, M., Gaona, J., Jordá, J. L., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., Rey, F., McCulloch, B., Nemeth, L., Tsuji, J., *Chem. Commun.*, **1998**, 2211.
58. Corma, A., Jordá, J. L., Navarro, M. T., Rey, F., *Chem. Commun.*, **1998**, 1899.
59. Corma, A., Jordá, J. L., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., Rey, F., Tsuji, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 129, 169.
60. Jorda-Moret, J. L., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, **2001**.
61. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., eds., "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*", Vol. 1, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
62. Bauer, K. et al. "*Common Fragrance and Flavors Materials: Preparation, Properties and Uses*", 2nd Ed. VCH Publishers, NY, **1985**.
63. Sreiber, W. L., Scharpf, Jr., L. G., Katz, I., *CHEMTECH*, **1997**, 58.
64. Kraft, P., Bajgrowicz, J. A., Denis, C., Fráter, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2980.
65. Hölderich, W. F., Röseler, J., Heitmann, G., Liebens, A. T., *Catal. Today*, **1997**, 37, 353.
66. Firmenich S. A., *EP* 155591 , **1988**.

67. Villa de P., A. L., De Vos, D. E., Montes de C., C., Jacobs, P. A., *Tetrah. Lett.*, **1998**, *39*, 8521.
68. Villa de P., A. L., Sels, B. F., De Vos, D. E., Jacobs, P. A., *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 7267.
69. Martins, R. R. L., Neves, M. G. P. M. S., Silvestre, A. J. D., Simões, M. M. Q., Silva, A. M. S., Tomé, A. C., Cavaleiro, J. A. S., Tagliatesta, P., Crestini, C., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **2001**, *172*, 33.
70. Sakamoto, T., Pac, Chyongjin, *Tetrah. Lett.*, **2000**, *41*(51), 10009.
71. Teixeira Gomes, M. F., Antunes, O. A. C, *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **1997**, *121*, 145.
72. Teixeira Gomes, M. F., Antunes, O. A. C, *Catal. Lett.*, **1996**, *42*, 213.
73. Suh, Y.-W., Son, T.-M., Kim, N.-K., Ahn, W.-S., Rhee, H.-K., *J. Mol. Catal. A:Chem.*, **2001**, *174* (1-2), 249.
74. Trong On, D., Kapoor, M. P., Joshi, P. N., Bonneviot, L., Kaliaguine, S., *Catal. Lett.*, **1997**, *44*, 171.
75. Corma, A., Domine, M. E., Susarte, M., Rey, F., *WO 0054880*, **2000**.
76. Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 147.
77. Corma, A., *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 2373.
78. Peña-López, M. L., *Tesis Doctoral*, Instituto de Tecnología Química, Univ. Politécnica de Valencia, **2002**.
79. Zhang, J.L., He, B., Matsuoka, M., Yamashita, H., Anpo, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, *135*, 5045.
80. Maschmeyer, T., Rey, F., Sankar, G., Thomas, J. M., *Nature* **1995**, *278*, 159.
81. Millini, R., Perego, G., Parker Jr., W. O., Bellussi, G., Carluccio, L., *Microporous Mater.*, **1995**, *4*, 221.
82. Corma, A., Fornés, V., *Nature*, **1998**, *396*, 353.
83. Corma, A., Díaz, U., Fornés, V., Jordá, J. L., Domine, M., Rey, F., *Chem. Commun.*, **1999**, 779.
84. Marchese, L., Gianotti, E., Maschmeyer, T., Martra, G., Coluccia, S., Thomas, J. M., *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D*, **1997**, *11*, 1707.
85. Marchese, L., Maschmeyer, T., Gianotti, E., Coluccia, S., Thomas, J. M., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 8836.
86. Blasco, T., Cambor, M. A., Corma, A., Perez-Pariente, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115* 11806.
87. Bordiga, S., Coluccia, S., Lamberti, C., Marchese, L., Zecchina, A., Boscherini, F., Buffa, F., Genoni, F., Leofanti, G., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 4125.
88. Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1995**, *156*, 65.
89. Rey, F., Sankar, G., Maschmeyer, T., Thomas, J. M., Bell, R. G., Greaves, G. N., *Topics Catal.*, **1996**, *3*, 121.
90. Zhang, W., Froeba, M., Wang, J., Tanev, P. T., Wong, J., Pinnavaia, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9164.
91. Sindorf, D. W., Marciel, G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 3767.
92. Domine, M., Corma, Fornés, V., A., Díaz, U., Jordá, J. L., Rey, F., *WO 0034181*, **2000**.
93. Wu, P., Tatsumi, T., *Chem. Commun.*, **2001**, 897.
94. Corma, A., Díaz, U., Domine, M. E., Fornés, V., *Chem. Commun.*, **2000**, 137.
95. Serrano, D. P., Li, H. X., Davis, M. E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 745.
96. Collins, A. N., Sheldrake, G. N., Crosby, J., "Chirality in Industry", Vol. 1, Ed. Wiley, NY, **1992**.

97. Katsuki, T., Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5974.
98. Hanson, R. M., *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 437.
99. Jacobsen, E. N., Zhang, W., *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 2296.
100. Zhang, W., Loebach, J. L., Wilson, S. R., Jacobsen, E. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2801.
101. Chang, S., Galvin, J. M., Jacobsen, E. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 6937.
102. Irie, R., Noda, K., Ito, Y., Matsumoto, N., Katsuki, T., *Tet. Lett.*, **1990**, 7345.
103. Wang, Z. X., Tu, Y., Frohn, M., Zhang, J.-R., Shi, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 11224.
104. Tu, Y., Wang, Z.-X., Shi, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 9806.
105. Wong, M.-K., Ho, L.-M., Zheng, Y.-S., Ho, C.-Y., Yang, D., *Organic Letters*, **2001**, *3*, 2587.
106. Page, P. C. B., Rassias, G. A., Barros, D., Ardakani, A., Buckley, B., Bethell, D., Smith, T. A. D., Alexandra, A. M. Z., *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 6926.
107. van Vliet, M. C. A., Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., *Chem. Commun.*, **1999**, 821.
108. Herrmann, W. A., Kuchler, J. G., Felixberger, J. K., Herdtweck, E., Wagner, W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1988**, *27*, 394.
109. Herrmann, W. A., Fritz-Meyer-Weg, D. M., Wagner, W., Kuchler, J. G., Weichselbaumer, G., Fischer, R., *US Pat.* 5 155 247 , **1992**.
110. Herrmann, W. A., Wang, M., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 1641.
111. Adam, W., Herrmann, W. A., Saha-Möller, C. R., Shimizu, M., *J. Mol. Catal.*, **1995**, *97*, 15.
112. Huston, P., Espenson, J. H., Bakac, A., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4517.
113. Yamazaki, S., Espenson, J. H., Huston, P., *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 4683.
114. Herrmann, W. A., Fischer, R. W., Scherer, W., Rauch, M. U., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 157.
115. Adam, W., Mitchell, C. M., *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 578.
116. Boelow, T. D., Spilling, C. D., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 2717.
117. Herrmann, W. A., Kün, F. E., Mattner, M. R., Artus, G. R. J., Geisberger, M. R., Correia, J. D. G., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, *538*, 203.
118. Herrmann, W. A., Kühn, F. E., Rauch, M. U., Correia, J. D. G., Artus, G., *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 2914.
119. Rudolph, J., Reddy, K. L., Chiang, J. P., Sharpless, K. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 6189.
120. Copéret, C., Adolfsson, H., Sharpless, K. B., *Chem. Commun.*, **1997**, 1565.
121. Villa de P., A. L., De Vos, D. E., Montes de C., C., Jacobs, P. A., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 8521.
122. Herrmann, W. A., Kuchler, J. G., Weichselbaumer, G., Herdtweck, E., Kiprof, P., *J. Organomet. Chem.*, **1989**, *372*, 351.
123. Herrmann, W. A., Fischer, R. W., Rauch, M. U., Scherer, W., *J. Mol. Catal.*, **1994**, *86*, 243.
124. Copéret, C., Adolfsson, H., Chiang, J. P., Khuong, T.-A. V., Yudin, A. K., Sharpless, K. B., *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 1740.
125. Copéret, C., Adolfsson, H., Chiang, J. P., Yudin, A. K., Sharpless, K. B., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 761.
126. Herrmann, W. A., Fischer, R. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 3223.
127. Tucker, C. E., Davenport, K. G., *US Pat.* 5,618,958 , **1997**.

128. Minutolo, F., Pini, D., Salvadori, P., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 3375.
129. Vankelecom, I. E. J., Tas, D., Parton, R. F., Vandevyver, V., Jacobs, P. A., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1346.
130. Sabater, M. J., Corma, A., Domenech, A., Fornés, V., García, H., *Chem. Commun.*, **1997**, 1285.
131. Ogunwumi, S. B., Bein, T., *Chem. Commun.*, **1997**, 901.
132. Bowers, C., Dutta, P. K., *J. Catal.*, **1990**, 122, 271.
133. Fraile, J. M., García, J. I., Massam, J., Mayoral, J. A., *J. Mol. Catal. A*, **1998**, 136, 47.
134. Sales, H., Mandelli, D., Cesquini, R., Sato, S., Schucahrdt, U., *Actas do XVIII Simp. Ibero-Americano de Catálise*, Eds. J. Morfão, J. L. Faria, J.L. Figueiredo, Porto, Portugal, **2000**, p. 557.
135. Sabater, M. J., Domine, M. E., *J. Mol. Catal.*, **2003** (Enviado).

Capítulo 5

REACCIONES DE OXIDACIÓN DE SULFUROS

5.1. INTRODUCCIÓN.

Uno de los objetivos más importantes en el área de la química del petróleo y del refino es la producción de combustibles líquidos con menores contenidos de azufre, siendo de consenso general en la legislación de la mayoría de los países el llevar los niveles de azufre por debajo de las 10 ppm en todos los combustibles comerciales en los próximos 10 años.

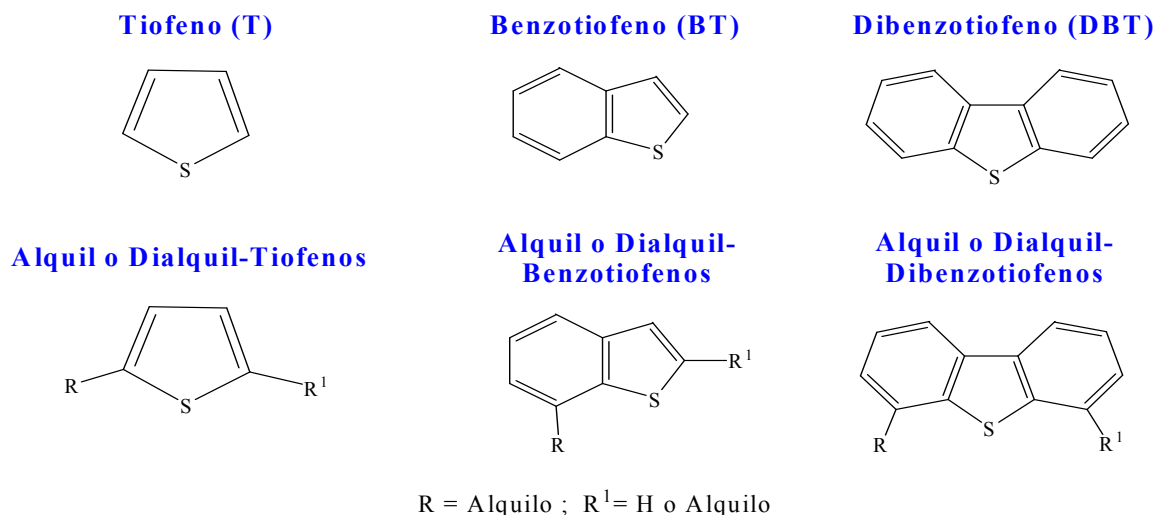
Entre los compuestos de azufre más comunes presentes en cortes de gasolina se pueden citar sulfuros, disulfuros, mercaptanos, tiofeno y sus derivados alquilados, y benzotiofeno [1] (Esquema 5.1), en cantidades que oscilan entre las 100 y 2000 ppm.

En el caso de las fracciones del destilado de petróleo normalmente utilizadas como alimentación diesel, los compuestos de azufre predominantes son benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus respectivos derivados alquilados (Esquema 5.1). En general, estas fracciones del destilado del petróleo poseen una temperatura inicial de destilación superior a 160 °C, destilando el 90% de los componentes de 290 a 360 °C, dependiendo del grado de fuel del combustible [1]. Esta fracción suele contener entre el 1 y 4% de compuestos de S de alto peso molecular, aunque en el caso de fracciones pretratadas (hidrotratadas) la cantidad de S puede oscilar entre 50 y 300 ppm.

Todos los compuestos de azufre antes mencionados son causantes de corrosión en los equipos de refino y en los motores de combustión, y de envenenamiento de catalizadores utilizados en refinerías o en convertidores catalíticos de efluentes gaseosos [2]. Además, estos compuestos son una de las mayores causas de polución, debido a que sometidos a combustión se convierten en óxidos de azufre, los cuales liberados en la atmósfera dan lugar a la formación de oxi-ácidos que contribuyen al fenómeno conocido como lluvia ácida [3].

La reducción paulatina de los contenidos de S de la gasolina y diesel comerciales motivada por los requerimientos legislativos cada vez más restrictivos, estimularon un gran desarrollo de los procesos de hidrodesulfurización (HDS), los cuales han dominado ampliamente la

desulfurización de combustibles líquidos en el pasado [4]. Sin embargo, la necesidad de mayores disminuciones en los niveles de azufre en la composición de las fracciones gasolina y diesel, ha impulsado el desarrollo de tecnologías alternativas, que por sí solas o, preferentemente, en combinación con los hidrotreatamientos permitan disminuir el contenido de S por debajo de 10 ppm.

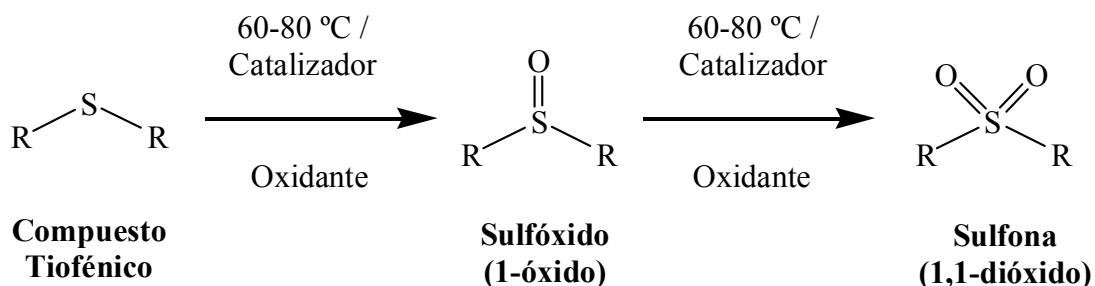


Esquema 5.1. Tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), y sus respectivos derivados alquilados.

Se han explorado diversos procesos alternativos o complementarios para desulfurización de gasolina y diesel, como adsorción directa de los compuestos de azufre sobre soportes sólidos [5], bio-procesado mediante la utilización de micro-organismos [6,7], y diversas metodologías de oxidación selectiva [8-10]; además de la aplicación de tecnologías alternativas a procesos ya conocidos, como es el caso del nuevo proceso OATS (proceso BP) [11].

En el caso de los procesos de desulfurización oxidativa (ODS), se busca un sistema económico que sea suficientemente selectivo para oxidar los compuestos con azufre a sus correspondientes productos oxidados (sulfóxidos o sulfonas, Esquema 5.2), incrementando así su polaridad y peso molecular para facilitar su posterior separación por extracción o destilación. Hasta el momento no se ha comercializado ningún proceso comercial de desulfuración

oxidativa debido fundamentalmente a la combinación de requerimientos regulatorios y económicos a escala industrial, si bien existe una gran variedad de ellos en desarrollo [12].



Esquema 5.2. Oxidación de compuestos de sulfuros a sus correspondientes derivados oxigenados (sulfóxidos y sulfonas).

Se ha descrito la utilización de peroxiácidos orgánicos, como el ácido peroxiacético, para la eliminación de sulfuros, disulfuros y mercaptanos presentes en combustibles líquidos consiguiendo disminuciones del 95% en el contenido de azufre de algunas gasolinas trabajando a temperaturas entre 2 y 100°C [13]. Otros peróxidos e hidroperóxidos orgánicos se han utilizado también con este tipo de compuestos azufrados, cuyos derivados oxigenados son fácilmente obtenibles mediante tratamientos suaves (*"sweetening oxidation"*) [14].

Los heteropoliácidos del tipo peroxotungstosulfatos en sistemas bifásicos, con H₂O₂ como oxidante y agentes de transferencia de fase, son capaces de oxidar mercaptanos, dibenzotiofenos y alquil-dibenzotiofenos [15]. De la misma manera, el sistema homogéneo compuesto por el catalizador de metil-trioxo-renio (MTO-Re), H₂O₂ y un disolvente, es activo en la oxidación de mercaptanos y derivados dibenzotiofénicos [16]. Sin embargo, tanto los heteropoliácidos como el complejo metálico MTO-Re son menos efectivos con los compuestos tiofénicos y benzotiofénicos.

En general, la oxidación selectiva de la familia de compuestos tiofénicos, benzotiofénicos y dibenzotiofénicos es problemática, y todavía no se ha desarrollado un método eficiente que pueda llevar a cabo la oxidación conjunta de todos los compuestos mencionados con total éxito.

La utilización de catalizadores sólidos del tipo Ti-silicalitas en líquidos que contienen compuestos de azufre consigue bajos niveles de conversión a las correspondientes sulfonas [17]. Si bien los catalizadores del tipo TS-1 y TS-2, basados en titanosilicatos microporosos con estructura zeolítica [18], permiten la oxidación selectiva de distintos sulfuros con agua oxigenada en dos fases, una formada por la fase hidrocarburo y otra la fase acuosa a las que se les añade un disolvente [19, 20]. Su pequeña apertura de poro imposibilita su uso en procesos en los que están involucradas moléculas más grandes como es el caso de los benzotiofenos, dibenzotiofenos, y sus respectivos homólogos alquil, di-alquil y tri-alquil sustituidos, principales componentes del diesel, y cuya oxidación es la más problemática.

En el año 2001, se ha llevado a cabo la oxidación de compuestos de azufre presentes en queroseno en un sistema bifásico, que comprende una fase de hidrocarburos y una fase acuosa, en presencia de un agente oxidante soluble en la fase acuosa (H_2O_2 acuoso), añadiendo acetonitrilo como codisolvente y utilizando la zeolita Ti-Beta y el material mesoporoso Ti-HMS como catalizadores [21, 22]. La presencia de un medio bifásico obliga a introducir un proceso subsiguiente de separación de las fases, así como a la recuperación del disolvente que se encuentra en una fase junto al H_2O y a la mayor parte de los productos de oxidación de los compuestos de azufre. De acuerdo con trabajos previos en los que la zeolita Ti-Beta se ha utilizado para reacciones de epoxidación de olefinas, se insiste en que el Ti activo se encuentra localizado en la red, siendo el Ti extrarred o Ti en posiciones no reticulares perjudicial para el proceso de epoxidación [22, 23].

Ya en 1996 [24] se mostró en nuestro laboratorio que la zeolita Ti-Beta y el material Ti-MCM-41 eran capaces de oxidar compuestos sulfurados voluminosos para producir sulfóxidos y sulfonas, utilizando tanto H_2O_2 como hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP) como agentes oxidantes, abriendo el camino para llevar a cabo la oxidación selectiva de los compuestos de azufre de alto peso molecular presentes en la fracción diesel. Así pues, en este capítulo se estudiará el comportamiento de los catalizadores zeolíticos Ti-Beta y del material mesoporoso Ti-MCM-41 en la oxidación selectiva de compuestos

de azufre normalmente presentes en fracciones de alimentación de gasolina y diesel. El método de oxidación se optimizará trabajando sin disolvente alguno y en una sola fase, y utilizando como agente oxidante H_2O_2 , o mejor aún, un hidroperóxido orgánico (TBHP), para otorgar mayor flexibilidad al proceso. Cabe destacar, que la utilización de hidroperóxidos orgánicos como el TBHP permite llevar a cabo un proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre en combustibles líquidos en el que, además de eliminar etapas posteriores de separación de fases, se produce como subproducto *tert*-butanol, compuesto que eleva el octanaje e introduce oxígeno en la gasolina o el diesel.

5.2. ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA DE TAMICES MOLECULARES MICRO- Y MESOPOROSOS CONTENIENDO TITANIO EN REACCIONES DE OXIDACIÓN DE SULFUROS.

El estudio de actividad catalítica de los catalizadores sólidos del tipo Ti-Beta y Ti-MCM-41 se llevó a cabo con compuestos de azufre representativos de los que se encuentran presentes en gasolinas y diesel, así como con fracciones industriales. La secuencia del estudio ha sido la siguiente:

- *Reacciones con compuestos modelo* (disoluciones de un componente o compuesto de S puro en un disolvente seleccionado),
- *Reacciones con Gasolina Simulada [A], [B] y [C]* (alimentaciones compuestas por varios compuestos de S en cantidades conocidas y disueltos en hidrocarburos lineales y aromáticos que simulan una alimentación de la fracción gasolina),
- *Reacciones con Diesel Simulado [A] y [B]* (alimentaciones compuestas por varios compuestos de S en cantidades conocidas y disueltos en hidrocarburos lineales y aromáticos que simulan una alimentación de la fracción diesel),
- *Reacciones con Gasolina Real [HCN]* (Corte de gasolina pesada suministrada por CEPESA),

- *Reacciones con Diesel Real [LCO] y [LCO-pretratado]* (Cortes de gasóleo de vacío y gasóleo de vacío hidrotratado suministrados por CEPSA),

Las composiciones de las alimentaciones antes mencionadas se encuentran detalladas en el Capítulo 3 de esta memoria (Proced. Experimental, Apartado 3.4.2.2, pág. nº 105), así como las condiciones generales de reacción (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.2.2, pág. nº 104) y el método de análisis de los productos de reacción empleado en cada caso (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.5.1, pág. nº 110).

También en el Capítulo 3, Apartado 3.2, se encuentran descritas las síntesis de los materiales utilizados, zeolita Ti-Beta hidrófoba, sintetizada en medio F⁻ (Ver Proced. Experimental, pág. nº 74) y material mesoporoso Ti-MCM-41 (Ver Proced. Experimental, pág. nº 79).

5.2.1. Estudio del catalizador zeolítico Ti-Beta.

5.2.1.1. Efecto del tipo de oxidante y del disolvente en la oxidación de compuestos modelo.

Como ya se ha comentado [17,18,24], titanosilicatos microporosos como TS-1 y Ti-Beta son capaces de oxidar alquil- y aril-sulfuros a sus correspondientes sulfóxidos y sulfonas con altos niveles de conversión, utilizando un co-disolvente, y H₂O₂ como oxidante. Con este mismo oxidante y cuando los compuestos azufrados son del tipo tiofénicos y benzotiofénicos, sólo la zeolita Ti-Beta se ha mostrado activa en su oxidación a los correspondientes derivados oxigenados [21,22]. Sin embargo, en estos casos es necesaria la presencia de grandes cantidades de co-disolvente, como por ejemplo acetonitrilo [22]. Si el objetivo final consiste en aplicar el proceso para la oxidación selectiva de los compuestos de S presentes en combustibles líquidos, para la posterior eliminación de los mismos, un sistema de dos fases puede causar serias dificultades operativas con el agregado de un paso adicional, consistente en la separación de los componentes de la fase

compuesta por disolvente + agua, a lo que se añade el manejo de enormes cantidades de disolvente.

En este sentido, se realizaron experimentos comparativos de actividad catalítica de Ti-Beta(F⁻) (2% en peso de TiO₂) utilizando como disolvente acetonitrilo y n-heptano, tanto con H₂O₂ (Sol. acuosa al 35% en peso) como con TBHP (Sol. al 80% en di-t-butil-peróxido) como oxidantes. El compuesto de S seleccionado como molécula prueba fue el benzotiofeno (BT). Los experimentos se llevaron a cabo mezclando 0.1 g del sustrato, 0.025 g de catalizador, 10 g de disolvente a 80 °C durante 5 horas. La reacción de oxidación procedió hacia la formación de sulfona como único producto, observándose sólo trazas del correspondiente sulfóxido intermedio (Esquema 5.2) en la primera media hora de reacción.

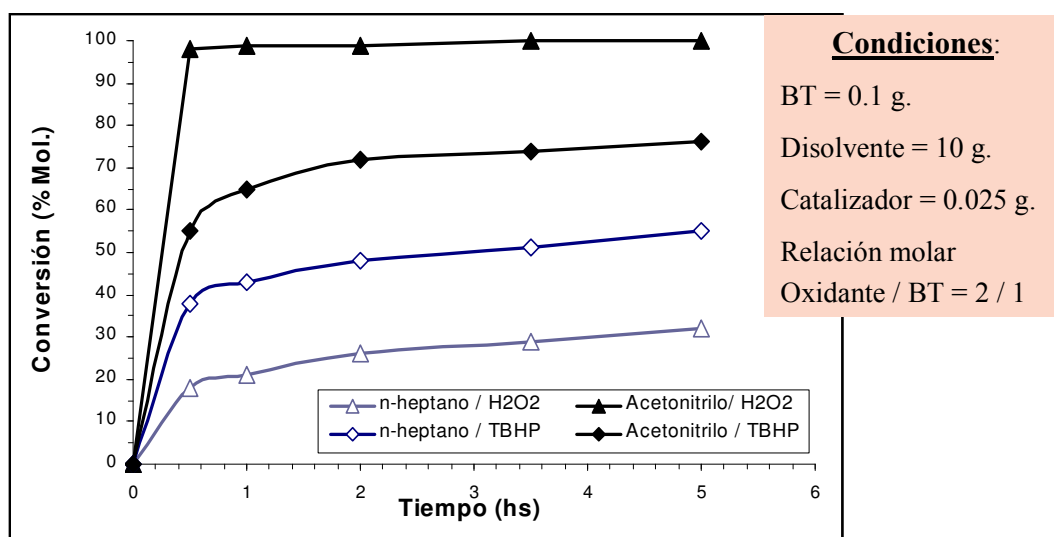


Figura 5.1. Efecto del disolvente en la oxidación selectiva de benzotiofeno con H₂O₂ y TBHP sobre el catalizador Ti-Beta (2% de TiO₂) a 80 °C durante 5 horas.

Como puede observarse en la Figura 5.1, las mejores conversiones de BT se obtienen con acetonitrilo como disolvente, tanto con H₂O₂ como con TBHP como oxidantes. Cuando se utiliza el TBHP con n-heptano como disolvente, los valores de conversión obtenidos son aproximadamente un 25% menores que los correspondientes al sistema TBHP / acetonitrilo. Sin embargo, preferimos alguna pérdida en la actividad catalítica en función del beneficio que ofrece

trabajar en un sistema monofásico y con TBHP como oxidante en un sistema reactivo formado únicamente por hidrocarburos (n-heptano), más cercano a los casos reales.

Cabe destacar que, cuando en la reacción de oxidación del BT se utiliza la zeolita TS-1 como catalizador, no se observa conversión del sustrato, independientemente del sistema agente oxidante / disolvente utilizado.

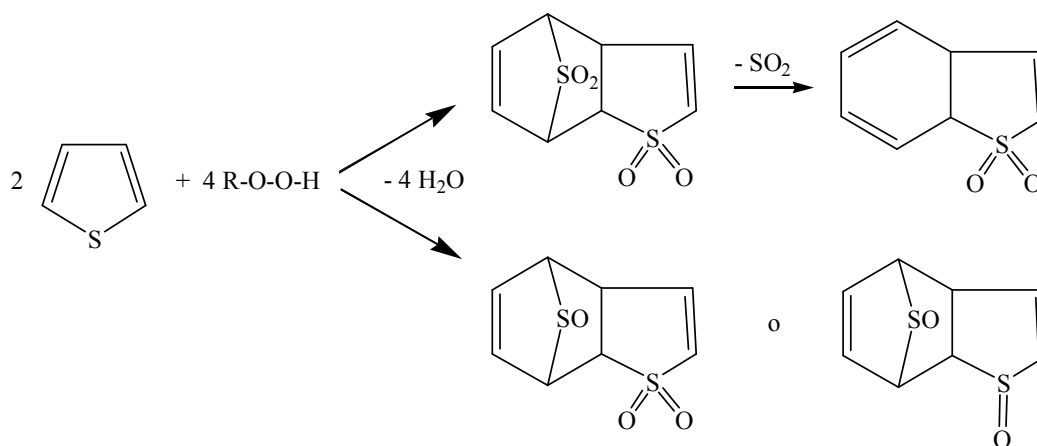
Cuando en idénticas condiciones de reacción se realizan estos mismos experimentos con di-fenil-sulfuro como molécula prueba, se obtienen elevados niveles de conversión (> 90% a los 30 minutos de reacción) hacia la correspondiente sulfona como único producto, tanto con H₂O₂ como con TBHP como oxidantes, y para ambos sistemas de disolventes. Esto evidencia el mayor grado de dificultad que conlleva la oxidación de compuestos del tipo tiofénicos y derivados.

5.2.1.2. Efecto de la estructura del compuesto de S.

Con el fin de comprobar la actividad catalítica de las muestras de Ti-Beta en la reacción de oxidación de compuestos de S, y la influencia que tienen las diferencias estructurales del sustrato sobre la conversión, se realizaron experimentos con varios derivados tiofénicos. Así, se seleccionaron como compuestos modelo: tiofeno (T), 2-metil-tiofeno (2-Me-T), 2,5-dimetil-tiofeno (Di-Me-T), benzotiofeno (BT), 2-metil-benzotiofeno (2-Me-BT), dibenzotiofeno (DBT), y 4-metil-dibenzotiofeno (4-Me-DBT), en las condiciones de reacción antes descritas para el sistema catalítico Ti-Beta / TBHP / n-heptano (Ver Apartado 5.2.2.1 de este Capítulo, y Proced. Experimental, Apartado 3.4.2.2, pág. nº 104).

Los únicos productos de reacción observados fueron en todos los casos las correspondientes sulfonas, las cuales se identificaron por GC-MS y ¹H-RMN, por comparación con estándares comerciales o sulfonas debidamente sintetizadas por métodos alternativos [25,26]. En el caso de la tiofeno sulfona, es necesario remarcar que ésta no pudo aislarse del medio reactivo, observándose al final de las reacciones la aparición de productos diméricos,

probablemente derivados de la cicloadición tipo Diels-Alder de dos moléculas de tiofeno sulfona (1,1-tiofeno dióxido) por acción del catalizador ácido de Lewis en presencia del hidroperóxido oxidante en las condiciones de reacción [21] (Esquema 5.3).



Esquema 5.3. Oxidación del tiofeno y formación de productos diméricos en presencia de catalizador ácido de Lewis.

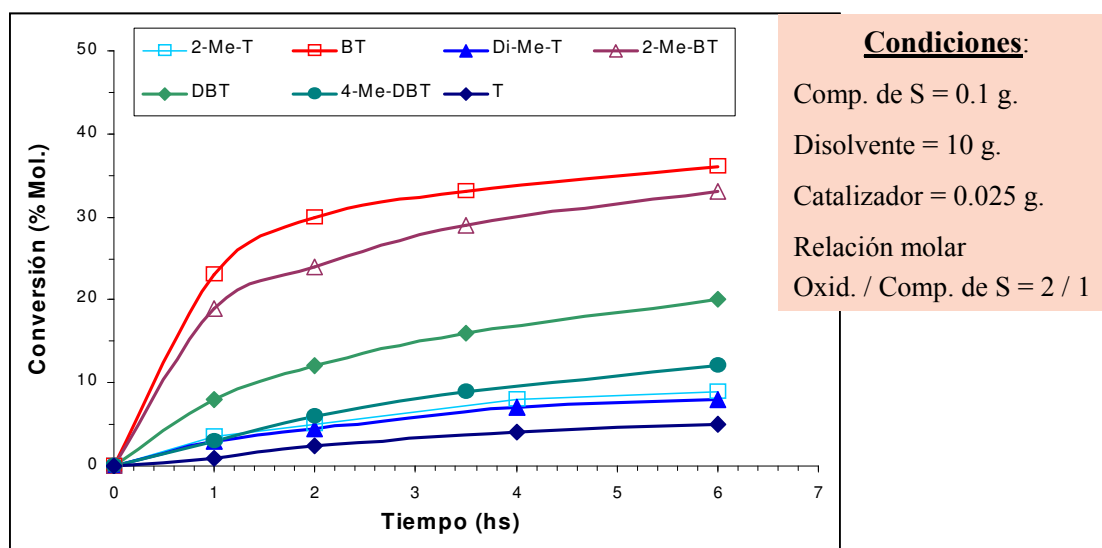
Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.2 y en la Tabla 5.1, donde puede observarse como varían las conversiones relativas para el mencionado sistema catalítico en función de que el compuesto azufrado sea del tipo tiofénico (T), benzotiofénico (BT) o dibenzotiofénico (DBT). En este sentido, el orden de reactividad encontrado es:



Es evidente que usando Ti-Beta (2% TiO₂) como catalizador en estas condiciones de reacción, y de acuerdo con los datos de reactividad obtenidos (Tabla 5.1), los compuestos benzotiofénicos ($r_0 = 20.25 \times 10^{-5}$ para el BT) son más reactivos que los derivados dibenzotiofénicos ($r_0 = 4.05 \times 10^{-5}$ para el DBT), debido fundamentalmente a que el mayor volumen molecular de los últimos conlleva limitaciones estéricas en las cavidades zeolíticas.

Tabla 5.1. Reactividad de distintos compuestos de S en la reacción de oxidación con el sistema catalítico Ti-Beta (2% de TiO₂) / TBHP / n-heptano (a 80 °C durante 0.5 hs.).

Compuesto de S	Conversión (%Mol.)	Velocidad inicial, $r_0 \times 10^{-5}$ (mol · h ⁻¹)	T.O.F. (mol/mol Ti · h ⁻¹)
Tiofeno (T)	0.2	0.52	0.01
2-metil-tiofeno (2-Me-T)	1.9	3.88	0.08
2,5-dimetil-tiof. (Di-Me-T)	1.8	3.20	0.06
Benzotiofeno (BT)	13.5	20.25	0.41
2-metil-benzotiof. (2-Me-BT)	10.8	14.69	0.29
Dibenzotiofeno (DBT)	4.6	4.05	0.08
4-metil-dibenzotiof. (4-Me-DBT)	2.1	2.14	0.04

**Figura 5.2.** Efecto de la estructura del compuesto de S en la reacción de oxidación con el sistema catalítico Ti-Beta (2% de TiO₂) / TBHP / n-heptano a 80 °C durante 6 horas.

Por otro lado, la familia de los derivados tiofénicos son sustratos mucho más problemáticos en estas condiciones reactivas, siendo la obtención de las correspondientes sulfonas mucho menor respecto al resto de los compuestos de S ensayados.

La escasa reactividad general de los compuestos tiofénicos en este tipo de reacciones radica en que el anillo aromático está poco activado, debido a la interacción con la nube electrónica π del anillo aromático. Esto impide que el azufre se coordine de manera adecuada al centro metálico en el catalizador, para dar lugar al proceso oxidativo. En este sentido se observa un pequeño y lógico aumento en la reactividad del compuesto al pasar del tiofeno (T) al 2-metil-tiofeno (2-Me-T), producido por el efecto dador de electrones del grupo metilo que activa levemente el anillo, aunque al pasar al 2,5-dimetil-tiofeno (Di-Me-T) el efecto no es mayor que el inducido por el compuesto monoalquilado. Debe tenerse en cuenta sin embargo que, el comportamiento observado en el caso del Di-Me-T puede ser la consecuencia de algún efecto restrictivo en las cercanías del centro metálico activo en la red de la zeolita, que reduce la oxidación del compuesto.

5.2.1.3. Actividad catalítica del catalizador Ti-Beta con el sistema TBHP / n-heptano en Gasolina Simulada.

Según las velocidades iniciales de reacción antes observadas para la oxidación catalítica de derivados tiofénicos y benzotiofénicos, es razonable suponer que la oxidación de algunos de ellos será más rápida que la de otros cuando estos tipos de compuestos se encuentren en una mezcla de hidrocarburos. Este es el caso de la mezcla preparada simulando una fracción de gasolina con cantidades conocidas de algunos compuestos de S seleccionados (T, 2-Me-T, Di-Me-T, y BT) disueltos en n-heptano / tolueno (80 / 20), y designada como Gasolina Simulada [A] (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.2.2, pág. nº 105). Cuando se llevaron a cabo las reacciones de oxidación con el sistema Ti-Beta (2% TiO_2) / TBHP / Gasolina Simulada [A], con 15 g. de alimentación y 0.05 g de catalizador, y una relación molar oxidante / compuestos de S cercana a 6 (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.2), se obtuvieron los resultados detallados en la Figura 5.3.

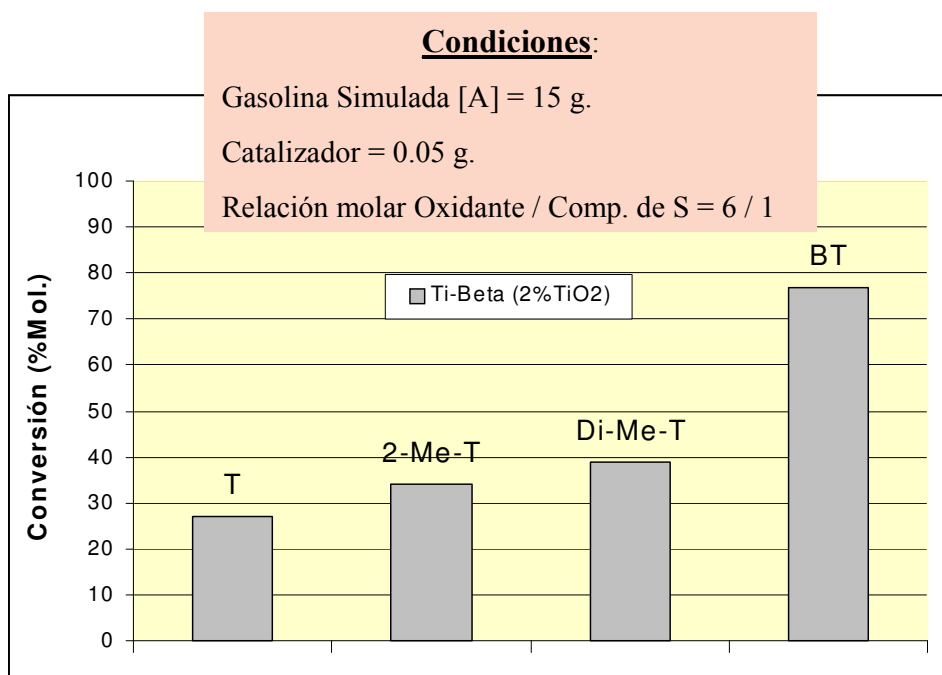


Figura 5.3. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP y el catalizador Ti-Beta (2% de TiO_2) a 80 °C durante 7 horas.

Como puede deducirse de los datos obtenidos (Figura 5.3), se alcanzan excelentes niveles de conversión para el BT ($\approx 80\%$), seguido del DiMe-T y el 2-Me-T (conversiones de aproximadamente el 40 y 35%, respectivamente), mientras que los valores obtenidos con el tiofeno (T) son algo inferiores ($< 30\%$).

Es necesario remarcar que en este caso se está trabajando en un entorno completamente hidrocarbonado y en ausencia de un co-disolvente, y aún así, la zeolita Ti-Beta hidrófoba es capaz de alcanzar niveles de conversión total de los compuestos de S cercanos al 50%. En este punto, y con el fin de mejorar los rendimientos a productos oxidados obtenidos, se procedió a optimizar el catalizador.

5.2.1.4. Efecto del contenido de Ti del catalizador.

En nuestras investigaciones sobre la oxidación selectiva de compuestos de S sobre catalizadores del tipo Ti-Beta encontramos que el contenido de titanio en las muestras cumple un papel importante en la actividad catalítica,

contribuyendo el aumento del contenido metálico en el sólido a un mejoramiento en la cantidad de producto oxidado obtenido.

Este hecho se ha observado trabajando con TBHP como agente oxidante (Figura 5.4), empleando como alimentación Gasolina Simulada [A], con 0.05 g del catalizador, y en condiciones de reacciones similares a las antes descritas (Apartado 5.2.1.2). Así, utilizando como catalizador zeolita Ti-Beta con contenidos de Ti del 2 y 7.5% en peso de TiO_2 , la conversión total de sustratos azufrados obtenida con la muestra de mayor contenido en Ti es prácticamente el triple respecto a la zeolita Ti-Beta con un 2% de TiO_2 (Figura 5.4).

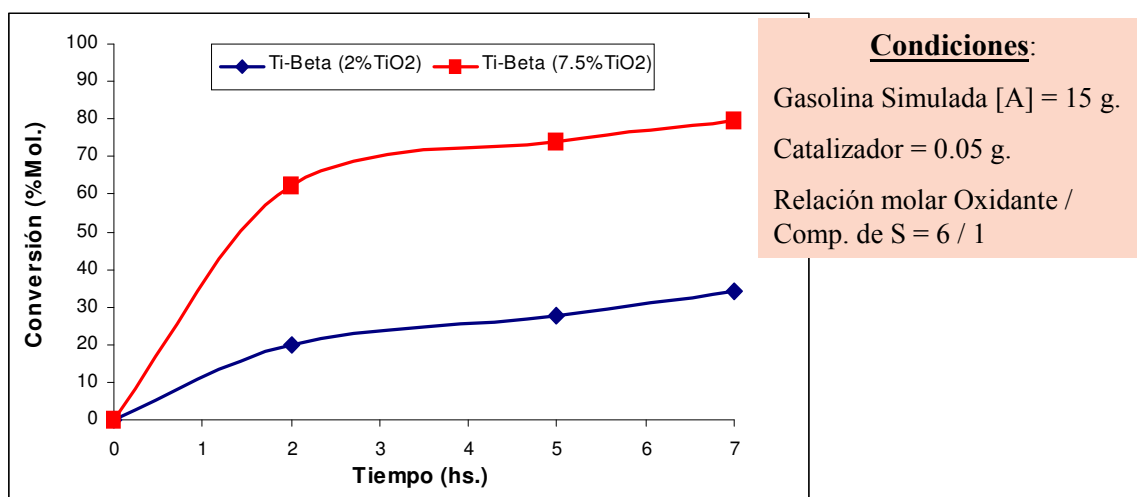


Figura 5.4. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP sobre zeolita Ti-Beta (2 y 7.5% de TiO_2) a 80 °C durante 7 horas.

Cabe aclarar que este comportamiento se observa trabajando tanto con TBHP como con H_2O_2 como oxidantes. Así, empleando similares condiciones de reacción, y utilizando zeolitas Ti-Beta con contenidos de Ti entre el 2 y el 7.5% (como TiO_2), los datos de conversión total de compuestos azufrados obtenidos al tratar la Gasolina Simulada [A] indican que la producción de derivados azufrados oxigenados se incrementa a medida que aumenta la cantidad de óxido metálico en el catalizador, independientemente del tipo de oxidante utilizado (Figura 5.5). Así mismo, con la zeolita Ti-Beta (7.5% de TiO_2)

se pueden alcanzar niveles de reducción de los compuestos de S originales cercanos al 80% a las 7 horas de reacción tanto con H_2O_2 como con TBHP.

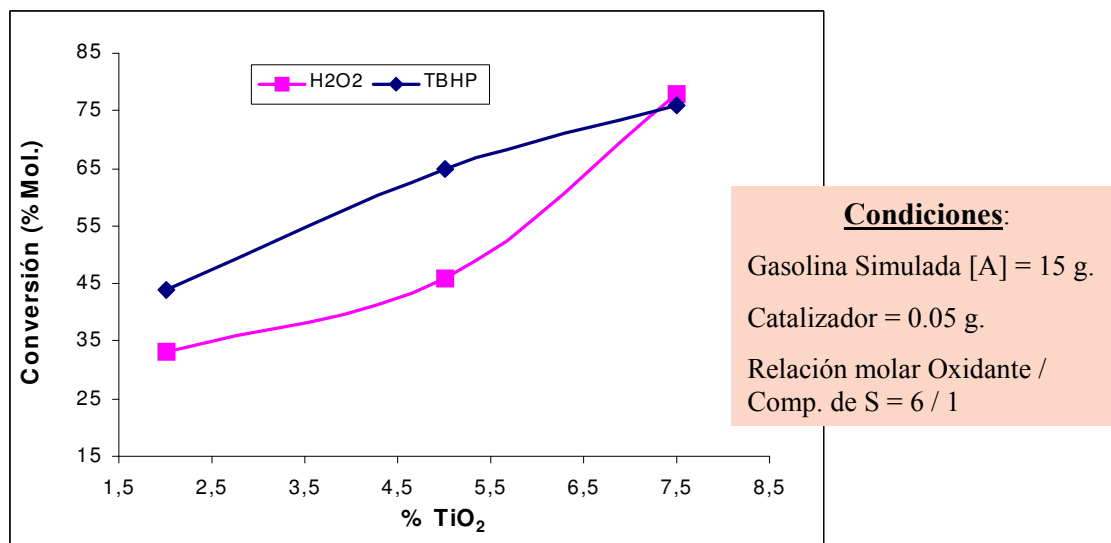


Figura 5.5. Comparación de tipos de oxidantes en la oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) sobre zeolita Ti-Beta (2, 5 y 7.5% de TiO_2) a 80 °C durante 7 horas.

En este sentido, continuamos el estudio incorporando al catalizador zeolítico cantidades de Ti mayores al 7.5% en peso de TiO_2 , obteniendo muestras con 9.5 y 12.5% del óxido metálico en la composición del sólido. Como puede observarse en la Figura 5.6.(A), todas las muestras de Ti-Beta obtenidas poseen el típico espectro de UV-Visible con la presencia de una banda intensa a 220-230 nm correspondiente a especies de Ti en coordinación tetraédrica. Sin embargo, cuando la cantidad de TiO_2 presente en el sólido es igual o mayor al 5%, comienzan a crecer bandas a ≈ 270 y 330 nm asignadas a átomos de Ti formando pares Ti-O-Ti, y a Ti en un entorno octaédrico de anatasa (Ti extrarred). Esto significa que en las muestras de zeolita Ti-Beta con cantidades de TiO_2 iguales o superiores al 5% en peso co-existen especies de titanio en posiciones de red, y en posiciones extrarred.

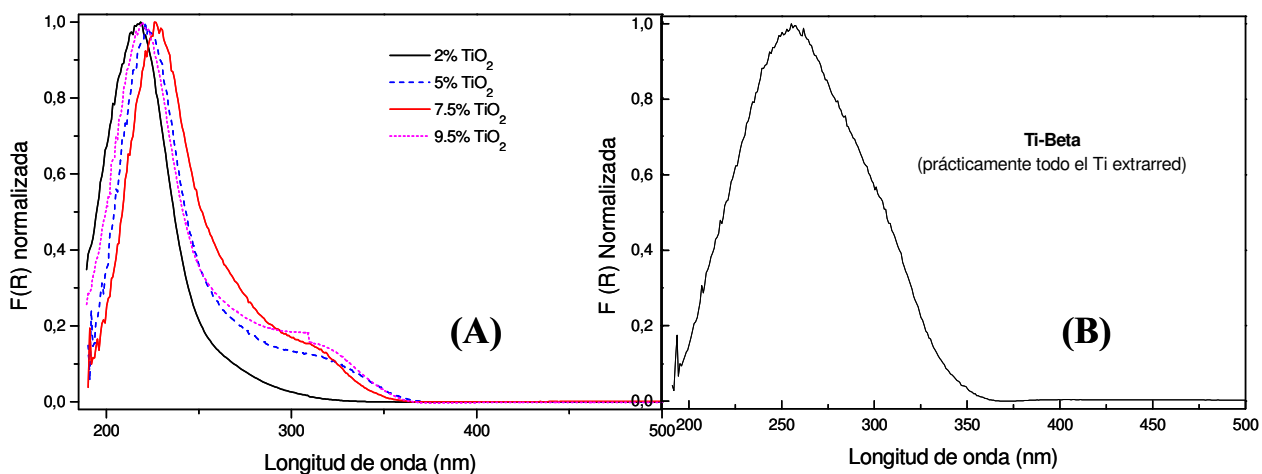


Figura 5.6. Espectros UV-Visible de zeolitas Ti-Beta con distintos contenidos en Ti, (A) Ti-Beta del 2, 5, 7.5 y 9.5% de TiO_2 , (B) Si-Beta impregnada con 3.5% de TiO_2 .

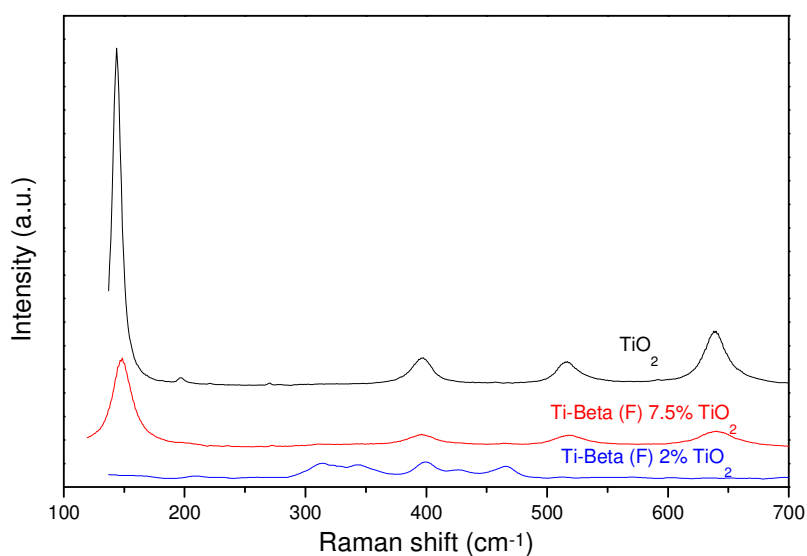


Figura 5.7. Espectros de Raman de zeolitas Ti-Beta con distintos contenidos en peso de TiO_2 .

Estos hechos se han corroborado por medidas de espectroscopía Raman de las muestras de zeolita Ti-Beta del 2 y 7.5%, en comparación con una muestra sólida de TiO_2 puro. En la Figura 5.7 se observa claramente, en el espectro de Raman de la Ti-Beta con alto contenido en Ti, la aparición una banda a 150 cm^{-1} asignada a la presencia de Ti extrarred (al igual que se

observa para el TiO_2 puro). Esta misma señal no aparece en el espectro de la muestra que sólo contiene un 2% de TiO_2 .

Cuando se llevaron a cabo los experimentos de oxidación catalítica en las condiciones antes expuestas, con Gasolina Simulada [A] como alimentación, con TBHP como oxidante, y variando el contenido de Ti en la composición del catalizador Ti-Beta desde el 2 al 12.5% en peso de TiO_2 , se encontró un óptimo en la composición del catalizador sólido donde se alcanza el máximo de conversión (Figura 5.8). Así, los mejores resultados se obtienen con las muestras comprendidas entre el 7.5 y el 9.5% de TiO_2 , con niveles de conversión total de los compuestos tiofénicos y derivados presentes en la alimentación de aproximadamente el 80%. La presencia de cantidades superiores al 9.5% de TiO_2 en el sólido parece no aportar ningún beneficio adicional, según los valores de conversión observados (Figura 5.8).

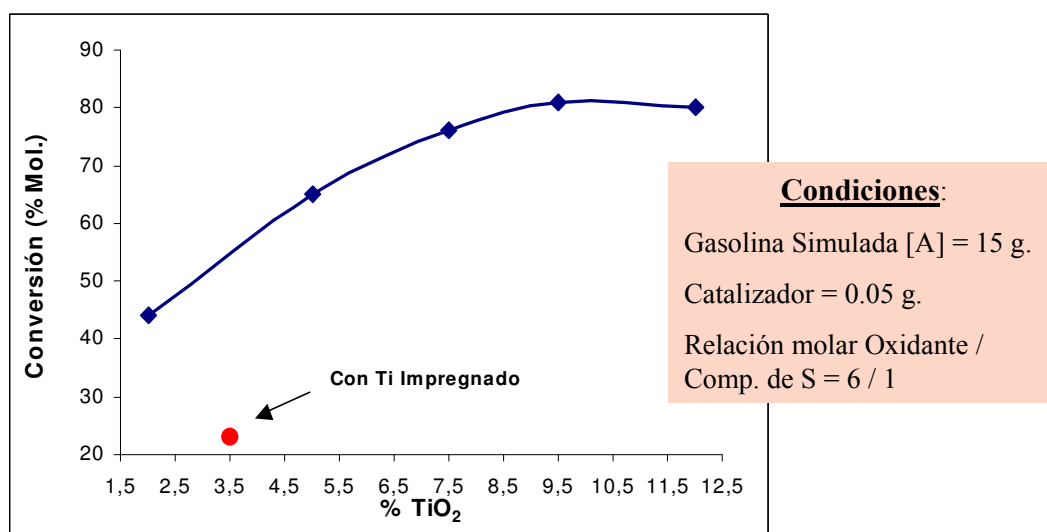


Figura 5.8. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP sobre zeolita Ti-Beta (2, 5, 7.5, 9.5, 12.5% de TiO_2) a 80 °C durante 7 horas.

Según los resultados obtenidos en las reacciones de oxidación (Figura 5.8), y suponiendo que el máximo contenido de Ti en la zeolita Beta capaz de ocupar posiciones de red es aproximadamente el 2% de TiO_2 , podemos decir

que el valor óptimo de la relación Ti extrarred / Ti en red en la composición de los catalizadores Ti-Beta se encuentra entre 3 y 4.

Además, cuando una muestra de zeolita Beta pura sílice (Si-Beta) impregnada con un 3.5% de TiO_2 se ensayó en las mismas condiciones que los catalizadores Ti-Beta antes discutidos, se obtuvieron niveles de conversión total de los compuestos de S inferiores al 25% (Figura 5.8). Esta muestra impregnada con TiO_2 posee prácticamente todo el Ti en posiciones no reticulares, según se deduce de su espectro UV-Visible que se detalla en la Figura 5.6.(B). Con este último hecho, se evidencia que es necesaria la co-existencia de Ti en posiciones de red y extrarred para alcanzar los mejores resultados con catalizadores zeolíticos del tipo Ti-Beta, mostrando que la presencia de algunas especies de Ti en posiciones no reticulares conjuntamente con el Ti en red supone un beneficio adicional, que no había sido descrito con anterioridad para estas reacciones de oxidación cuando se utilizan estos catalizadores heterogéneos.

5.2.1.5. Efecto del tratamiento de Sililación post-síntesis.

Un paso más en el estudio del comportamiento de catalizadores Ti-Beta en la oxidación de compuestos de azufre presentes en mezclas que simulan cortes de la fracción gasolina (Gasolina Simulada [A]) consistió en la sililación de los sólidos mediante un tratamiento post-síntesis (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.2.10, pág. nº 82). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.9, donde se pueden comparar las actividades catalíticas de las respectivas muestras sililadas y no sililadas, en condiciones experimentales similares a las descritas en párrafos anteriores, con Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) como alimentación y con TBHP como agente oxidante.

Según se observa en la Figura 5.9, el tratamiento de sililación no tiene efecto alguno sobre los niveles de conversión obtenidos con la zeolita Ti-Beta con 7.5% de TiO_2 .

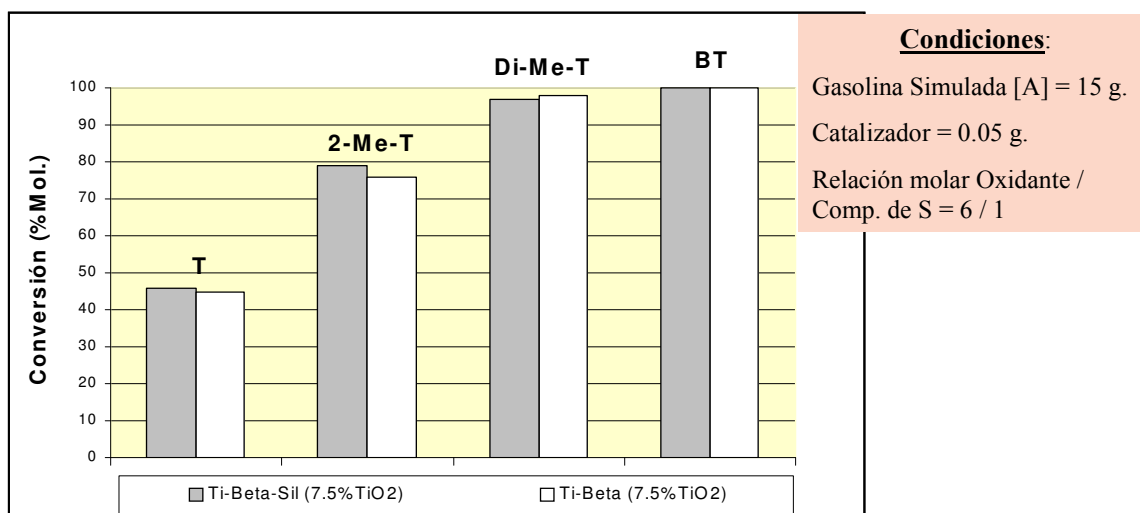


Figura 5.9. Efecto de la Sililación en la oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP sobre zeolita Ti-Beta (7.5% de TiO₂) a 80 °C durante 7 horas.

Al analizar los catalizadores sólidos antes y después de las reacciones de oxidación se determinó el S retenido por el catalizador, observándose la presencia de un 8-10% en peso de compuestos de S. Además, medidas de espectroscopia infrarroja de los sólidos antes y después de las reacciones demostraron la presencia de especies O=S=O en los catalizadores recuperados, al aparecer en los espectros de IR de los sólidos una banda de intensidad media a $\approx 1330 \text{ cm}^{-1}$, atribuida a la vibración de tensión de un enlace del tipo S=O en una molécula de sulfona [27]. Con estos datos inferimos que la mayor parte de los compuestos de S que permanecen adsorbidos en la superficie catalítica después de la reacción de oxidación corresponden a productos de reacción, principalmente sulfonas.

En este sentido, es importante destacar que se observa una disminución de la capacidad de adsorción de las sulfonas producidas durante la reacción de oxidación al sililar las muestras de Ti-Beta (Figura 5.10).

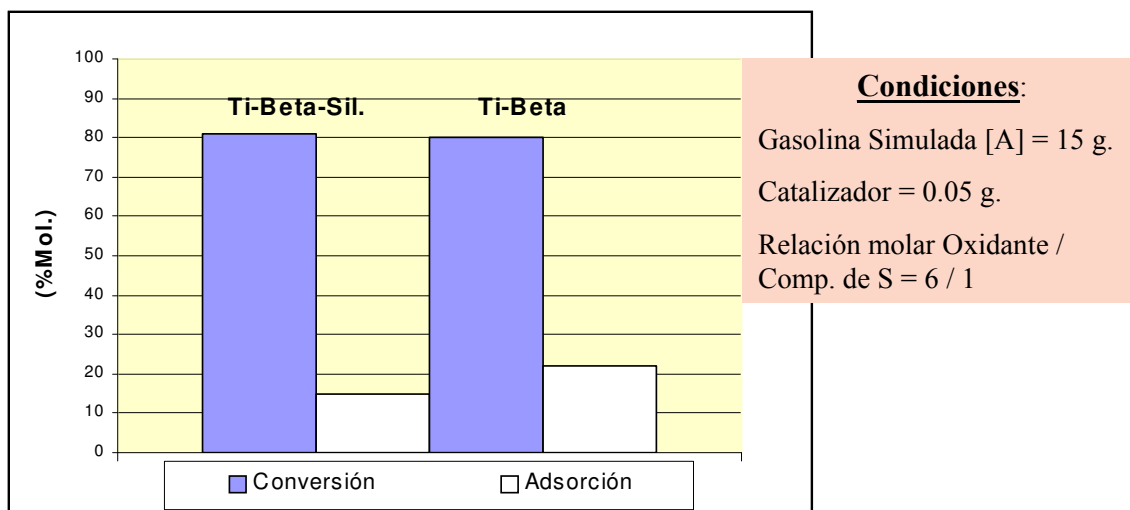


Figura 5.10. Efecto de la Sililación sobre la capacidad de adsorción de catalizadores Ti-Beta (7.5% de TiO_2) en la oxidación de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP a 80 °C durante 7 horas.

Esta disminución en la cantidad de sulfona adsorbida puede explicarse por un cambio en las propiedades de adsorción del sólido, debido a un aumento en la hidrofobicidad de la superficie catalítica tras el proceso de sililación, que dificulta la interacción entre el sitio metálico y los grupos polares, como los del tipo $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ presentes en las sulfonas.

5.2.1.6. Efecto de la presencia de olefinas en la Gasolina Simulada.

Si bien nuestra simulación de una fracción de gasolina con una mezcla de compuestos de S disueltos en hidrocarburos (n-heptano / tolueno, 80 / 20) ha resultado apropiada para nuestros estudios preliminares, una situación más aproximada a la realidad podría alcanzarse incorporando una determinada cantidad de olefinas en la alimentación. La mezcla designada como Gasolina Simulada [B] (S Inicial = 220 ppm) con un 12% de olefinas (6% de 1-hexeno, y 6% de 2-metil-1-penteno) se ha utilizado como alimentación en reacciones de oxidación con catalizadores Ti-Beta utilizando TBHP como oxidante.

Los resultados obtenidos con nuestro mejor catalizador zeolítico Ti-Beta (7.5% de TiO_2) se encuentran detallados en la Figura 5.11. Cabe destacar que los productos principales de la reacción de oxidación continúan siendo las correspondientes sulfonas, permaneciendo las olefinas presentes en el medio

prácticamente sin oxidar después del tratamiento de oxidación realizado. La conversión total de olefinas (suma de 1-hexeno + 2-metil-1-penteno) después de 7 horas de reacción fue menor del 1% molar en todos los casos estudiados.

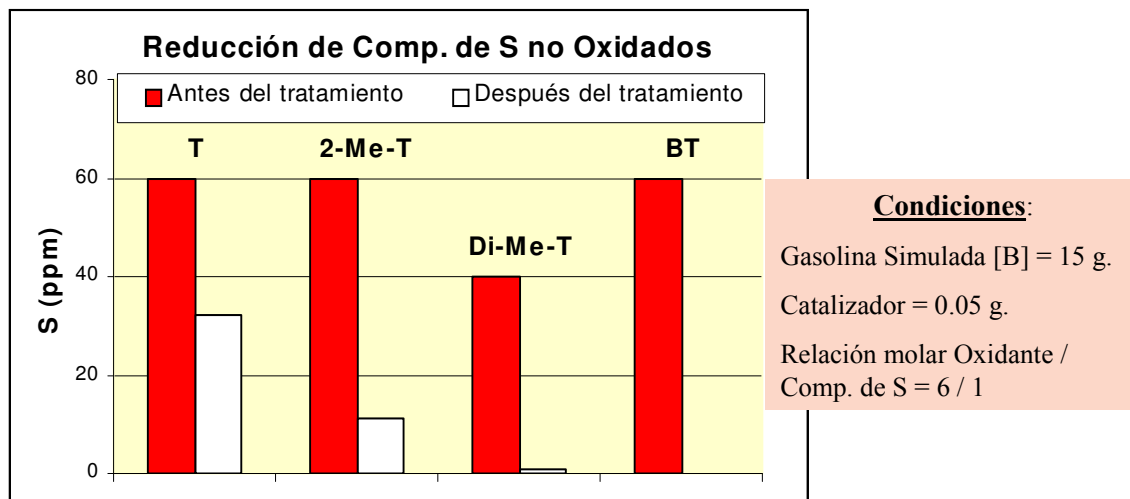


Figura 5.11. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [B] (S Inicial = 220 ppm, 12% de olefinas) con TBHP sobre zeolita Ti-Beta (7.5% de TiO_2) a 80 °C durante 7 horas.

Como siempre ocurre al trabajar con el catalizador Ti-Beta, la reactividad relativa observada para los distintos compuestos tiofénicos presentes en la alimentación sigue el orden: BT (Conversión = 100%) > Di-Me-T (Conversión = 96%) > 2-Me-T (Conversión = 80%) >> T (Conversión = 44%).

Con este sistema catalítico y con Ti-Beta como catalizador sólido heterogéneo, los compuestos tiofénicos y sus derivados presentes en mezclas de gasolina simulada se oxidan eficientemente a las correspondientes sulfonas. El nivel de conversión total de compuestos de S obtenido es elevado, llegando a oxidar aproximadamente el 80% del S presente inicialmente en la fracción gasolina, aún cuando ésta contenga cierta cantidad de olefinas.

5.2.1.7. Actividad catalítica del catalizador Ti-Beta con el sistema H_2O_2 / n-heptano en Gasolina Simulada.

Los materiales del tipo Ti-Beta también se han mostrado activos en reacciones de oxidación de compuestos tiofénicos cuando éstos se encuentran

en alimentaciones que simulan una fracción de gasolina (Gasolina Simulada [A]), utilizando H_2O_2 como oxidante y en ausencia de co-disolvente. En la Figura 5.12, se comparan las conversiones totales obtenidas en la reacción de oxidación de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] con el sistema H_2O_2 / n-heptano, y utilizando como catalizadores muestras de Ti-Beta del 2 y 7.5% de TiO_2 . De los resultados obtenidos, en condiciones similares a las descritas a lo largo de este capítulo, se observa una notable mejora en la actividad catalítica de la muestra que posee altos contenidos en Ti, con conversiones totales de los compuestos de S superiores al 60% a las 5 horas de reacción ($\approx 70\%$ a las 7 horas), mientras que los valores obtenidos con la Ti-Beta del 2% de TiO_2 no superan el 10%.

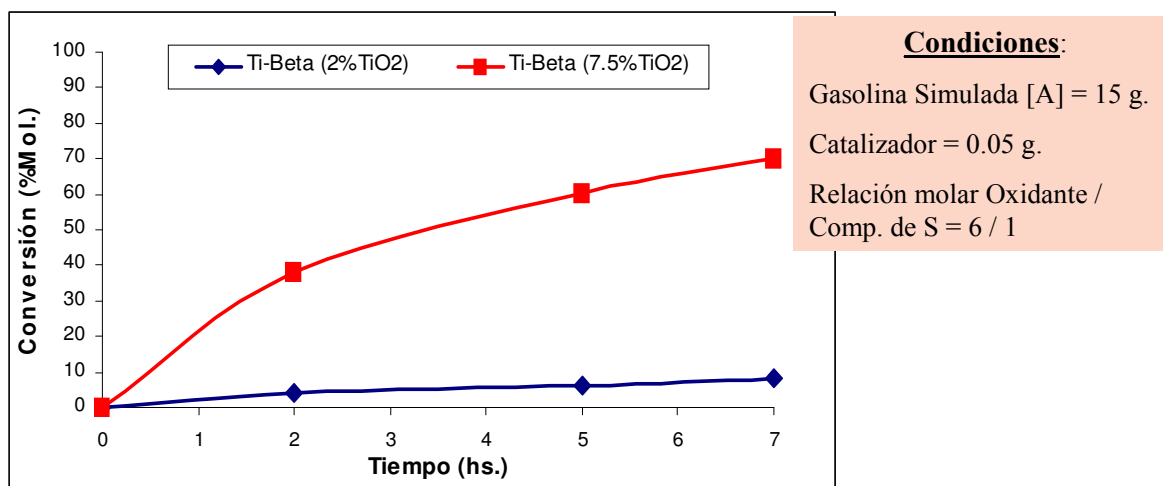


Figura 5.12. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H_2O_2 sobre zeolita Ti-Beta (2 y 7.5% de TiO_2) a 80 °C durante 7 horas.

Además, cuando en similares condiciones de reacción se añaden proporciones diferentes de acetonitrilo como co-disolvente al sistema reactivo inicial (relaciones acetonitrilo / hidrocarburos de 0.15 y 0.3), se puede observar que la adición de pequeñas cantidades de un co-disolvente disminuye las diferencias de actividad observada para los catalizadores Ti-Beta del 2 y 7.5% de TiO_2 , aunque dichas diferencias continúan siendo apreciables a favor de la muestra con altos contenidos en Ti (prácticamente un 8-10% superior en el

peor de los casos, relación acetonitrilo / hidrocarburos = 0.3), con niveles de conversión total de compuestos de S a las 7 horas de reacción superiores al 85% en todos los casos (Figuras 5.13 y 5.14).

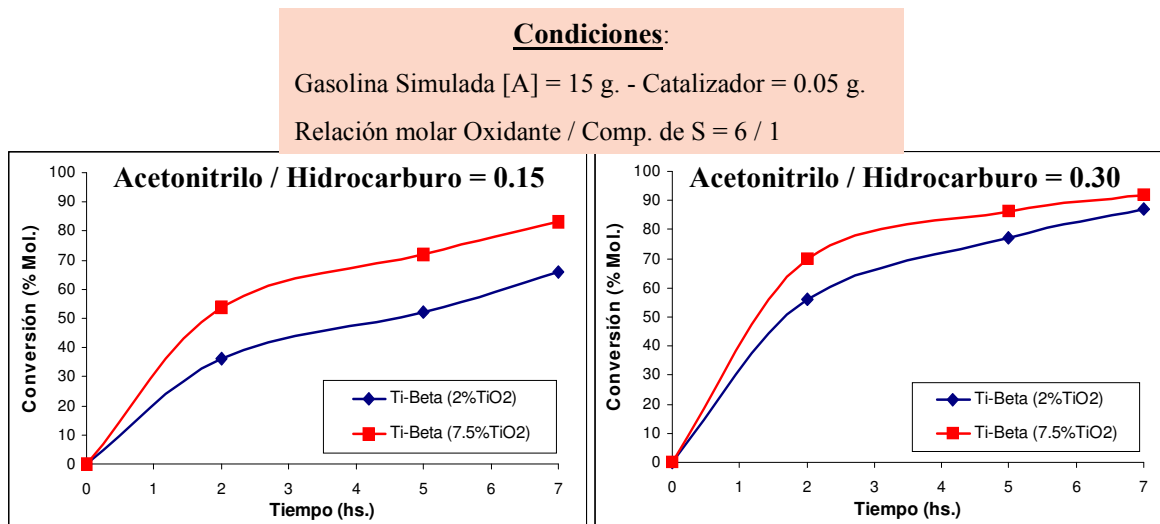


Figura 5.13. Oxidación de Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H₂O₂, co-disolvente y zeolita Ti-Beta a 80 °C por 7 hs.

Figura 5.14. Oxidación de Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H₂O₂, co-disolvente y zeolita Ti-Beta a 80 °C por 7 hs.

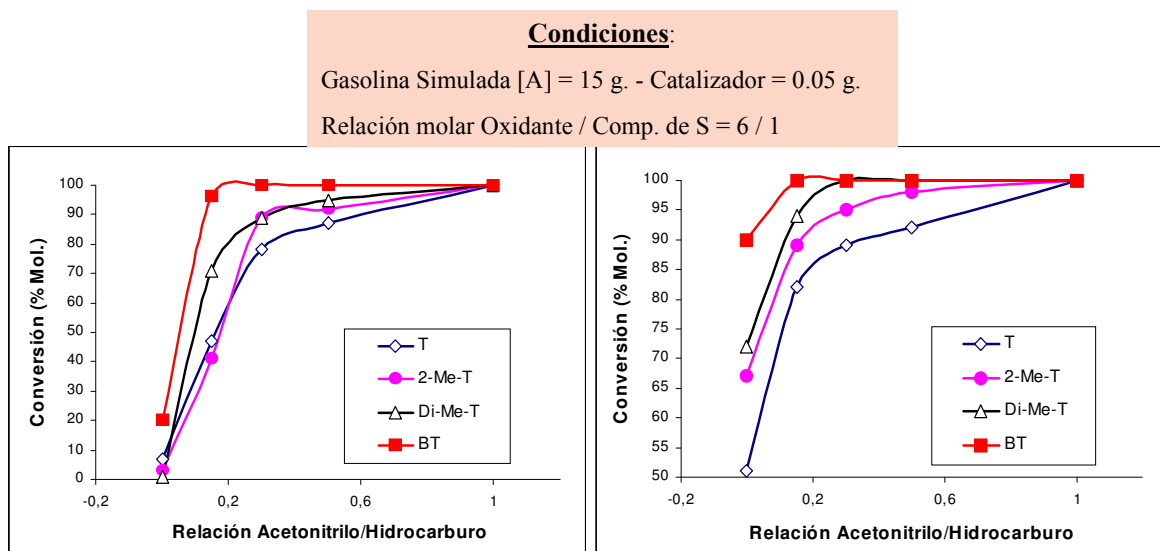


Figura 5.15. Efecto del co-disolvente en la oxidación de Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H₂O₂ sobre Ti-Beta (2% de TiO₂) a 80 °C por 7 hs.

Figura 5.16. Efecto del co-disolvente en la oxidación de Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H₂O₂ sobre Ti-Beta (7.5% de TiO₂) a 80 °C por 7 hs.

Sin embargo, se observa una clara tendencia a igualar la actividad catalítica de ambos catalizadores a medida que la relación acetonitrilo / hidrocarburos se acerca a un valor de 1. Así, en las Figuras 5.15 y 5.16, podemos observar como varía la conversión observada en la reacción de oxidación de cada uno de los compuestos de S presentes en la Gasolina Simulada [A] en función de la adición de acetonitrilo al sistema reactivo (relación acetonitrilo / hidrocarburos entre 0 y 1), para las muestras de Ti-Beta (2% de TiO_2) y Ti-Beta (7.5% de TiO_2) respectivamente.

Así, cuando se opera con el sistema H_2O_2 / n-heptano y en ausencia de co-disolvente, los mejores niveles de conversión de los compuestos de S presentes en la alimentación se obtienen con el catalizador Ti-Beta (7.5% de TiO_2). En estas condiciones, el benzotiofeno se convierte a sulfona por encima del 90%, entre un 65 y 70 % de conversión se observa para los compuestos tiofénicos alquilados (2-Me-T y DiMe-T), mientras que el tiofeno (T) se oxida a niveles superiores al 50%. La conversión total obtenida con la zeolita Ti-Beta (7.5% de TiO_2) es aproximadamente del 70%, esto es, 10 veces mayor que la observada con el catalizador Ti-Beta (2% de TiO_2), que apenas alcanza el 7%.

De esta manera, queda también demostrado que, en el caso de la utilización del sistema H_2O_2 / n-heptano, la co-existencia en el sólido de especies de Ti en posiciones de red y extrarred aumenta la actividad catalítica observada con respecto a aquellas muestras que sólo poseen Ti en posiciones reticulares (Ti tetraédrico).

5.2.2. Estudio del material mesoporoso Ti-MCM-41.

De manera similar a lo estudiado con la zeolita Ti-Beta, los materiales mesoporosos Ti-MCM-41-Sil. se ensayaron en las reacciones de oxidación selectiva de diferentes tipos de compuestos de tiofénicos y derivados, en similares condiciones de reacción a las especificadas en el Apartado 5.2.1.2 para Ti-Beta.

Como siempre, las oxidaciones procedieron, en todos los casos, hacia la formación de las sulfonas, observándose sólo en la primera hora de reacción trazas de los correspondientes sulfóxidos intermedios. En el caso del tiofeno, el proceso reactivo favorece la formación de compuestos diméricos, tal cual se observara en el estudio de los catalizadores Ti-Beta (Esquema 5.3).

Las cinéticas de reacción obtenidas para la oxidación de los compuestos de azufre disueltos en n-heptano, con TBHP como oxidante, y Ti-MCM-41-Sil. como catalizador heterogéneo, se detallan en la Figura 5.17. Los datos obtenidos indican excelentes niveles de conversión de los sustratos del tipo benzotiofénico (> 70%) y dibenzotiofénicos (entre el 50 y 70%), así como del derivado tiofénico di-alquilado ($\approx 30\%$). En este sentido, el orden de reactividad encontrado para los distintos compuestos de azufre ensayados utilizando Ti-MCM-41-Sil. como catalizador es el siguiente:

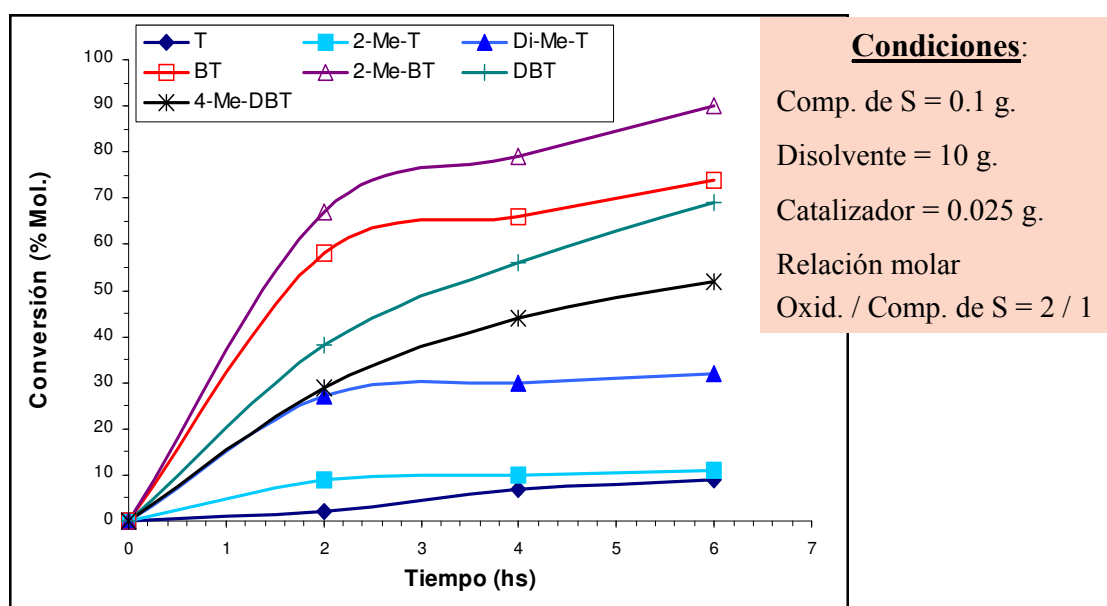
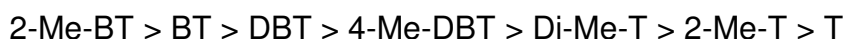


Figura 5.17. Efecto de la estructura del compuesto de S en la reacción de oxidación con el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. (2% de TiO_2) / TBHP / n-heptano a 80°C durante 6 horas.

Los valores de conversión obtenidos para tiofeno (T) y 2-metil-tiofeno (2-Me-T) son bajos (< 10%) comparados con los otros compuestos de S estudiados, lo cual es una prueba más de la dificultad que acarrea la oxidación de este tipo de compuestos. Sin embargo y como veremos en las próximas secciones de este capítulo, se puede mejorar la actividad catalítica de los materiales Ti-MCM-41 para este tipo de compuestos variando las condiciones de reacción.

En líneas generales, el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / TBHP / n-heptano se ha mostrado más eficiente que el correspondiente sistema con Ti-Beta como catalizador en similares condiciones de reacción. Las diferencias más significativas las encontramos con los compuestos 2-Me-T, DBT, y 4-Me-DBT, y también con Di-Me-T. Estos hechos pueden ser explicados por el mayor tamaño de los canales tubulares del tamiz molecular Ti-MCM-41-Sil., y también por la mayor hidrofobicidad del sólido. Así, el contacto entre el sustrato azufrado y el oxidante en los canales del material mesoporoso se ve ampliamente favorecido por el entorno hidrocarbonado que ofrecen los grupos orgánicos anclados en la superficie del catalizador.

5.2.2.1. Efecto de la Sililación en los materiales Ti-MCM-41.

Como se ha observado en diferentes reacciones de epoxidación de sustratos orgánicos catalizadas por titanosilicatos mesoporosos, las propiedades de adsorción del sólido adquieren fundamental importancia, siendo el aumento de la hidrofobicidad de los materiales una alternativa ventajosa. La función principal del ambiente hidrófobo producido tras el proceso de sililación en los catalizadores sólidos radica en dificultar la aproximación de productos polares al centro metálico, cuya adsorción podría llevar a la desactivación del catalizador.

En este sentido, se procedió a oxidar selectivamente compuestos de S presentes en una mezcla de hidrocarburos con una muestra de Ti-MCM-41 sililada, comparando los resultados con los obtenidos con el mismo material Ti-MCM-41 sin sililar. En la Figura 5.18 se detallan los datos de conversión obtenidos para los distintos compuestos de S presentes en Gasolina simulada

[A] con TBHP y los catalizadores Ti-MCM-41 y Ti-MCM-41-Sil. Se puede observar cómo después del proceso de sililación post-síntesis, el catalizador es mucho más activo, con un aumento considerable en las conversiones de todos los compuestos de azufre, siendo la conversión total superior al 95%. Además, el material Ti-MCM-41-Sil. muestra una notable mejora en la conversión de los sustratos azufrados menos reactivos, tales como T y 2-Me-T, con niveles de conversión 5 o 6 veces más elevados que su análogo sin sililar.

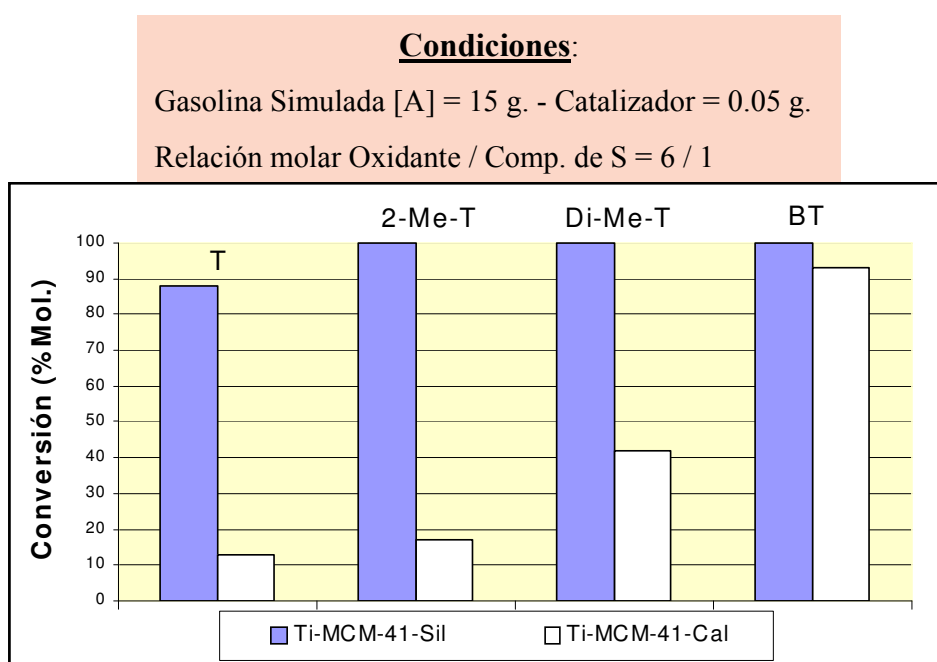


Figura 5.18. Efecto de la Sililación en catalizadores del tipo Ti-MCM-41 en la oxidación de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP a 80 °C durante 7 horas.

De esta manera, se puede comprobar el importante papel que desempeña el tratamiento de sililación post-síntesis en este tipo de catalizadores mesoporosos, permitiendo obtener elevados niveles en la eficiencia del proceso oxidativo. Así, si se tiene en cuenta que la cantidad inicial de S en la alimentación de Gasolina Simulada [A] es de 220 ppm, y que se alcanza un 96% de conversión total a productos oxidados, la cantidad residual de S sin oxidar presente en la mezcla es menor de 10 ppm.

5.2.2.2. Actividad catalítica de Ti-MCM-41-Sil. con alimentaciones que simulan gasolina pesada y diesel.

El comportamiento catalítico de la muestra Ti-MCM-41-Sil. se evaluó en la oxidación selectiva de compuestos de S presentes en una mezcla de hidrocarburos que simula un corte de gasolina pesada (Gasolina Simulada [C]), con TBHP como oxidante y en condiciones standard de reacción (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.4.2.2, pág. 104). Los resultados de la Figura 5.19 muestran que Di-Me-T, BT y 2-Me-BT se oxidan totalmente en las presentes condiciones de reacción, mientras que el derivado tiofénico monoalquilado se convierte en un 86%. Esto significa que, después del tratamiento de oxidación con el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / TBHP, la cantidad de S remanente no oxidado en la mezcla es menor a las 10 ppm.

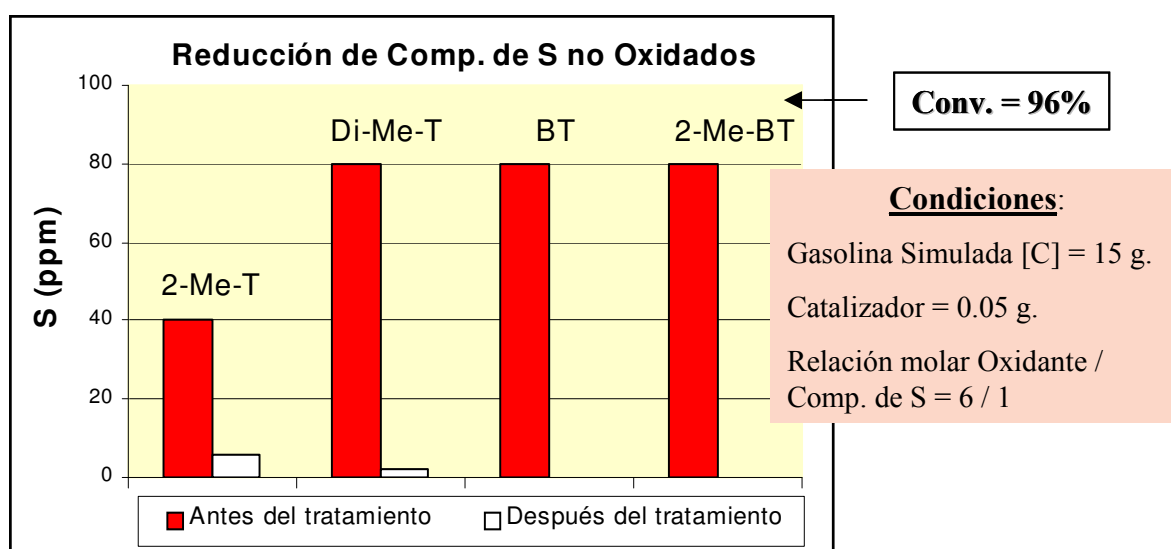


Figura 5.19. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [C] (S Inicial = 280 ppm) con TBHP sobre el material Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 horas.

Además, hemos comprobado que el mismo sistema Ti-MCM-41-Sil. / TBHP es especialmente activo en la oxidación de una mezcla de compuestos de S disueltos en n-heptano / tolueno que simula un corte del tipo diesel (Diesel Simulado). Así, en las Figuras 5.20 y 5.21 se observan niveles de reducción de

S (calculado como S remanente no oxidado presente en la mezcla reactiva antes y después del tratamiento oxidativo) cercanos al 100% (> 99%), cuando se utilizan como alimentación dos tipos diferentes de mezclas simuladas: Diesel Simulado [A] (S Inicial = 900 ppm) y Diesel Simulado [B] (S Inicial = 300 ppm). Estos datos nos permiten extender el rango útil de este sistema catalítico tanto a cortes de gasolina como a fracciones del tipo diesel, con distintos contenidos en S.

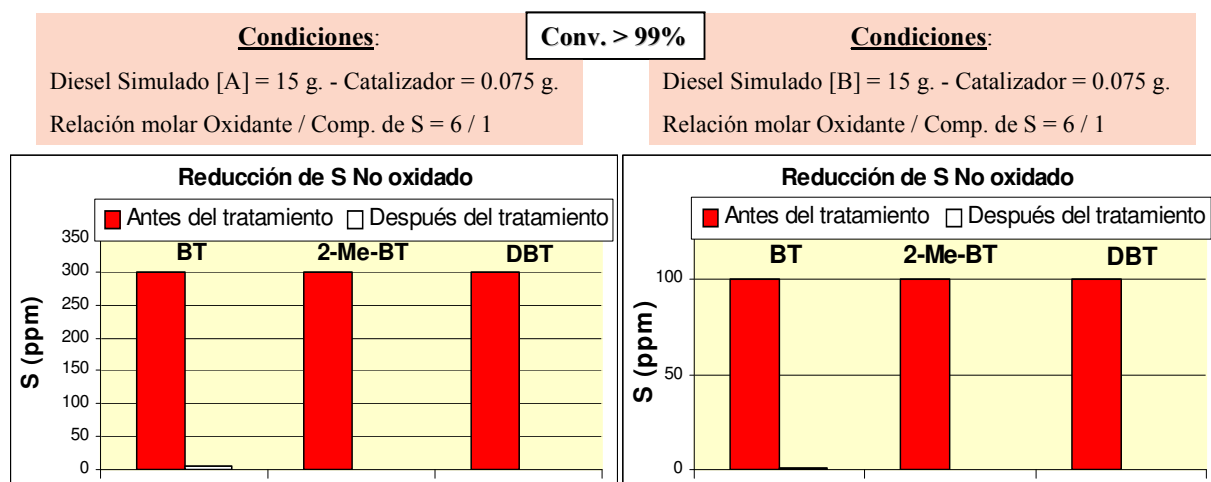


Figura 5.20. Oxidación de compuestos de S presentes en Diesel Simulado [A] (S Inicial = 280 ppm) con TBHP y Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 hs.

Figura 5.21 Oxidación de compuestos de S presentes en Diesel Simulado [A] (S Inicial = 280 ppm) con TBHP y Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 hs.

Si se considera que los resultados obtenidos con la utilización de estas mezclas simuladas se pueden extrapolar a una situación real, podemos inferir que este sistema catalítico es una nueva y viable alternativa en la reducción oxidativa de compuestos de S en cortes de gasolina pesada.

5.2.3. Estudio comparativo de los catalizadores Ti-Beta y Ti-MCM-41.

5.2.3.1. Oxidación catalítica selectiva de los compuestos tiofénicos y dibenzotiofénicos alquilados más difíciles de hidrotratar.

De lo expuesto hasta el momento, respecto a la reactividad de los compuestos tiofénicos y derivados utilizados en reacciones de oxidación catalizadas por titanosilicatos, se puede considerar que esta se encuentra relacionada con los siguientes factores principales:

- ❑ El carácter nucleofílico del S en el anillo aromático, el cual varía en función de la presencia de sustituyentes alquílicos en distintas posiciones del anillo.
- ❑ El tamaño de la molécula (volumen molecular).
- ❑ La posición de los sustituyentes que, en las cercanías del átomo de S, puede impedir el acercamiento de la molécula con azufre al centro catalítico activo.
- ❑ Las propiedades de adsorción (grado de hidrofobicidad / hidrofiliidad) del catalizador sólido.

Hasta ahora hemos discutido de forma independiente la actividad catalítica de los catalizadores Ti-Beta y Ti-MCM-41. Sin embargo, hemos puntualizado que se han encontrado diferencias marcadas en el comportamiento de estos catalizadores con compuestos tiofénicos y derivados, cuando éstos últimos contienen sustituyentes alquílicos.

Uno de esos sustratos es el 2,5-dimetil tiofeno (Di-Me-T), cuya reactividad puede estar limitada por restricciones estéricas debidas a la presencia de los sustituyentes alquílicos en posiciones vecinas al átomo de S del anillo aromático, fundamentalmente cuando se utiliza Ti-Beta como catalizador. Esta clase de limitación también puede ocurrir en la estructura mesoporosa de la Ti-MCM-41-Sil., aunque el impedimento pareciera ser menor.

En este sentido, los valores de conversión obtenidos en la reacción de oxidación de una disolución de 100 ppm de Di-Me-T en n-heptano / tolueno (80 / 20), muestran que el material Ti-MCM-41-Sil. es más activo que la zeolita Ti-

Beta, tanto con TBHP como con H_2O_2 acuosa como oxidante (Figura 5.22). Las diferencias observadas en los niveles de conversión para ambos catalizadores sólidos (Ti-MCM-41-Sil. vs. Ti-Beta) son notorias, aunque no tan drásticas como cuando se comparan con la estructura microporosa del tipo TS-1, donde la baja conversión conseguida indica que la reacción se ve prácticamente inhibida.

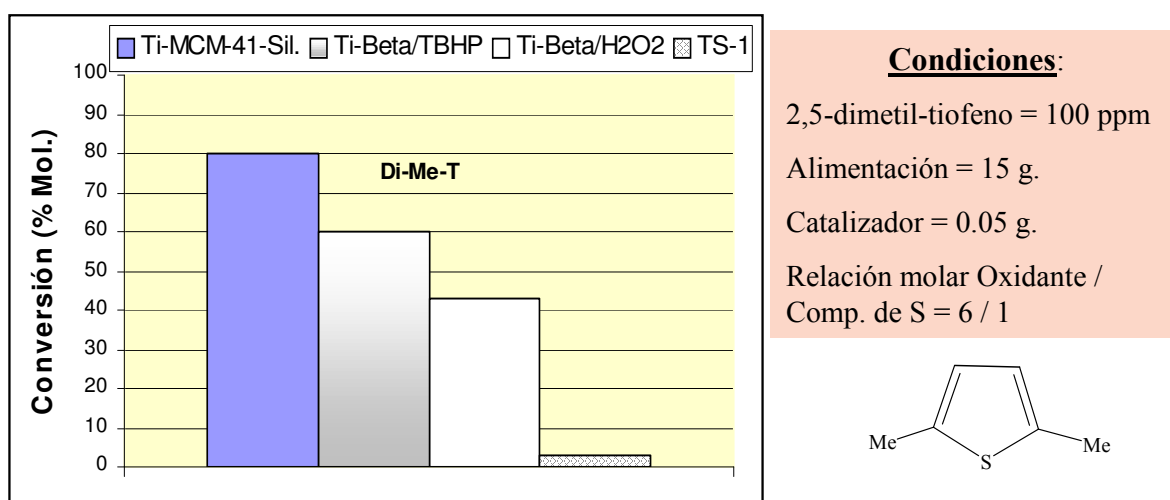


Figura 5.22. Oxidación selectiva de 2,5-dimetil-tiofeno disuelto en n-heptano / tolueno (80 / 20) (S Inicial = 100 ppm) con TBHP o H_2O_2 sobre tamices moleculares conteniendo Ti, a 80 °C durante 7 horas.

Por otro lado, cuando los catalizadores Ti-Beta y Ti-MCM-41 se ensayan en similares condiciones de reacción utilizando 4-metil-dibenzo-tiofeno (4-Me-DBT) y 4,6-dimetil-dibenzo-tiofeno (4,6-Di-Me-DBT) como sustratos, se observan serias dificultades para conducir efectivamente la reacción de oxidación cuando el catalizador es la zeolita Ti-Beta, con niveles de conversión mucho menores a los obtenidos con el material Ti-MCM-41-Sil. (Figura 5.23).

En estos casos, las diferencias en actividad observada entre Ti-MCM-41-Sil. y Ti-Beta llegan a ser casi el doble con ambos tipos de sustratos dibenzotiofénicos, mono- y dialquilado, mientras que con la estructura microporosa TS-1 no se observa ninguna actividad (Figura 5.23).

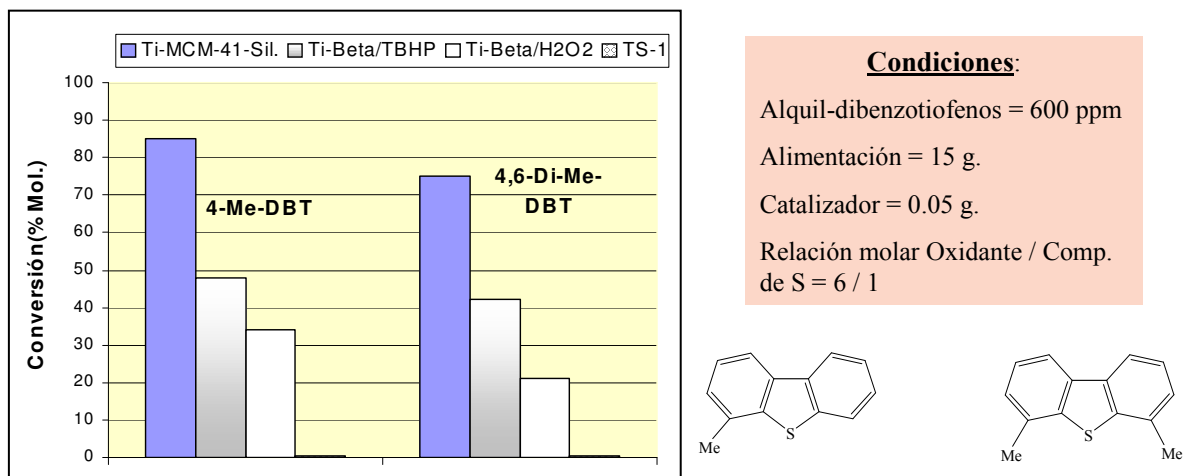


Figura 5.23. Oxidación selectiva de 4-Me-DBT y 4,6-Di-Me-DBT disueltos en n-heptano / tolueno (80 / 20) (S Inicial = 600 ppm) con TBHP o H₂O₂ sobre tamices moleculares conteniendo Ti, a 80 °C durante 7 horas.

Estos resultados son claras pruebas a favor de la existencia de limitaciones estéricas en las cavidades zeolíticas de la Ti-Beta, mientras que no se produce ninguna restricción cuando el material Ti-MCM-41-Sil. se utiliza en la oxidación de este tipo de compuestos de S. Los elevados niveles de conversión obtenidos con 4,6-Di-Me-DBT como sustrato (> 75%) demuestran la versatilidad que poseen este tipo de materiales mesoporosos conteniendo Ti en la oxidación selectiva de compuestos azufrados.

Estos hechos son de gran importancia, máxime teniendo en cuenta que estos derivados tiofénicos alquilados y dialquilados (Di-Me-T, 4-Me-DBT, y 4,6-Di-Me-DBT) estudiados, son los principales componentes refractarios de los combustibles líquidos hidrocarbonados (principalmente diesel), incluso después de haberlos sometido a profundos tratamientos de hidrodesulfurización (HDS) [28].

5.2.4. Reacciones de oxidación de alimentaciones reales con catalizadores Ti-Beta y Ti-MCM-41.

Una alimentación real consistente en un corte de gasolina pesada (HCN suministrado por CEPESA) se trató con los sistemas catalíticos antes

estudiados, utilizando TBHP y H_2O_2 como agentes oxidantes, y Ti-MCM-41-Sil. y Ti-Beta como catalizadores sólidos heterogéneos. Los experimentos se llevaron a cabo en condiciones de reacción similares a las ya detalladas en anteriores apartados de este capítulo.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.24, donde como era previsible, se obtienen excelentes niveles de reducción de todos los compuestos de S cuando se utiliza Ti-MCM-41-Sil. como catalizador. Así, conversiones de compuestos tiofénicos del 80%, y de prácticamente el 100% de los del tipo benzotiofénicos, arrojan una cantidad final de S residual sin oxidar de sólo 20 ppm, respecto a las 1380 ppm de S iniciales (Figura 5.24).

En el caso de la zeolita Ti-Beta, se logran excelentes resultados para el BT y sus derivados (reducciones de S inicial no oxidado superiores al 95%), tanto con TBHP como con H_2O_2 como agentes oxidantes (Figura 5.24). Sin embargo, los niveles de oxidación de compuestos de S del tipo tiofénicos y derivados son mucho menores (cerca del 50%) para el catalizador zeolítico conteniendo Ti.

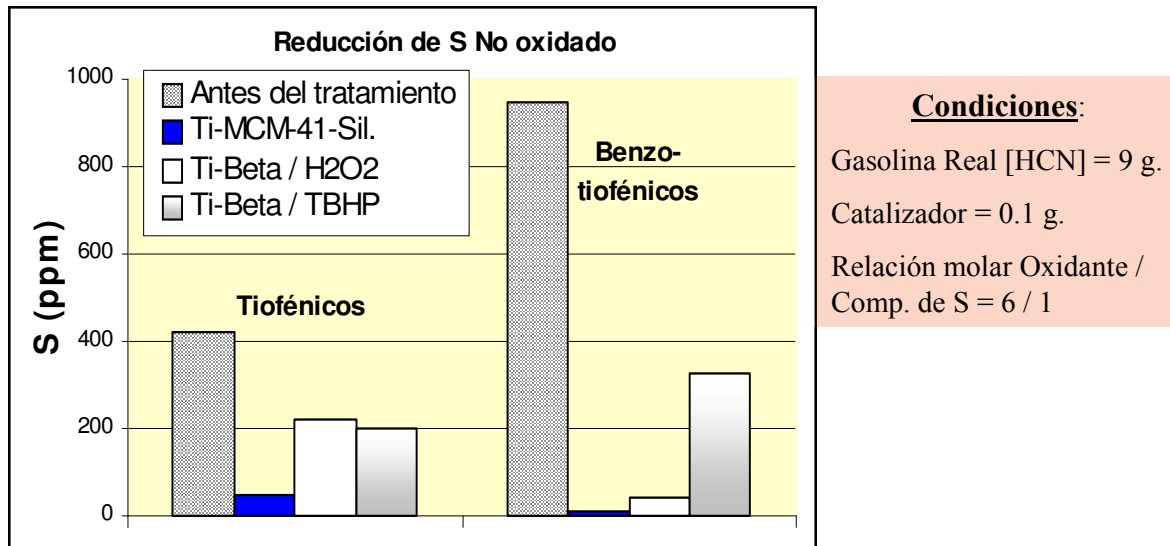


Figura 5.24. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Real [HCN] (S Inicial = 1380 ppm) con TBHP o H_2O_2 sobre el material Ti-MCM-41-Sil. y Ti-Beta a 80 °C durante 7 horas.

En todos los casos, los compuestos de S una vez oxidados aumentan su punto de ebullición por encima del corte de la fracción de gasolina, por lo que

prácticamente todas las sulfonas obtenidas después del tratamiento pueden eliminarse por simple destilación al final del proceso, o mediante un proceso de adsorción.

Como siempre, cantidades insignificantes (< 1%) de productos oxigenados provenientes de las olefinas, además del correspondiente *tert*-butanol generado por el TBHP utilizado como oxidante, se detectan en los análisis cromatográficos de los combustibles líquidos. En ningún caso se detectó ningún producto de oxigenación proveniente de los compuestos aromáticos presentes en la mezcla.

Dos alimentaciones de diesel diferentes (LCO y LCO-pretratado suministrado por CEPESA), se trataron con el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / TBHP, siempre en condiciones de reacción similares a las ya detalladas en anteriores apartados de este capítulo, y los resultados se encuentran expuestos en las Figuras 5.25 y 5.26.

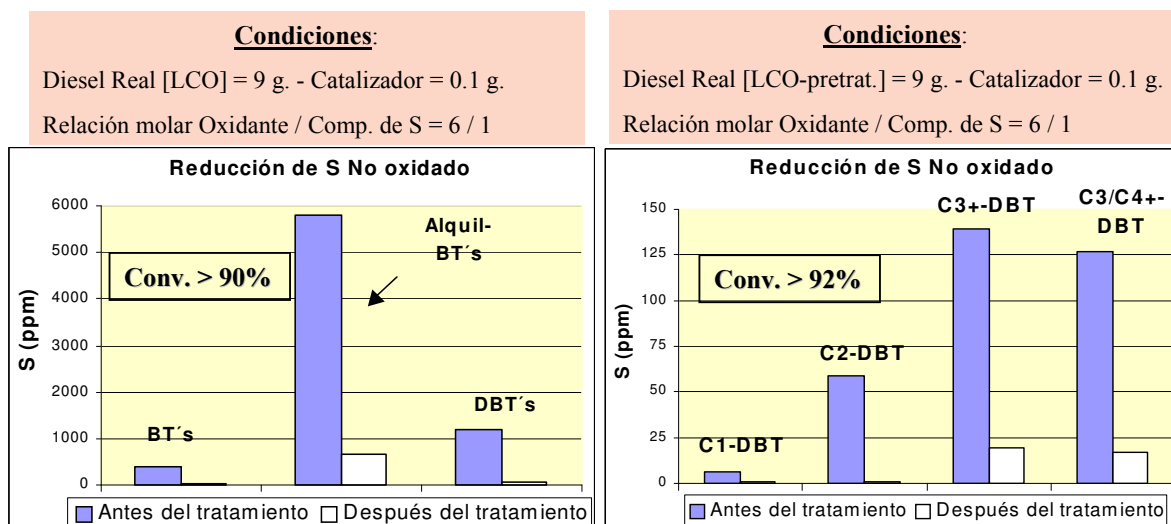


Figura 5.25. Oxidación de compuestos de S presentes en Diesel Real [LCO] (S Inicial = 7400 ppm) con TBHP y Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 hs.

Figura 5.26. Oxidación de compuestos de S presentes en Diesel Real [LCO-pretratado] (S Inicial = 330 ppm) con TBHP y Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 hs.

En el primer corte de diesel estudiado (LCO), la cantidad inicial de S en la alimentación fue de 7400 ppm. Este diesel no estaba hidrotratado y sus componentes con azufre eran tanto compuestos benzotiofénicos, como también derivados dibenzotiofénicos. Los resultados obtenidos después del tratamiento de oxidación indican que más del 90% del S inicialmente presente se convierte a derivados oxigenados, siendo la cantidad de S residual sin reaccionar al final de la reacción de aproximadamente 700 ppm (Figura 5.25). En este sentido, BT y DBT se oxidaron casi en su totalidad, mientras la oxidación de los respectivos derivados benzotiofénicos y dibenzotiofénicos alquilados es algo menor.

En el caso de la alimentación de diesel pretratada (LCO-pretratado), la cantidad de inicial de S en la alimentación es de 330 ppm aproximadamente, siendo sus principales componentes con azufre compuestos dibenzotiofénicos mono-, di-, tri-, y poli-alquilados (C1-DBT, C2-DBT, C3+-DBT, y C3/C4+-DBT).

En los resultados obtenidos en la Figura 5.26, se observa un excelente nivel de conversión de todos los compuestos mencionados, con una reducción total de S no oxidado presente en la alimentación superior al 92% (cantidad total de S no oxidado residual \approx 20 ppm). En estas condiciones de reacción, los compuestos del tipo C1-DBT y C2-DBT son totalmente convertidos a sus derivados oxigenados, mientras que los niveles de conversión obtenidos con los derivados dibenzotiofénicos poli-alquilados son algo menores (\approx 90%) (Figura 5.26). Además, es posible obtener conversiones totales cercanas al 100% (S residual < 10 ppm) mediante el ajuste adecuado de las condiciones de reacción.

En general, los valores en contenidos de S de las alimentaciones de diesel reales, medidos antes y después del tratamiento de oxidación, indican que la mayoría de los compuestos de S presentes inicialmente en la mezcla se convierten a sus correspondientes sulfonas, que poseen un punto de ebullición más elevado, y fundamentalmente, una mayor polaridad que sus correspondientes pares no oxigenados. Así, las sulfonas presentes en la mezcla y dentro del rango de puntos de ebullición que comprende la composición de la fracción diesel, pueden eliminarse por un simple proceso de

extracción con disolvente adecuado, o incluso una etapa de adsorción sobre un soporte sólido.

En resumen, la oxidación selectiva de compuestos de S presentes en combustibles de automoción, tales como fracciones de gasolina y diesel (hidrotratado), puede llevarse a cabo en condiciones suaves y de manera eficiente tratando las alimentaciones de hidrocarburos con TBHP sobre Ti-MCM-41-Sil., y sin la utilización de ningún tipo de co-disolvente. Este sistema catalítico es una nueva y ventajosa alternativa en procesos de desulfurización oxidativa (ODS), permitiendo la reducción eficiente del contenido de S en combustibles líquidos comerciales, siendo además de fácil incorporación en las actuales plantas industriales de refino. Nuestro proceso se encuentra en la actualidad en la fase de planta piloto en una empresa de refino.

5.3. CONCLUSIONES.

Los tamices moleculares del tipo Ti-MCM-41-Sil. y Ti-Beta son catalizadores activos y selectivos en las reacciones de oxidación de compuestos de S presentes en combustibles de automoción, en presencia de un agente oxidante y sin la necesidad de utilizar un co-disolvente.

En particular, los catalizadores zeolíticos Ti-Beta son eficientes en la oxidación de compuestos de azufre del tipo tiofénicos y derivados utilizando tanto TBHP como H_2O_2 como agentes oxidantes, y sin la utilización de un co-disolvente.

Se ha mostrado que zeolitas Ti-Beta con altos contenidos en Ti mejoran la actividad catalítica de este tipo de catalizadores, obteniéndose los mejores resultados con aquellas muestras en las que co-existen especies de Ti extrarred conjuntamente con especies de Ti en red. Para estas muestras el óptimo en la composición del catalizador zeolítico en función de la relación Ti extrarred / Ti en red se encuentra entre 3 y 4.

Se ha observado un efecto positivo en la capacidad de adsorción de los materiales microporosos Ti-Beta, es decir disminución de la cantidad de sulfona adsorbida durante la reacción de oxidación catalítica, cuando estos sólidos se someten a un proceso de sililación post-síntesis.

El tratamiento de sililación en el material Ti-MCM-41 produce mejoras sustanciales en los niveles de conversión obtenidos para los distintos compuestos de S ensayados.

Se pueden conseguir niveles de reducción de compuestos de S superiores al 95% cuando las alimentaciones (tanto gasolina como diesel simulados) se tratan con el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / TBHP, y en ausencia de co-disolvente.

Además, el material mesoporoso no presenta ningún tipo de restricción o limitación debido al tamaño voluminoso de las moléculas orgánicas que contienen S, ni siquiera cuando se encuentran uno o más sustituyentes alquílicos en las cercanías del átomo de S del anillo tiofénico.

Finalmente, mediante la utilización del sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / TBHP, se pueden oxidar de manera efectiva, y casi en su totalidad (conversiones totales cercanas al 100% en todos los casos), los compuestos de S presentes en combustibles líquidos hidrocarbonados normalmente comercializados como cortes de gasolina pesada, diesel y sobretodo diesel pre-tratado. Este proceso de oxidación suave para la reducción del S se convierte en una nueva y viable alternativa en procesos de desulfurización oxidativa (ODS).

Referencias Bibliográficas.

1. "Encyclopedia of Chemical Technology", Kirk-Othmer, vol. 12, 4th Ed., Edit. M. Howe-Grant, **1996**, p. 384.
2. Sorgenti, H. A., *US Pat.* 3,816,301 , **1974**.
3. Clark, P. A., Fisher, B. E. A., Scriven F. A., *Atmos. Environ.*, **1987**, 21(5), 1125.
4. Houalla, M., Broderick, D. A., Sarpro, A. V., Nag, N. K., DeBeer, V. H. J., Gates, B. C., Kwart, H., *J. Catal.*, **1980**, 61, 523.
5. Nagji, M. M., Holmes, E. S., *US Pat.* 4,830,733 , **1989**.
6. Grossman, M. J., Siskin, M., Ferrughelli, D. T., Lee, M. K., Senius, J. D., *US Pat.* 5,910,440 , **1999**.
7. Borole, A. P., *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, **2000**, 45.
8. Bonde, S. E., Gore, W., Dolbear, G. E., *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 1998, 44(2), 199.
9. Guth, E. D., Helgeson, N. L., Arledge, K. W., Brienza, A. R., *US Pat.* 3,919,405 , **1975**.
10. Ford, J. F., Rayne, T. A., Addington, D. G., *US Pat.* 3,341,448 , **1967**.
11. *Hydrocarbon Processing*, Feb. **2001**, p. 45.
12. Bonde, S. E., Gore, W., Dolbear, G. E., Skov, E. R., *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, **2000**, 45, 375.
13. Bonde, S. E., Gore, W., Dolbear, G. E., Skov, E. R., *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, **2000**, 45, 364.
14. Noble, D. A. J., *US Pat.* 2,749,284 , **1956**.
15. Collins, F. M., Lucy, A. R., Sharp, C., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 117, 397.
16. Lahti, D. W., Espenson, J. H., *Inorg. Chem.*, **2000**, 39(10), 2164.
17. Kabe, T., *JP* 11140462 A2, **1999**.
18. Taramasso, M., Perego, G., Notari, B., *US Pat.* 4,410,501 , **1983**.
19. Reddy, R. S., Reddy, J. S., Kumar, R., Kumar, P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 84.
20. Hulea, V., Moreau, P., Di Renzo, F., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 111, 325,.
21. Rabion, A., Fajula, F., Bernard, J.-R., Hulea, V., *WO* 01 48119 A1, **2001**.
22. Hulea, V., Fajula F., Bousquet, J., *J. Catal.*, **2001**, 198, 179.
23. van der Wall, J. C., van Bekkum, H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1997**, 124, 137.
24. Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F., *Catal. Lett.*, **1996**, 39, 153.
25. Shaabani, A., Lee, D. G., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42(34), 5833.
26. Pouzet, P., Erdelmeier, I., Ginderow, D., Mornon, J.-P., Dansette, P. M., Mansuy, D., *J. Heterocyc. Chem.*, **1997**, 34(5), 1567.
27. Bellamy, J. L., "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 2^a Ed., Edit. Methuen & Co., LTD., London, **1962**.
28. Knudsen, K. G., Cooper, B. H., Topsoe, H., *Appl. Catal., A:Gral.*, **1999**, 189, 205.

Capítulo 6

REACCIONES DE MEERWEIN- PONNDORF-VERLEY Y OPPENAUER (MPV-O)

6.1. INTRODUCCIÓN.

Una gran variedad de aldehídos, cetonas y alcoholes (ramificados, cíclicos y aromáticos) derivados de terpenos y otros compuestos naturales, se utilizan ampliamente en las industrias que producen fragancias, cosméticos y aditivos alimentarios entre otras, siendo la síntesis selectiva de estos compuestos objeto de continuas investigaciones [1,2]. Sin embargo y hasta este momento, la mayoría de estos productos se obtienen a nivel industrial mediante procesos que involucran sales o complejos metálicos como catalizadores en fase homogénea [3,4]. El objetivo sería lograr la síntesis de este tipo de compuestos oxigenados de manera limpia y eficiente. En este aspecto, los nuevos catalizadores heterogéneos que conlleven procesos más selectivos y menos contaminantes para el medio ambiente son las claves para conseguirlo.

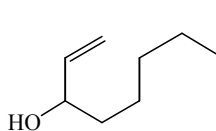
Algunos alcoholes terpénicos utilizados como componentes de fragancias se encuentran ejemplificados más abajo (Esquema 6.1). De entre ellos destaca por su extendido uso la familia de los derivados del aldehído canfolénico, que presentan variaciones del aroma original a madera de sándalo [5].

La reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de aldehídos y cetonas, y la simultánea oxidación de Oppenauer de alcoholes, que conjuntamente reciben el nombre de reacciones de MPV-O, son procesos altamente selectivos realizados en condiciones suaves donde otros grupos reducibles, tales como dobles enlaces o enlaces C-halógeno, no son atacados [6]. En la reducción de MPV un alcohol secundario actúa como agente reductor mientras que en las oxidaciones de Oppenauer una cetona es el oxidante. Se ha descrito que el mecanismo de la reacción procede a través de un complejo en el cual los dos reactantes, es decir la molécula que contiene el grupo carbonilo y el alcohol, se coordinan a un centro metálico ácido de Lewis, formando un intermediario cíclico a partir del cual ocurre una transferencia de hidruro desde el alcohol al grupo carbonilo (Esquema 6.2) [7,8].

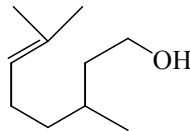
Las reacciones secundarias más importantes en el proceso de MPVO son la condensación aldólica y la acetalización, que en ambos casos dan lugar a productos de condensación. Estas reacciones están catalizadas por sitios

ácidos siendo las cetonas menos activas que los aldehídos, principalmente en la acetalización que requiere catalizadores con acidez de Brønsted.

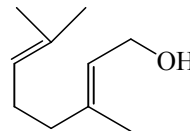
Alifáticos y terpénicos acíclicos



1-Octen-3-ol
(Alcohol Matsutake (Takasago))

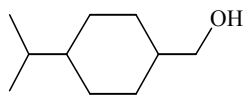


Citronelol
(Aroma a rosa fresca suave)

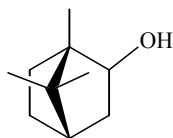


Geraniol
(Aroma floral, a rosas)

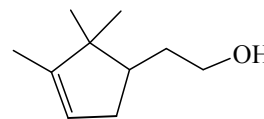
Terpénicos cíclicos



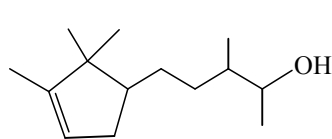
p-mentanol, Mayol
(Firmenich) (Aroma floral)



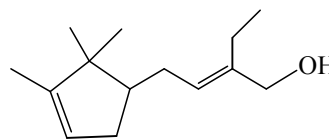
Borneol
(Aroma a pino fresco)



Canfolenol
(Aroma a sándalo)

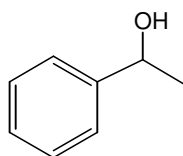


Brahmanol (Dragoco)
(Sándalo con reminiscencia a musk)

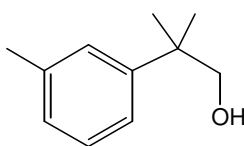


Bacdanol (IFF)
(Sándalo con reminiscencia a rosas)

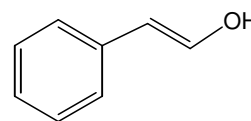
Otros alcoholes



Feniletanol
(Aroma a te de rosas)



Majantol (FR)
(Aroma floral, a lilas)



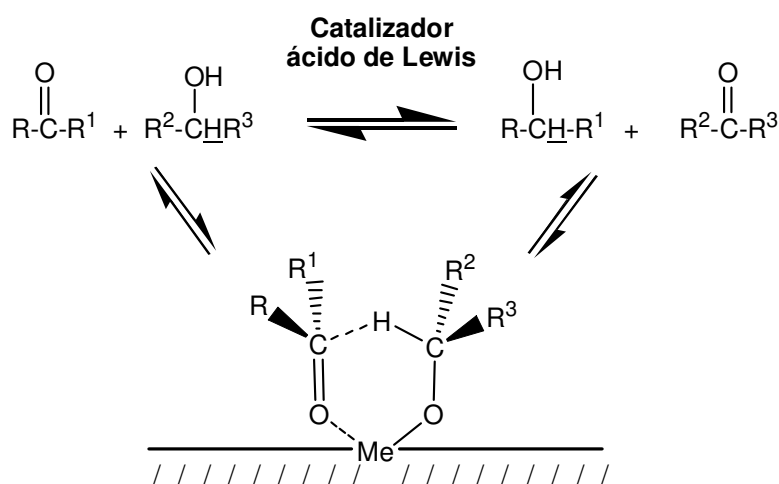
Alcohol trans-cinámico
(Aroma balsámico)

Esquema 6.1. Algunos alcoholes terpénicos utilizados en la composición de aromas y fragancias.

Por lo general, alcóxidos de Al o Ti derivados de alcoholes secundarios se utilizan como catalizadores homogéneos en las reducciones (reacciones de MPV) mientras los tert-butóxidos metálicos se prefieren para las oxidaciones [9,10]. Recientemente, otros metales como La, Zr o Ru se han utilizado como

centros ácidos de Lewis en sistemas homogéneos, con moderada actividad [11,12].

Si bien es cierto que este tipo de reacciones se pueden catalizar mediante bases, los catalizadores heterogéneos basados en óxidos o fosfatos de Mg que se han ensayado en estos procesos consiguen muy bajas actividades [13,14], debido a que la catálisis a través de centros básicos requiere temperaturas más elevadas, siendo más adecuada para procesos en fase gaseosa.



R y R² = Alquilo o Arilo; R¹ y R³ = Alquilo o Hidrógeno; Me = metal

Esquema 6.2. Mecanismo de reacción propuesto para los procesos de MPV-O.

En general, los catalizadores ácidos de Lewis se muestran más apropiados para llevar a cabo las reacciones de MPV-O. Así, diversos grupos de investigadores han publicado el uso de sec-alcóxidos de aluminio soportados o anclados por grafting en matrices silíceas, tales como sílice o incluso MCM-41, con moderadas actividades y pérdida de la actividad catalítica con el reuso del catalizador por “leaching” del metal [15].

Recientemente, van Bekkum y col. han presentado que zeolitas del tipo Beta conteniendo Ti o Al son catalizadores muy activos y selectivos para reacciones de MPVO [16-19]. En el caso de la zeolita Al-Beta, las mejores conversiones y selectividades se obtienen cuando los catalizadores se someten a tratamientos de calcinación post-síntesis muy cuidadosos, exponiendo la mayor parte del aluminio contenido en la zeolita en las zonas más externas de

su estructura [16]. Independientemente del contenido en metal en la estructura zeolítica, se ha demostrado que los sitios ácidos de Lewis presentes en estos materiales son los responsables de su actividad catalítica [16-20].

Siguiendo este razonamiento, se podría mejorar la actividad y selectividad de los catalizadores para este tipo de reacciones introduciendo la adecuada acidez de Lewis en los catalizadores heterogéneos, facilitando la correcta polarización del grupo carbonilo [21]. En este sentido, existen metales tales como Sn, V, Ge, B, Zn, entre otros que presentan características de ácidos de Lewis, y que pueden introducirse en la red zeolítica. Así por ejemplo el Sn, posee una electronegatividad más alta que el Ti, y puede ser más accesible para la coordinación de los reactivos que las especies de Al extrarred [16], por lo que una zeolita conteniendo Sn en posiciones de red podría convertirse en un buen catalizador para llevar a cabo las reacciones de MPV-O.

Nuestro objetivo principal es encontrar un catalizador heterogéneo activo y selectivo para la reducción de aldehídos y cetonas a sus respectivos alcoholes mediante un proceso de MPV-O, que sea resistente al H₂O. A este respecto, la zeolita Sn-Beta conteniendo Sn tetraédricamente coordinado en posiciones de red y con un marcado carácter hidrófobo podría ser un excelente candidato. Para ello, en este capítulo se presentarán la optimización de un catalizador basado en la zeolita Sn-Beta, así como del proceso de MPV-O, con vistas a su aplicación industrial. El estudio exhaustivo de las propiedades catalíticas se efectuará comparando con otras zeolitas y materiales conteniendo metales en su composición. Especial interés adquirirá la preparación de zeolitas del tipo Sn-Beta hidrófobas que permitan la aplicación de nuestros catalizadores en sistemas de reacción que contengan cantidades apreciables de agua.

6.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

En primer lugar, se prepararon mediante síntesis hidrotermal catalizadores del tipo zeolita Beta conteniendo en su composición distintos metales, como Ti, Al, Sn, V, B (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.2, pág. nº 74-79). Las propiedades físicas y texturales de estos catalizadores se detallan en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Propiedades físicas y texturales de catalizadores del tipo zeolita Beta utilizados.

Catalizador	Relación Si/Me	Area BET (m ² /g)	Volúmen de microporo (cm ³ /g)	Tamaño de cristal (μm)	Desorción de H ₂ O (% P/P) ^a
Beta (SiO ₂)	-	450	0.20	1.0	0.44
Sn-Beta	120	475	0.20	0.5	2.93
Sn-Beta	240	470	0.20	0.5	-
Ti-Beta	65	454	0.19	0.5	1.80
Al-Beta	50	484	0.19	0.3	4.87
Al-Beta	15	518	0.20	0.3	16.79
Al-Beta ^b	12	-	-	2.0	16.83
B-Beta	47	460	0.19	1.0-5.0	2.63
V-Beta	106	387	0.14	0.2	8.57

a- Calculado por análisis termogravimétrico (TG).- b- Sintetizada según van Bekkum y col. y calcinada con el mismo procedimiento post-síntesis [16].-

6.2.1. Caracterización de los catalizadores Sn-Beta.

La Figura 6.1 muestra los difractogramas de rayos X de zeolitas Sn-Beta con contenidos de 1 y 2% en peso de SnO₂. En ambos casos, tanto las muestras de síntesis como las obtenidas después de la calcinación de las mismas, presentaron patrones de difracción de rayos X correspondientes a una zeolita Beta de alta cristalinidad (> 93%) (Zeolita Beta comercial, Zeolyst Int.). Así mismo, los patrones de difracción de rayos X de las muestras de Al-(Si/Al = 15 y 50), Ti-, V-, y B-Beta se encuentran detallados en la Figura 6.2. En general, la cristalinidad de las muestras es superior al 90%, excepto para la muestra de V-Beta cuya cristalinidad se encuentra entre el 85 y 90%.

Para corroborar que el estaño se encuentra incorporado en la red zeolítica se recurrió a la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de sólidos a ángulo mágico (MAS NMR). Así, la caracterización de una zeolita Sn-Beta conteniendo el isótopo ¹¹⁹Sn mostró en el espectro de la muestra de Sn-Beta deshidratada un pico a -444 ppm que se relaciona con Sn

tetraédricamente coordinado en la red de la zeolita (Figura 6.3). No se observaron picos centrados a -690 y -740 ppm que corresponderían a Sn en coordinación octaédrica [21].

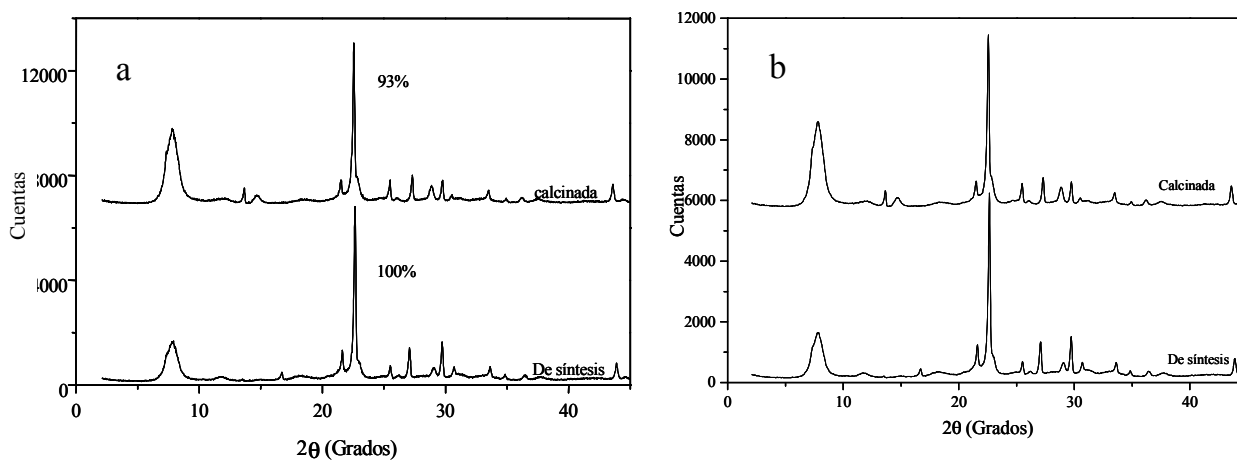


Figura 6.1. Difractogramas de rayos X de Sn-Beta sintetizada y calcinada, a) con 1% SnO₂; b) con 2% SnO₂.

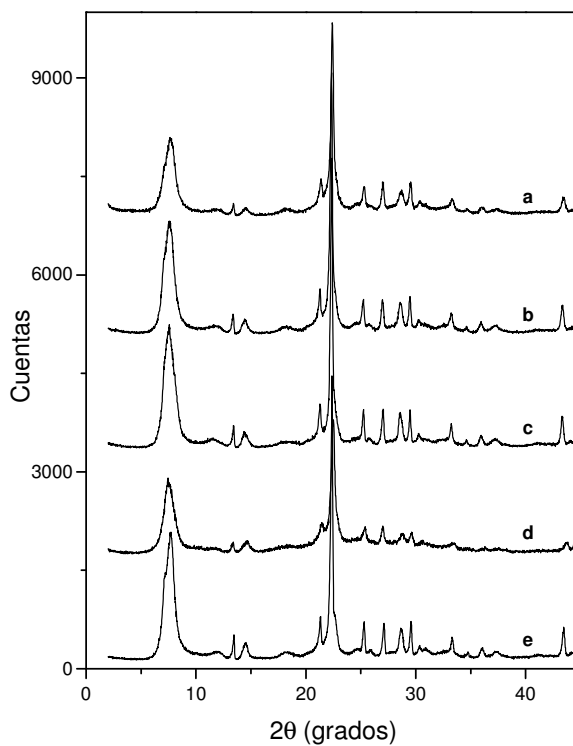


Figura 6.2. Difractogramas de rayos X de muestras calcinadas de: a) Al-Beta (Si/Al = 15), b) Al-Beta (Si/Al = 50), c) Ti-Beta, d) V-Beta, y e) B-Beta.

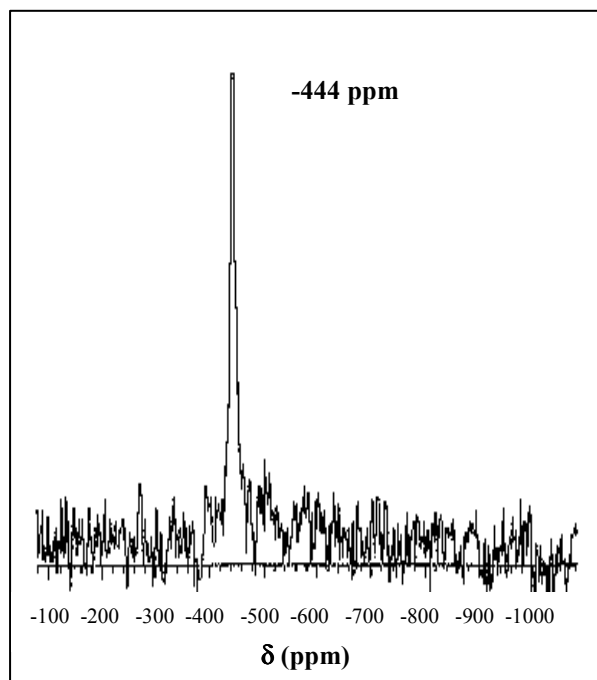


Figura 6.3. Espectro de ^{119}Sn MAS NMR de Sn-Beta (2% SnO_2) deshidratada.

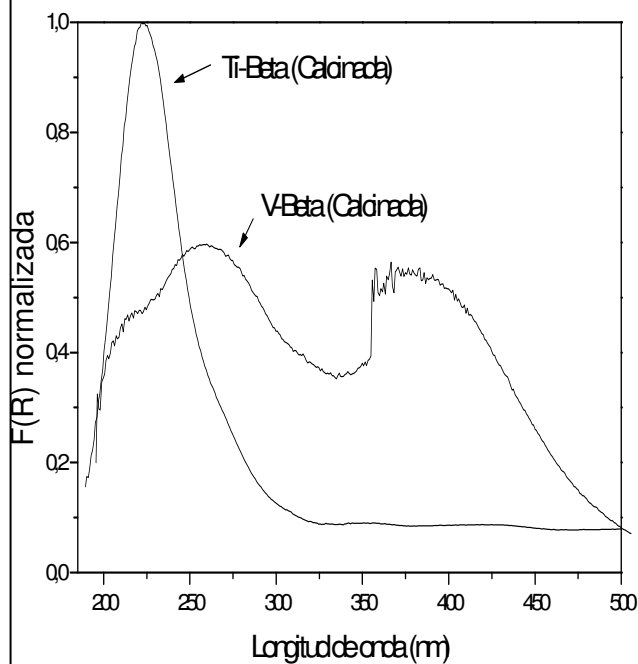


Figura 6.4. Espectros de UV-Visible de: a) Ti-Beta calcinada, y b) V-Beta calcinada.

De manera análoga, los espectros UV-Visible de las muestras de Ti- y V-Beta muestran la incorporación de estos metales en la red zeolítica, al detectarse las bandas de absorción centradas a 220 y 290 nm para Ti-Beta y V-Beta respectivamente, señales características de la presencia de dichos metales en coordinación tetraédrica (Figura 6.4).

6.2.1.1. Medidas de acidez de Lewis de los catalizadores por espectroscopía IR.

Las medidas de espectroscopía IR de piridina adsorbida y desorbida de la amina a distintas temperaturas se realizaron con el fin de determinar la cantidad y fuerza de los sitios ácidos de Lewis en la zeolita Sn-Beta, en comparación con el resto de los catalizadores ensayados.

Los espectros de IR en la región del espectro comprendida entre 1800 y 1300 cm^{-1} , obtenidos después de la desorción de la piridina a 150 $^{\circ}\text{C}$ en las distintas zeolitas Me-Beta de interés, se encuentran detallados en la Figura 6.5.

La aparición de la banda alrededor de 1452 cm^{-1} , asignada a la coordinación de la piridina a sitios ácidos de Lewis, se observa claramente en las zeolitas Beta que contienen Sn, Ti y Al. En el caso de la zeolita Sn-Beta (Figura 6.5.A), la banda en cuestión persiste después de la desorción a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los resultados indican que la acidez Lewis de esta zeolita es mayor que la de Ti-Beta [22], y menor que la presentada por los catalizadores Al-Beta con una marcada fuerza ácida de Lewis (Figura 6.5.C) y Brönsted.

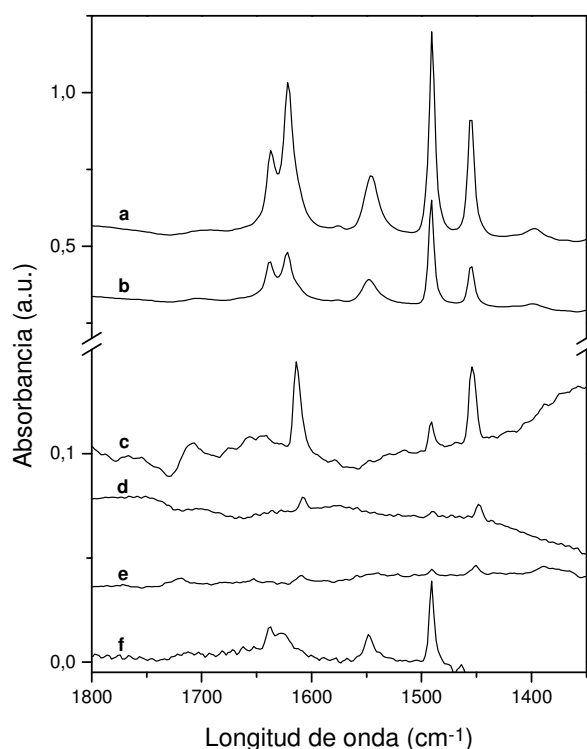


Figura 6.5. Espectros de infrarrojo de adsorción de piridina (a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) y desorción a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre: (a) Al-Beta (Si/Al = 15), (b) Al-Beta (Si/Al = 50), (c) Sn-Beta, (d) Ti-Beta, (e) V-Beta, y (f) B-Beta.

Cuando se realizaron las medidas de IR con zeolitas del tipo Beta conteniendo V, y B (Figuras 6.5.E, y F, respectivamente), y después de la desorción de la amina a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, no se detectó prácticamente piridina adsorbida en la zona del espectro asignada a acidez de Lewis, mostrando los espectros similares valores de absorbancia que los encontrados para la zeolita Beta pura

sílice. Estos resultados indican que la incorporación de vanadio o boro en la red de la zeolita Beta, metales que a priori inducirían una cierta acidez en los catalizadores, no produce la deseada acidez de Lewis en estos materiales.

Con estas observaciones concluimos que el Si ha sido isomórficamente sustituido por el Sn en las muestras de Sn-Beta, encontrándose el átomo de estaño en posiciones tetraédricas en la red de la zeolita Beta. Además, el carácter ácido de Lewis que presentan las zeolitas Sn-Beta parecería estar de acuerdo con lo deseado para un buen catalizador en procesos de MPV-O.

6.3. REACCIONES DE MPV-O.

6.3.1. Actividad Catalítica de Sn-Beta y otras zeolitas conteniendo diferentes metales.

Con el fin de comparar el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores que se utilizan en este apartado, se seleccionó la ciclohexanona como reactivo modelo en los ensayos catalíticos, mientras que 2-butanol o 2-propanol se utilizaron como agentes reductores (Ver Proced. Experimental, pág. nº 106-107).

La selección de la zeolita Beta como estructura básica de un catalizador para este tipo de reacciones no es trivial, puesto que su estructura permite la incorporación de otros metales diferentes del silicio en posiciones de red [23], generando sitios ácidos de Lewis aislados que pueden ser activos en procesos de MPV-O, por lo que se podrían obtener una mayor variedad de catalizadores.

Además, cuando otras estructuras zeolíticas diferentes a la Beta se ensayaron en la reducción selectiva de ciclohexanona usando 2-butanol como agente reductor (reacción de MPV), los rendimientos del correspondiente ciclohexanol producto conseguidos fueron muy escasos o prácticamente nulos (Figura 6.6). Esto significa que no sólo la acidez de Lewis del sitio activo en la red zeolítica es importante, sino que también es necesario una adecuada dimensión de poro así como un efecto de confinamiento positivo. Así, la

conjunción de estos requerimientos en el catalizador Al-Beta produce una buena actividad catalítica (rendimientos > 50%), a diferencia de otras zeolitas con aluminio en su composición de red (ZSM-5, ZSM-12, MOR, US-Y), que en ningún caso alcanzaron el 10% de rendimiento a ciclohexanol.

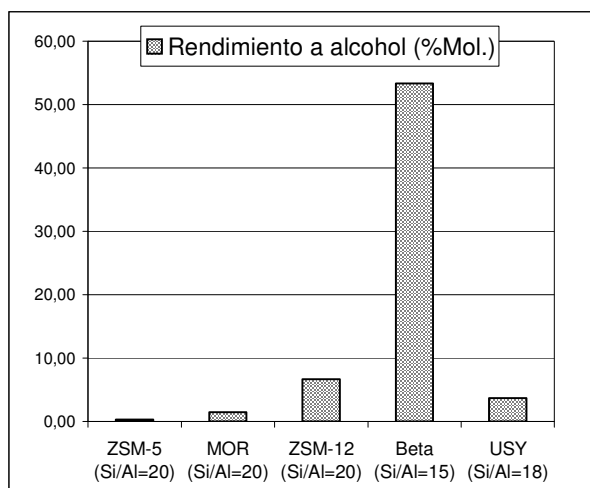


Figura 6.6. Reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol sobre diferentes estructuras zeolíticas a 100 °C durante 1 hora.

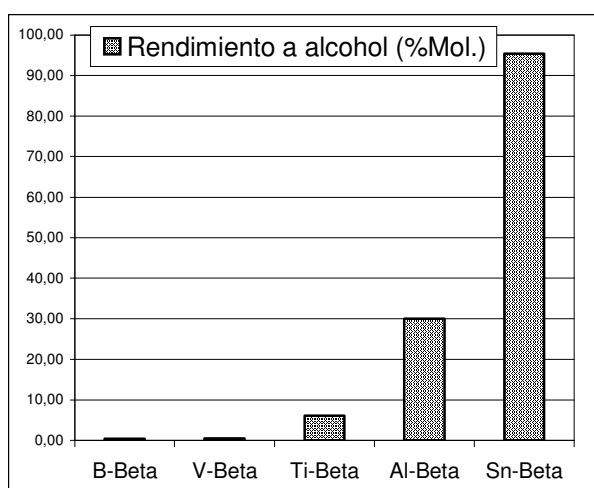


Figura 6.7. Reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol sobre diferentes catalizadores del tipo Me-Beta a 100 °C durante 1 hora.

Hasta el momento, y tal como ha sido descrito por van Bekkum y col. [16-19], las zeolitas Ti- y Al-Beta presentan los mejores resultados para las reacciones de MPVO.

En el presente trabajo, diferentes catalizadores del tipo Me-Beta, tales como las zeolitas Ti-, Al-, Sn-, V- y B-Beta, se ensayaron comparativamente en la reducción selectiva de ciclohexanona con 2-butanol como agente reductor. Los resultados ejemplificados en la Figura 6.7 muestran que los rendimientos a ciclohexanol obtenidos con V- y B-Beta son mucho menores que los obtenidos con catalizadores análogos de Sn- Al- y Ti-Beta. Estos datos no son de ninguna manera sorprendentes, si se tiene en cuenta el pobre carácter ácido de Lewis del V y el B en la zeolita Beta, tal y como se observó por adsorción de piridina. Esto se debe, probablemente, al hecho de que boro y vanadio tienen una alta

tendencia a salir de la red zeolítica durante el proceso de calcinación de las muestras [24,25]

Los resultados de actividad catalítica para las Me-zeolitas del tipo Beta y otros catalizadores ensayados (homogéneos y heterogéneos) en el proceso de MPV-O se muestran en las Tablas 6.2 y 6.3. En ellas se puede observar que la Sn-Beta presenta los mejores valores de conversión y selectividad al correspondiente alcohol. Éstos son mayores que los obtenidos con los catalizadores $TiCl_4$, $SnCl_4$, o SnO_2 . Además, la actividad catalítica de la zeolita Sn-Beta supera a la obtenida con las zeolitas Ti-Beta y Al-Beta (Si/Al=15 y 50), aún cuando este último catalizador se preparó siguiendo cuidadosamente el método optimizado descrito por van Bekkum y col. [16]. Así mismo, la zeolita Sn-Beta se muestra tan activa como el catalizador homogéneo $Al(iso-propóxido)_3$, que se utiliza comúnmente a escala industrial en numerosas reducciones selectivas de este tipo [4].

Tabla 6.2. Reducción selectiva de ciclohexanona con 2-propanol sobre Sn-Beta y otros materiales (reacción de MPV) a 85 °C durante 1 hora.

Catalizador (% MeO_2 o relación Si/Me)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
		Ciclohexanol	Alqueno	Otros
-	0	0	0	0
$Al(iso-propóxido)_3$	100	0	0	0
$Ti(iso-propóxido)_4$	0	0	0	0
$SnCl_4 \cdot 5H_2O^a$	0	0	0	0
Si-Beta	0	0	0	0
2% SnO_2/SiO_2	0	0	0	0
2% $SnO_2/Si-Beta^b$	0	0	0	0
Sn-Beta (240)	56.8	100.0	0	0
Sn-Beta (120)	91.0	100.0	0	0
Ti-Beta (65)	3.9	100.0	0	0
Al-Beta (50)	15.0	100.0	0	0
Al-Beta (15)	44.6	94.6	0	5.4
Al-Beta (12) ^c	53.5	97.6	0.7	3.7

a- Con 100 mg. de catalizador.- b- SnO_2 soportado sobre zeolita Si-Beta.- c- Sintetizada y calcinada según la metodología descrita por van Bekkum y col. [16].-

Tabla 6.3. Reducción selectiva de ciclohexanona con 2-butanol sobre Sn-Beta y otros materiales (reacción de MPV) a 100 °C durante 1 hora.

Catalizador (% MeO ₂ o relación Si/Me)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
		Ciclohexanol	Alqueno	Otros
-	0	0	0	0
Al(<i>iso</i> -propóxido) ₃	100.0	100.0	0	0
Ti(<i>iso</i> -propóxido) ₄	0	0	0	0
TiCl ₄	9.9	78.5	3.9	17.6
SnCl ₄ ·5H ₂ O ^a	0	0	0	0
Si-Beta	0	0	0	0
2%SnO ₂ /SiO ₂	0	0	0	0
2%SnO ₂ /Si-Beta ^b	0	0	0	0
Sn-Beta (240)	64.5	100.0	0	0
Sn-Beta (120)	95.4	100.0	0	0
¹¹⁹ Sn-Beta (120)	95.8	100.0	0	0
Ti-Beta (65)	6.1	100.0	0	0
Al-Beta (50)	31.5	95.2	0	4.8
Al-Beta (15)	57.5	95.5	1.4	3.1
Al-Beta (12) ^c	80.3	98.4	0.3	1.3

a- Con 100 mg. de catalizador.- b- SnO₂ soportado sobre zeolita Si-Beta.- c- Sintetizada y calcinada según la metodología descrita por van Bekkum y col. [16].-

La inactividad de la muestra de SnO₂/SiO₂ indica que la reacción en la Sn-Beta debe tener lugar sobre el Sn coordinado tetraédricamente en la red de la zeolita y no sobre Sn extrarred en la forma de SnO₂. Este resultado se corroboró utilizando SnO₂ soportado sobre zeolita Beta pura sílice como catalizador, con el que no se observó actividad catalítica.

Por otro lado, la prácticamente nula actividad de SnCl₄·5H₂O trabajando en un sistema homogéneo indicaría que la actividad de la zeolita Sn-Beta no puede asociarse a posibles trazas de estaño disuelto en el medio. En cualquier caso, y además, se ha comprobado que no existe “*leaching*” de Sn en las muestras de Sn-Beta en nuestras condiciones de reacción, aún después de 4 filtraciones y reutilizaciones consecutivas, conservándose inalteradas la conversión y la selectividad hacia el alcohol (Tabla 6.4).

Tabla 6.4. Reducción de MPV de ciclohexanona sobre zeolita Sn-Beta a 100 °C durante 1 hora. Diferencias entre catalizadores frescos y re-utilizados.

Catalizador (Relación Si/Me)	%SnO ₂ ^a		Conversión (%Mol.)	Selectividad (%Mol.)	
	Antes	Después		Alcohol	Otros
Sn-Beta (240)	1.19	1.18	64.5	100.00	0.00
Sn-Beta (120)	2.15	2.14	95.7	100.00	0.00
Sn-Beta (120) ^b	2.14	2.18	95.4	100.00	0.00
Sn-Beta (120) ^c	2.15	2.16	94.5	99.20	0.80

a- %SnO₂ antes y después de la reacción.- b- Zeolita utilizada y regenerada por calcinación a 580 °C.- c- Zeolita utilizada y regenerada por calcinación a 580 °C 4 veces.-

6.3.2. Estudio comparativo de Me-zeolitas del tipo Beta por espectroscopía IR. (Adsorción de ciclohexanona).

Con el fin de explorar el mecanismo por el que transcurre la reacción, se podría estudiar la interacción entre la cetona y el sitio ácido de Lewis de la zeolita por medio de técnicas espectroscópicas, ya que los aductos ácido de Lewis-carbonilo se encuentran bien documentados en la literatura [26,27]. A pesar de la existencia de diversos métodos espectroscópicos utilizados para analizar la interacción ácido de Lewis-carbonilo [28-30], se pudo comprobar que la espectroscopía infrarroja es un método adecuado para confirmar las interacciones entre sitios ácidos de Lewis incorporados en la red zeolítica y la molécula de ciclohexanona.

Por medio de un reactor IR en el cual es posible realizar reacciones “in situ”, se llevaron a cabo mediciones por espectroscopía infrarroja con adsorción de ciclohexanona y desorción de la misma en vacío por 1 hora a diferentes temperaturas (50, 100 y 200 °C) sobre zeolitas del tipo Sn-, Al-, Ti-, Si-, y V-Beta. La metodología general utilizada se describe en la sección experimental de esta memoria (Ver Proced. Experimental, Apartado 3.3.2, pág. nº 85-87).

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.8, donde la banda asociada al grupo carbonilo que aparece a 1713 cm⁻¹ es claramente visible en el espectro de la zeolita Beta pura sílice realizado a 25 °C. En la misma figura se observa que casi toda la ciclohexanona se ha desorbido a 100 °C (Figura

6.8-a), y el pequeño resto remanente se encuentra representado por dos bandas en el rango normal de la señal principal antes mencionada. No se detectan señales adicionales al grupo carbonilo a longitudes de onda menores de 1700 cm^{-1} . Idénticos resultados se obtienen cuando la muestra de Si-Beta fue impregnada con SnO_2 .

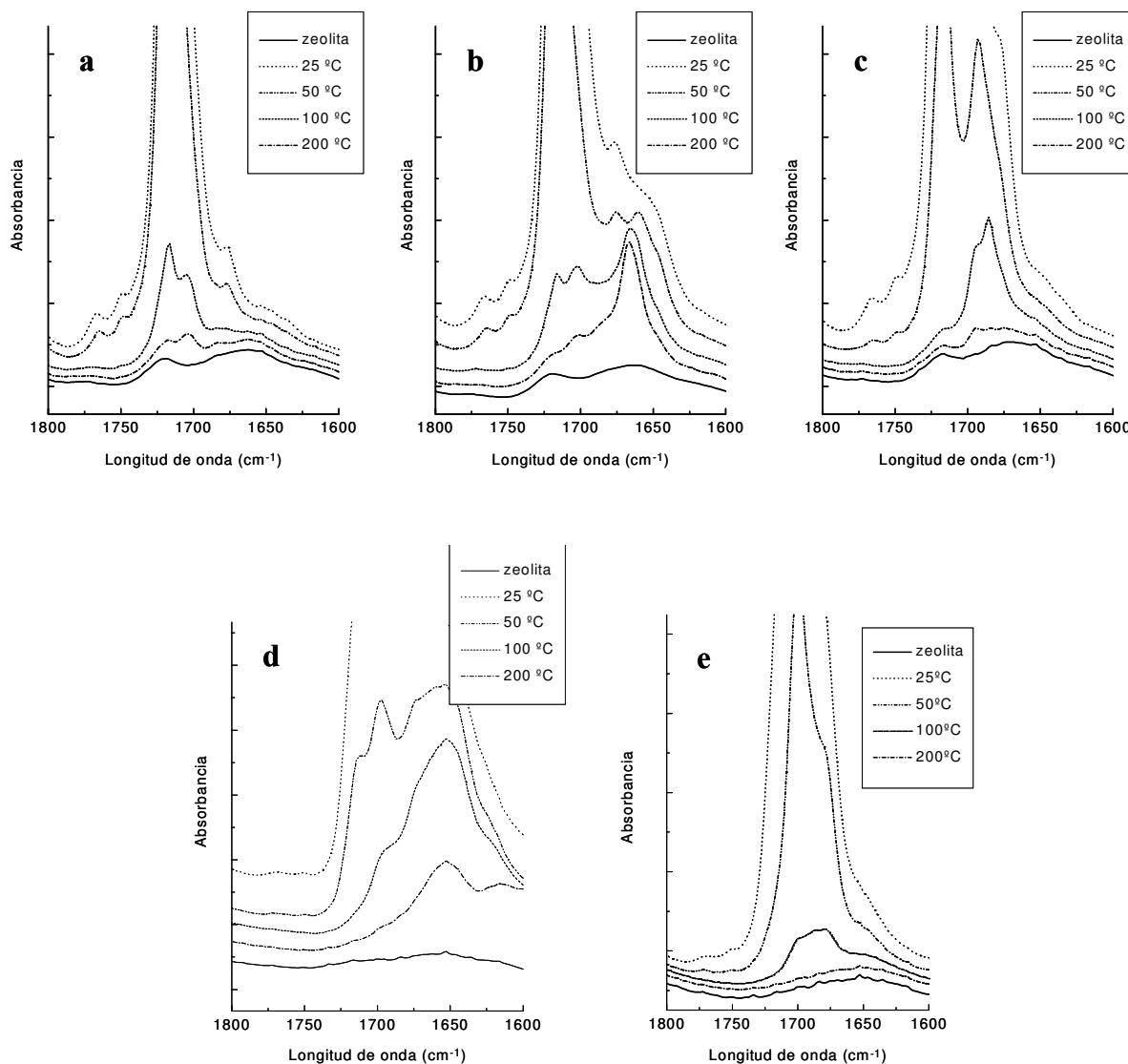


Figura 6.8. Espectros de infrarrojo de adsorción de ciclohexanona (a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$) y desorción a 50 , 100 y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre Si-Beta (a), Sn-Beta (b), Ti-Beta (c), Al-Beta (d), y V-Beta (e).

En el caso de la muestra de Sn-Beta (Figura 6.8-b), se observa un desplazamiento de 48 cm^{-1} hacia longitudes de onda menores de la banda asignada al grupo carbonilo después de desgasear la muestra a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este desplazamiento de la banda correspondiente al grupo carbonilo podría interpretarse como debida a la formación de un aducto entre el oxígeno del grupo carbonilo y el Sn de la red zeolítica en coordinación tetraédrica, que además persiste aún después de la subsecuente desorción a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Cuando el Sn se reemplaza por el Ti se observa un desplazamiento de 32 cm^{-1} de la banda del grupo carbonilo (Figura 6.8-c), desplazamiento que es inferior al presentado por la Sn-Beta, desapareciendo la banda a una temperatura de desorción de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ambas observaciones, el menor desplazamiento de la banda y la menor temperatura de desorción, nos permiten deducir que la energía de interacción del oxígeno del grupo carbonilo y el titanio es menor que la observada cuando el metal es el estaño.

La incorporación del Al en la red zeolítica involucra varios tipos diferentes de interacciones entre el metal y la molécula de ciclohexanona, ya que en el sólido existen tanto sitios ácidos Lewis como Brønsted (Figura 6.8-d) [31]. Esto último se manifiesta por la presencia de varios tipos de bandas del grupo carbonilo en los espectros de IR.

Por último, para la zeolita V-Beta se puede observar un desplazamiento de la banda asociada al grupo carbonilo mucho más pequeño ($< 25\text{ cm}^{-1}$), desapareciendo la banda a bajas temperaturas de desorción (Figura 6.8-e).

Las anteriores observaciones sugieren que la interacción del grupo carbonilo con el centro de Sn es más fuerte que con el Ti y mucho más selectiva que con los centros de Al presentes en la zeolita Al-Beta. Estas interacciones son una medida de la acidez de Lewis de los sitios metálicos activos en cada caso, siendo esta una explicación razonable de la mayor actividad y selectividad encontrada para la Sn-Beta en la reacción de MPVO. En el caso de la zeolita Al-Beta, aunque presenta una razonable actividad catalítica, la presencia de acidez Brønsted residual cataliza otras reacciones secundarias que disminuyen la selectividad al producto deseado, e incluso provocan la desactivación del catalizador. Por otro lado, la escasa actividad catalítica de la zeolita V-Beta podría relacionarse con su baja acidez de Lewis,

y/o también a que la cantidad de vanadio en posiciones de red sea insuficiente para llevar a cabo la reacción de manera eficaz.

6.3.3. Factores que determinan la reacción de MPV.

Desde hace tiempo se ha aceptado que el proceso de MPV-O es un proceso reversible [32], un equilibrio que debe desplazarse para dirigir la reacción en el sentido deseado (Ver Esquema 6.2). Así, un exceso de alcohol secundario que ejerce de agente reductor sumado a un catalizador eficiente son suficientes para obtener a partir de la cetona el correspondiente alcohol producto. En este caso y partiendo de la expresión de la constante de equilibrio, suponiendo que la reacción inversa (Oxidación de Oppenauer) es despreciable frente a la reducción de la cetona (reacción de MPV), la velocidad de la reacción podría reducirse a la Ecuación 6.1.

$$\text{Ecuación 6.1.} \quad \text{vel.} = k \cdot [\text{Alcohol}]^n \cdot [\text{Cetona}]^m \cdot [\text{Catalizador}]^x$$

Sin profundizar en cálculos cinéticos, y variando las concentraciones de alcohol secundario y de cetona utilizados en cada caso, y manteniendo constantes el resto de las variables del proceso (cantidad de catalizador, temperatura, tiempo de reacción), se puede obtener la gráfica de la Figura 6.9, donde se representa la conversión obtenida en función de la variación de las concentraciones de alcohol y cetona.

De ella deducimos que la variación de la concentración de alcohol prácticamente no tiene influencia en la conversión, es decir, en la velocidad reacción, cuando el alcohol secundario se encuentra en gran exceso respecto de la cetona. De esta manera, la mezcla se encuentra siempre lejos del equilibrio, y por tanto es más fácil catalizar la transformación de la cetona al correspondiente alcohol.

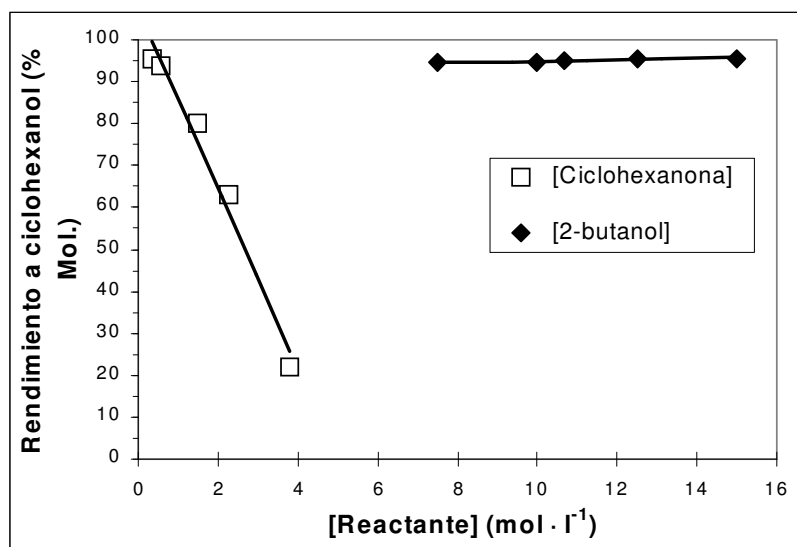


Figura 6.9. Conversión a ciclohexanol vs. [Alcohol], y [Cetona], en la reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Sn-Beta a 100 °C durante 6 horas.

Se estudió la influencia de la variación en la relación molar alcohol / cetona sobre la actividad catalítica en la reducción de MPV de ciclohexanona utilizando 2-butanol como reductor y la zeolita Sn-Beta como catalizador. Los experimentos se realizaron variando la relación molar alcohol / cetona entre 60 / 1 y 3 / 1. En la Tabla 6.5 y Figura 6.10, se observa que a medida que disminuimos la relación alcohol / cetona disminuye la conversión del sustrato, con una caída simultánea de la selectividad al alcohol deseado. Sin embargo, estas disminuciones no afectan en demasía al rendimiento global hacia el producto de interés cuando trabajamos con relaciones molares alcohol / cetona de hasta 20 / 1. En la Figura 6.10 se observa que incluso para relaciones alcohol / cetona de 3 / 1 se consiguen niveles de reducción de la cetona del 80%.

Cuando la muestra de Al-Beta se utiliza como catalizador variando la relación molar alcohol / cetona entre 60 / 1 y 6 / 1, se observan disminuciones simultáneas de la actividad y la selectividad (Tabla 6.5 y Figura 6.10), siendo estas diferencias mucho más marcadas que en el caso de la zeolita Sn-Beta, incluso trabajando con valores de relación alcohol / cetona de 20 / 1.

Tabla 6.5. Reducción selectiva de ciclohexanona con 2-butanol sobre Sn- y Al-Beta con distintas relaciones alcohol / cetona (reacción de MPV) a 100 °C durante 1 h.

Catalizador (Relación Si/Me)	Relación Alcohol / Cetona	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
			Ciclohexanol	Alqueno	Otros
Sn-Beta (120)	60 / 1	95.4	100.0	0	0
Sn-Beta (120)	20 / 1	91.0	99.5	0.1	0.4
Sn-Beta (120)	6 / 1	63.2	98.8	0.2	1.0
Al-Beta (15)	60 / 1	57.5	95.5	1.4	3.1
Al-Beta (15)	20 / 1	23.7	97.0	0.7	2.3

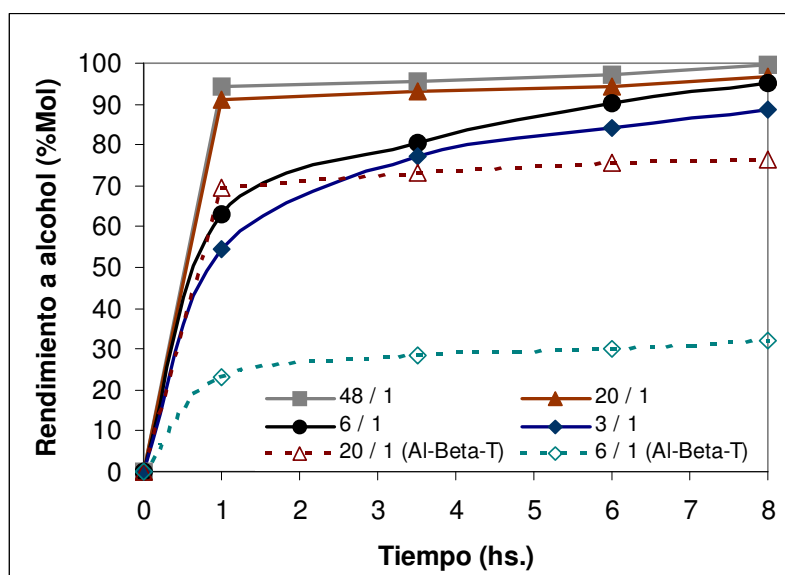


Figura 6.10. Rendimiento a alcohol en la reacción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol con distintas relaciones alcohol / cetona (a 100 °C durante 8 horas).

En este caso, la zeolita Sn-Beta muestra ser un catalizador efectivo para este tipo de reacciones trabajando a bajas relaciones alcohol / cetona, las cuales pueden mantenerse en valores cercanos a 3, logrando altos rendimientos. Este comportamiento le brinda una importante ventaja respecto a otros catalizadores heterogéneos, como su análogo la zeolita Al-Beta, sobretodo pensando en una futura aplicación industrial, donde el gasto de reactivos por mol de producto obtenido y el volumen de reactor a utilizar son factores de gran importancia.

6.3.3.1. Efecto de la cantidad de catalizador y de la temperatura.

Al estudiar la actividad catalítica de la zeolita Sn-Beta en reacciones de MPV-O, se ha observado que la cantidad de catalizador tiene, como cabría esperar, una drástica incidencia en la conversión final obtenida. En la Figura 6.11 se detallan los resultados obtenidos en la variación de las conversiones de ciclohexanona a ciclohexanol utilizando 2-butanol como reductor, con diferentes cantidades de Sn-Beta como catalizador. Así, se puede observar como al disminuir la cantidad de catalizador hasta 7,5 o incluso 3 mg, la reacción continúa funcionando con elevados TON (> 100), y lo que es más significativo, la selectividad observada al producto deseado se mantiene totalmente invariable (Figura 6.11). Más aún, cuando comparamos el mejor catalizador del tipo Me-Beta hasta ahora descrito para este tipo de reacciones, es decir la zeolita Al-Beta (Si/Al = 12) publicada por van Bekkum y col. [16], utilizándolo en pequeña proporción (7,5 mg) respecto a los sustratos, la diferencia en actividad catalítica a favor de la zeolita Sn-Beta es de 100 veces, medida en relación a los valores de TON obtenidos (8 frente a 800, Figura 6.12).

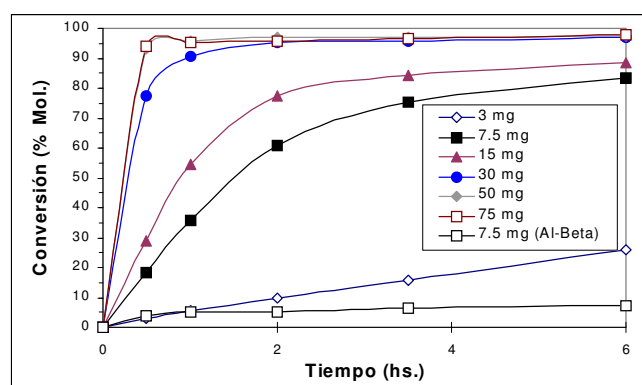


Figura 6.11. Efecto de la cantidad de catalizador sobre la conversión en la reacción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Sn-Beta a 100 °C durante 6 horas.

<i>A las 6 horas de reacción</i>		
Cantidad de Catalizador (mg)	Selectividad (%Mol.)	TON (mol · g ⁻¹)
3	100.0	681
7.5	100.0	832
15	100.0	465
30	100.0	261
50	100.0	155
75	100.0	116
7.5 (Al-Beta)	83.0	8

Figura 6.12. Efecto de la cantidad de catalizador sobre la selectividad y TON en la reacción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Sn-Beta a 100 °C.

Como cabría esperar, la velocidad de la reacción aumenta al aumentar la temperatura, no teniendo ésta ningún efecto sobre la selectividad hacia el alcohol, al menos en el rango (desde 10 a 100 °C, Figura 6.13).

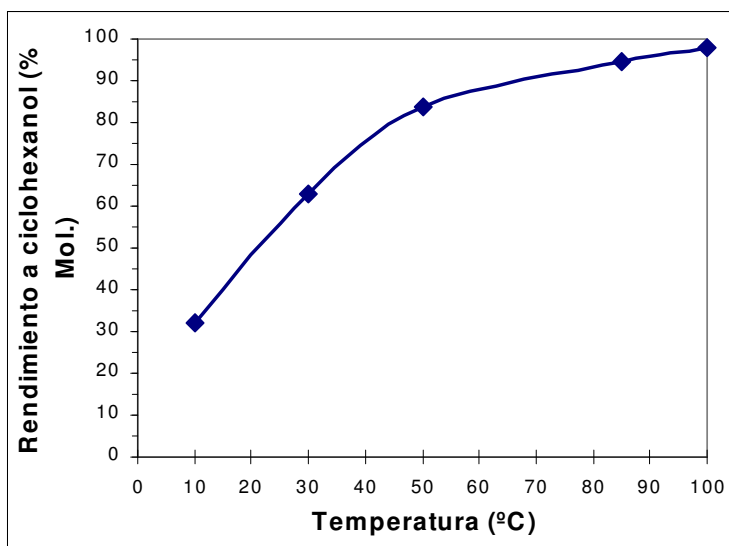


Figura 6.13. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a ciclohexanol para la reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Sn-Beta (relación alcohol / cetona = 60 / 1, 75 mg de catalizador, durante 6 horas).

6.3.3.2. Efecto de la cantidad de metal en la zeolita Beta.

Hasta ahora se ha discutido como influyen algunas variables cinéticas en la reducción selectiva de ciclohexanona con 2-butanol cuando utilizamos una muestra de zeolita Sn-Beta con un 2% de SnO₂ en peso como catalizador. Sin embargo, también se ha comprobado que la cantidad de metal presente en la zeolita Beta influye de manera sustancial sobre la actividad catalítica observada. Así, y en el caso del estaño, al comparar muestras conteniendo 0.5, 1, 2 y 2.6% de estaño (dado como SnO₂) en peso en la estructura zeolítica, se observa que la actividad catalítica (medida como moles de producto / moles de Sn x hora, T.O.F) disminuye a medida que la cantidad de metal aumenta en la estructura (Figura 6.14). Esto indica que existen variaciones importantes en el entorno de los centros metálicos activos, siendo tanto más activos cuanto más aislados y dispersos se encuentren, por lo que el máximo de actividad catalítica

se obtendrá a partir de un compromiso entre el número de centros activos presentes y la actividad intrínseca de los mismos. En el caso de la muestra de Sn-Beta con 2.6% de SnO₂, se ha observado que parte del Sn se encuentra en posiciones no reticulares en la zeolita Beta, lo cual explicaría que el TOF observado sea menor al esperado (Figura 6.14).

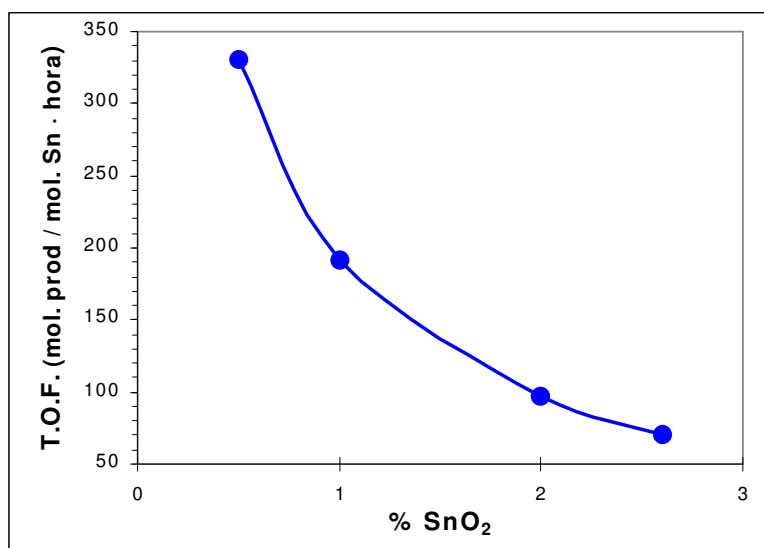


Figura 6.14. Actividad catalítica de zeolitas Beta con diferente contenido en Sn (TOF vs. % en peso de SnO₂) en la reacción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol a 100 °C durante 6 horas.

Cuando en el Apartado 6.3.1 de este mismo capítulo se compara la actividad catalítica de zeolitas Beta conteniendo Sn, Al, o Ti, se observa una gran diferencia en sus comportamientos catalíticos para la reacción de MPV-O. Más específicamente, en el caso de las zeolitas Al-Beta, se observa un marcado descenso en el rendimiento a alcohol a medida que aumenta la relación Si/Al (Figura 6.15). Los mejores resultados se obtienen con las relaciones Si/Al más bajas (relaciones Si/Al = 15 o 50), con rendimientos a ciclohexanol superiores al 70 y 40% para las relaciones Si/Al = 15 y 50, respectivamente (Figura 6.15).

En el caso de la zeolita Ti-Beta, la influencia de la cantidad de metal sobre el rendimiento a ciclohexanol obtenido se muestra en la Figura 6.16. El aumento del contenido en Ti produce un incremento sustancial en la actividad

catalítica, aunque en lo que respecta a los valores de TON calculados, éstos prácticamente no se modifican. Los rendimientos a alcohol más elevados ($\approx 95\%$) se alcanzan con las muestras de Ti-Beta con cantidades de TiO_2 superiores a 7.5% en peso (Figura 6.16). En este sentido y a diferencia del Sn, el aumento del % de óxido metálico conduce a un aumento en la actividad catalítica, a pesar de que también produce la aparición de especies metálicas en posiciones no reticulares. Este último hecho es indicativo de que el Ti en posiciones extrarred también puede comportarse como sitio ácido de Lewis activo para este tipo de procesos reactivos.

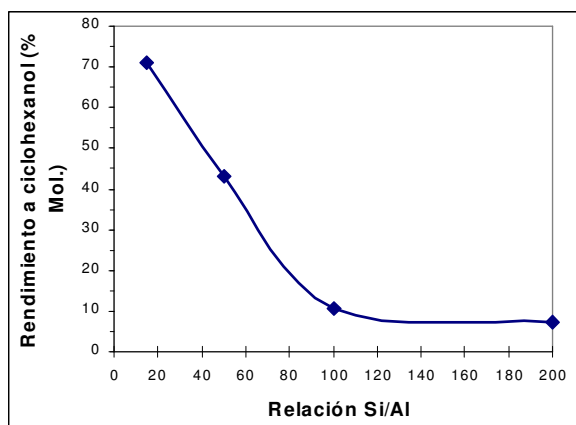


Figura 6.15. Efecto de la cantidad de Al sobre el rendimiento a ciclohexanol en la reducción de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Al-Beta a 100 °C.

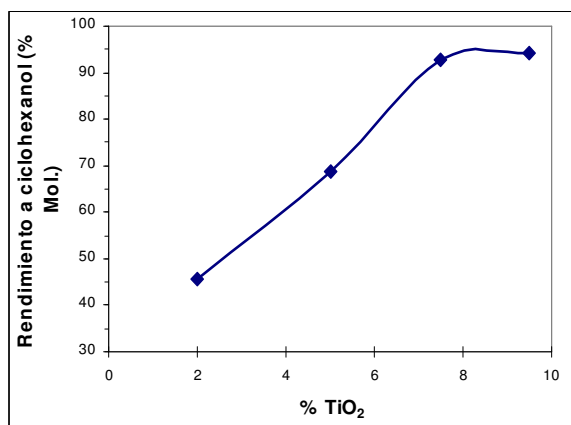


Figura 6.16. Efecto de la cantidad de Ti sobre el rendimiento a ciclohexanol en la reducción de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Ti-Beta a 100 °C.

6.3.3.3. Efecto de la estructura del alcohol.

Con el objetivo de comparar distintos agentes reductores y encontrar los más adecuados, se ensayaron una serie de alcoholes secundarios en la reducción de MPV de ciclohexanona utilizando la zeolita Sn-Beta como catalizador heterogéneo. Como se muestra en la Figura 6.17, todos los alcoholes ensayados podrían utilizarse como reductores en este proceso, aunque las mejores actividades y selectividades para la reacción de MPV se alcanzan con 2-butanol y 2-propanol, respectivamente, con rendimientos a ciclohexanol cercanos al 95% en ambos casos. La utilización de 2-metil-

ciclohexanol y fenil-etanol produce una reducción en la velocidad de la reacción, acompañada también por una disminución en la selectividad al ciclohexanol.

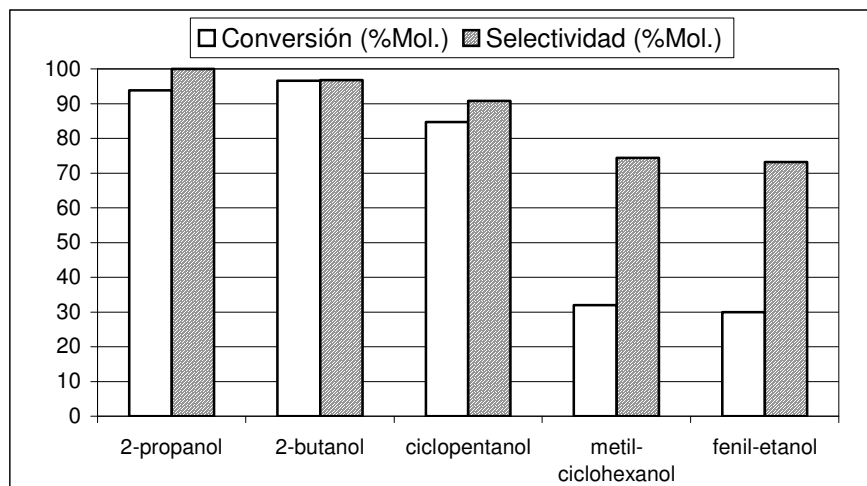


Figura 6.17. Reducción de MPV de ciclohexanona sobre zeolita Sn-Beta con diferentes alcoholes secundarios a 100 °C durante 6 horas (2-propanol a 85 °C).

Las bajas actividades catalíticas observadas con alcoholes más voluminosos, tales como ciclopentanol o 2-metil-ciclohexanol (Figura 6.17), no puede deberse a limitaciones del diámetro de poro de la zeolita, ya que los diámetros de las cavidades de la zeolita Beta son lo suficientemente grandes como para incluir el tamaño que pueden alcanzar los complejos formados en el estado de transición de la reacción entre la ciclohexanona y los mencionados alcoholes. Más aún, probablemente no ocurran restricciones estéricas en el poro zeolítico, pero si en las cercanías del sitio activo de Sn cuando se incrementa el volumen de la molécula de alcohol secundario, o más precisamente, cuando en los átomos vecinos de la función alcohólica se encuentran sustituyentes voluminosos, que dificultan la aproximación del grupo hidroxilo al átomo metálico para dar lugar a la formación del estado de transición.

Para investigar si los impedimentos estéricos eran debidos al diámetro de poro o a la formación del estado de transición sobre el sitio activo, se llevó a cabo la reducción de ciclohexanona con alcoholes secundarios voluminosos

(ciclopentanol, 2-metil-ciclohexanol y fenil-etanol) sobre Sn-MCM-41, material que también es un catalizador activo en este tipo de reacciones. En este caso, y al tratarse de un tamiz molecular mesoporoso, no deberían existir limitaciones debidas al diámetro del poro para la reacción entre ciclohexanona y ciclopentanol o 2-metil-ciclohexanol. En la Tabla 6.6 se observa como la muestra de Sn-MCM-41 se muestra activa en la reducción de ciclohexanona con 2-butanol, pero esa actividad catalítica disminuye notablemente cuando los agentes reductores son ciclopentanol o 2-metil-ciclohexanol. De este hecho puede concluirse que la reacción no está restringida por limitaciones en el tamaño de poro, sino por problemas estéricos en las cercanías del sitio metálico activo.

Tabla 6.6: Reducción de MPV de ciclohexanona con *sec*-alcoholes seleccionados sobre Sn-Beta, Sn-MCM-41 y Al(*iso*-propóxido)₃ a 100 °C durante 6 hs.

CATALIZADOR (% SnO ₂) ^a	ALCOHOL	CONVERSIÓN (%Mol.)	SELECTIVIDAD (%Mol.)	
			Ciclohexanol	Otros
Sn-Beta (2)	2-butanol	98.6	100.00	0.00
	Ciclopentanol	95.5	99.08	0.72
	Me-ciclohexanol	32.0	74.40	25.60
	Fenil-etanol	30.0	73.22	26.78
Sn-MCM-41 (10)	2-butanol	54.2	98.64	1.36
	Ciclopentanol	16.0	94.19	5.81
	Me-ciclohexanol	10.5	85.68	14.32
	Fenil-etanol	21.1	69.23	30.77
Al(<i>iso</i>-propóxido)₃^b	2-butanol	100.0	100.00	0.00
	Ciclopentanol	66.1	99.69	0.31
	Me-ciclohexanol	39.0	96.99	3.01
	Fenil-etanol	77.4	99.58	0.42

a- % en peso de SnO₂ en el sólido.- b- 100 mg de la sal (11.67% en peso de Al).-

En el caso del fenil-etanol, además del efecto geométrico descrito anteriormente, la presencia del anillo aromático reduce el rendimiento obtenido al correspondiente ciclohexanol, y similares resultados se consiguen con otros

alcoholes aromáticos secundarios que poseen la función alcohólica separada por uno o dos carbonos del anillo aromático. Todas estas observaciones experimentales nos permiten concluir que la presencia de la nube electrónica π en el alcohol aromático, compite con el grupo OH del alcohol por la coordinación al centro activo de la reacción, y por lo tanto, redundando en bajos rendimientos al producto deseado.

Un comportamiento similar se observa al utilizar $\text{Al}(\textit{iso}\text{-propóxido})_3$ como catalizador. Los datos detallados en la Tabla 6.6 señalan que la actividad del catalizador homogéneo $\text{Al}(\textit{iso}\text{-propóxido})_3$ también decrece cuando intervienen en la reacción alcoholes más voluminosos, aunque el descenso en la conversión es menos marcado en el caso del fenil-etanol.

Basándonos en los resultados presentados más arriba, proponemos que las actividades catalíticas observadas pueden correlacionarse con limitaciones geométricas que ocurren durante la formación del estado de transición en el centro ácido de Lewis, probablemente, atribuidas al efecto de escudo (“*shielding*”) de los átomos de oxígeno de red unidos al sitio metálico activo. Este efecto, que ejerce una influencia evidente en la reacción de MPVO sobre catalizadores heterogéneos, como por ejemplo en la selectividad de forma observada, se analizará más profundamente en la próxima sección.

6.3.3.4. *Efecto de los sustituyentes en la estructura de la cetona.*

Los efectos de selectividad de forma que tienen lugar en la reacción de MPVO catalizada mediante zeolita Sn-Beta se pueden observar claramente a través de la variación de la estructura de la cetona. Con ese objetivo, se hicieron reaccionar una serie de alquil-ciclohexanonas, con grupos metilo o tert-butilo como sustituyentes en diferentes posiciones del anillo de la cetona, con 2-butanol o 2-propanol como agentes reductores, y utilizando Sn-Beta como catalizador heterogéneo. En la Tabla 6.7 se analizan los efectos en la velocidad de reacción y en la selectividad a los productos obtenidos.

De la misma manera que se ha descrito para la zeolita Ti-Beta [19], la zeolita Sn-Beta inhibe la formación de los isómeros *trans* de 4-alkil-ciclohexanoles a favor de los correspondientes *cis*-isómeros, que son los

productos desfavorecidos por la termodinámica de la reacción (Tabla 6.6 y Esquema 6.3). Así, los *cis*-isómeros, *cis*-4-*tert*-butil-ciclohexanol y *cis*-4-metil-ciclohexanol, se obtienen con rendimientos muy elevados (> 96% en ambos casos) respecto a sus competidores los *trans*-alcoholes isómeros. Esto se debe fundamentalmente a restricciones en el estado de transición que impiden la estabilización del isómero *trans* dentro del poro de la zeolita.

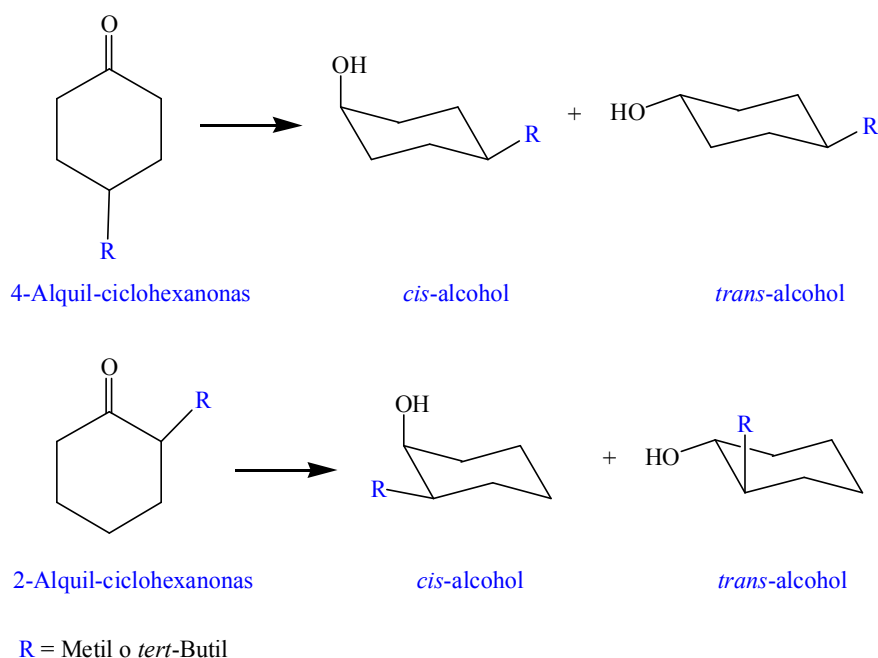
En el caso de 2-alkil-ciclohexanonas, la proximidad del sustituyente alquílico al grupo carbonilo determina el impedimento estérico ocasionado en las cercanías del sitio activo en el estado de transición de la reacción. En este sentido, y comparando con los valores de actividad catalítica obtenidos para las 4-alkil-ciclohexanonas y la misma ciclohexanona, la actividad disminuye al utilizar la 2-metil-ciclohexanona como sustrato (conversión del 74%), pero es totalmente suprimida con un sustituyente *tert*-butilo en dicha posición (Tabla 6.7). Este hecho evidencia que el mayor volumen del sustituyente situado en la posición contigua al grupo carbonilo impide la coordinación de éste último al centro metálico en el estado de transición, y por ende, imposibilita la activación de la molécula de reactivos.

Para la 3-metil-ciclohexanona, la distancia entre el grupo metilo y el grupo carbonilo no es tan importante como la disposición espacial del sustituyente (ecuatorial o axial), que introduce efectos estéricos con las paredes del poro de la zeolita. Estas limitaciones se ven reflejadas en los menores niveles de conversión de cetona alcanzados, si se compara con los correspondientes a las 4-alkil-ciclohexanonas (Tabla 6.7).

Tabla 6.7. Reducción selectiva de alquil-ciclohexanonas sobre Sn-Beta (2% SnO₂) con alcoholes secundarios a 100 °C durante 6 horas (reacción de MPV).

1.4.1.2	Sustrato	Alcohol ^a	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)			
				Cetona	Alcohol (Cis/Trans) ^b	P. C. ^c	Otros
1.4.1.3	ciclohexanona	2-propanol	96.8		100.0	0.0	0.0
		2-butanol	98.6		100.0	0.0	0.0
4-Metil-	ciclohexanona	2-propanol	95.8		100 / 0	0.0	0.0
		2-butanol	96.5		100 / 0	0.0	0.0
4-t-Butil-	ciclohexanona	2-propanol	97.3		99 / 0.5	0.0	0.5
		2-butanol	97.2		96 / 1.5	0.6	1.9
3-Metil-	ciclohexanona	2-butanol	9.3		100.0	0.0	0.0
2-Metil-	ciclohexanona	2-butanol	74.0		50 / 45.4	0.0	4.6
2-t-Butil-	ciclohexanona	2-butanol	0.0		0.0	0.0	0.0

a- Con 2-propanol la temperatura de reacción fue 85 °C.- b- Relación de alcoholes Cis / Trans evaluada por CG y CG-MS frente a estándares.- c- Productos de condensación.-



Esquema 6.3. Reducción de alquil-ciclohexanonas a sus *cis*- y *trans*-isómeros alcohólicos.

Es necesario aclarar, que en los casos antes mencionados, no existen limitaciones difusionales para ninguno de los sustratos en los poros de la zeolita Beta. Esto último se ha comprobado por cálculos de dinámica molecular [33], en los que se ha simulado según el programa “*CERIUS 2 modelling program - (1999)*” la difusión de los reactantes y productos a través de las cavidades de una zeolita Beta, observándose que en ningún caso la entrada o salida de reactantes estaba restringida.

De esta manera, la selectividad de forma alcanzada con el catalizador heterogéneo Sn-Beta puede representar en algunos casos una ventaja con respecto a los catalizadores homogéneos convencionales, ya que no sólo se pueden obtener los isómeros *cis* termodinámicamente menos favorables, sino que además el rendimiento al producto es prácticamente cuantitativo. Esto trae aparejado beneficios importantes para su posterior aplicación industrial, ya que estos *cis*-alquil-ciclohexanoles son comúnmente utilizados en la composición de aromas y fragancias. Además, los datos obtenidos son concluyentes respecto a que, en el interior de los poros de la zeolita Sn-Beta, existe una restricción importante en las cercanías del sitio ácido de Lewis para las cetonas cíclicas que poseen sustituyentes alquílicos vecinos al grupo electrón donante de la molécula de cetona. La importancia de este efecto se ha comprobado por adsorción-desorción de piridina, 2-etil-piridina, y 2,6-dimetil-piridina sobre la muestra de Sn-Beta, medidas mediante espectroscopía IR. Los resultados se muestran en la Figura 6.18, donde se observa que las moléculas de piridina y 2-etil-piridina se mantienen coordinadas al sitio ácido de Lewis después de la desorción a 150 °C. Por el contrario, la molécula de 2,6-dimetil-piridina evidencia el efecto estérico negativo producido por los grupos metilo vecinos al átomo de nitrógeno que se coordina al centro metálico. Este efecto restrictivo de los grupos metilo ha sido la base para el uso de 2,6-dimetil-piridina como molécula sonda capaz de adsorberse sobre sitios ácidos de Brönsted de las zeolitas, pero no sobre sitios ácidos de Lewis [34].

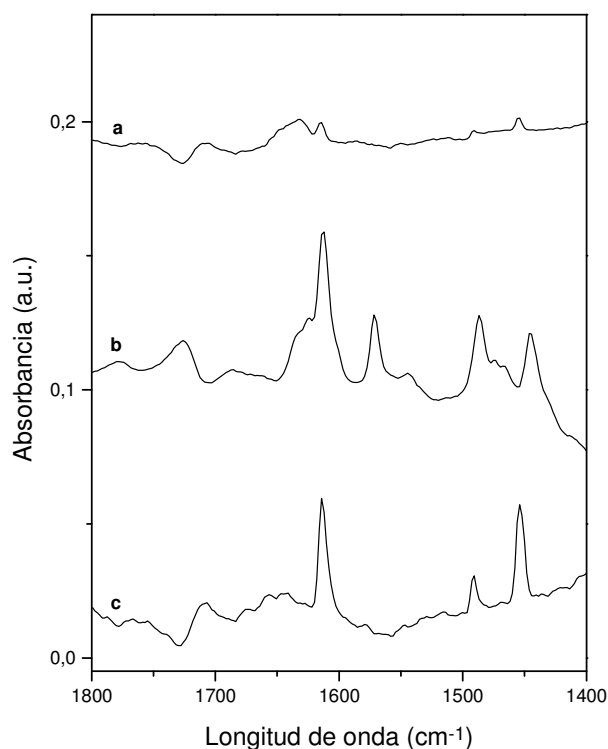


Figura 6.18. Espectros de IR de adsorción de aminas aromáticas (a 25 °C) y desorción a 150 °C sobre zeolita Sn-Beta: a) 2,6-dimetil-piridina, b) 2-etil-piridina, c) piridina.

Más específicamente, cuando se llevó a cabo la adsorción de ciclohexanona, 2-metil-ciclohexanona, y 2,6-dimetil-ciclohexanona sobre Sn-Beta en la celda del espectrómetro de IR, y posteriormente se realizó la desorción a distintas temperaturas (50, 100 y 200 °C), los resultados presentados en la Figura 6.19 muestran que después de la desorción a 100 °C sólo los dos primeras cetonas permanecen adsorbidos (Figuras 6.19a y b, respectivamente).

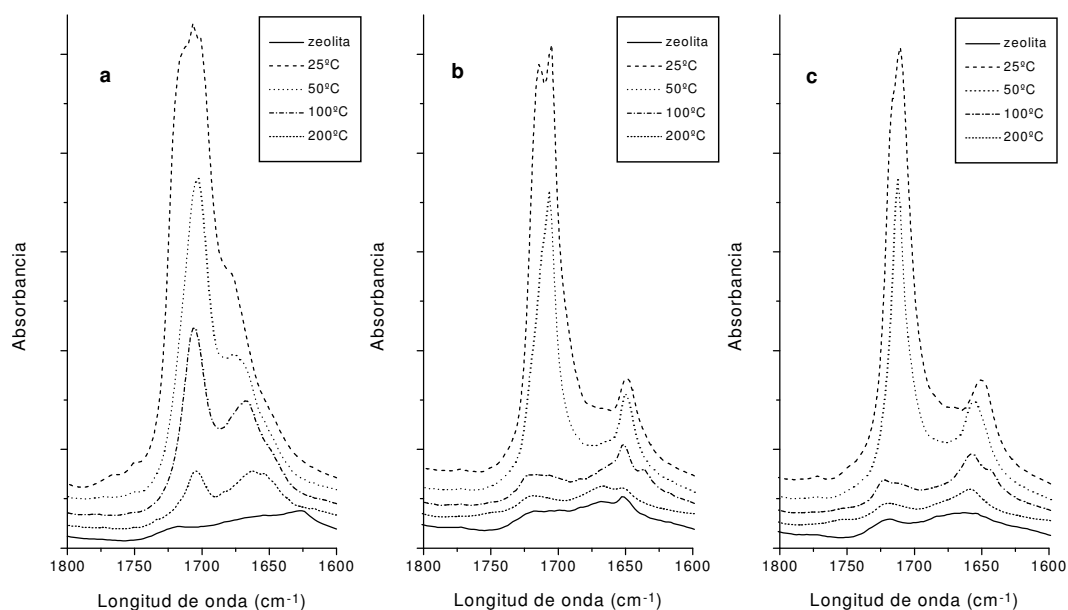



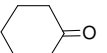
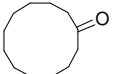

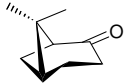

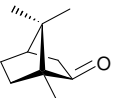
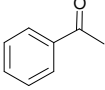
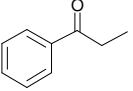
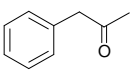
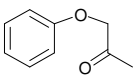
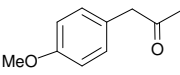
Figura 6.19. Espectros de IR de adsorción de alquil-ciclohexanonas (a 25 °C) y desorción a 50, 100 y 200 °C sobre zeolita Sn-Beta: a) ciclohexanona, b) 2-metil-ciclohexanona, c) 2,6-dimetil-ciclohexanona.

La confirmación de que nuestra hipótesis de trabajo es válida se obtuvo también mediante estudios de actividad catalítica de otras moléculas cetónicas con estructuras diferentes a las alquil-ciclohexanonas ensayadas. Los resultados detallados en la Tabla 6.8 indican que las limitaciones que ocurren en el estado de transición de la reacción son la clave para entender las actividades y selectividades encontradas con ciertos compuestos carbonílicos. Así, el volumen o la posición que ocupa el sustituyente, la extensión del anillo, y el tipo de sustituyente (alquilo o arilo) juegan un papel fundamental en la coordinación del grupo carbonilo al sitio metálico. Si comparamos las estructuras de los sustratos de la Tabla 6.8 y sus correspondientes valores de conversión, podemos correlacionar los datos de cetonas cíclicas y bicíclicas con diferentes sustituyentes en función del nivel de las limitaciones que son capaces de producir en el estado de transición de la reacción.

En este sentido, el hecho de que la difusión de la molécula de dodecanona se encuentre restringida en el interior de los poros de la zeolita Beta, puede justificar el bajo nivel de conversión obtenido con este compuesto. En el caso

de la pareja norcanfor – canfor, el impedimento estérico presentado por la última cetona debido a la presencia de los sustituyentes metilo, inhibe absolutamente el proceso de MPV-O.

Tabla 6.8. Reducción selectiva de diferentes cetonas sobre Sn-Beta (2% SnO₂) con 2-butanol a 100 °C durante 6 horas (reacción de MPV).

Sustrato	Estructura	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
			Cetona	Alcohol	P. C. ^a
Ciclopentanona		40.9	96.1	0.0	3.9
Ciclohexanona		98.6	100.0	0.0	0.0
Ciclododecanona		1.2	100.0	0.0	0.0
4-t-Butil-ciclohexanona		97.2	97.5	0.6	1.9
Nopinona		12.4	80.9	0.0	19.1
Norcanfor		10.1	100.0	0.0	0.0
Canfor		0.0	0.0	0.0	0.0
Acetofenona ^b		18.9	93.9	6.1	0.0
Propiofenona ^b		7.6	87.4	12.6	0.0
Fenil-acetona ^b		65.2	93.2	6.8	0.0
Fenoxi-acetona ^b		82.9	96.8	3.2	0.0
p-Metoxi-Fenil-acetona ^b		2.9	0.0	0.0	100.0

a- Productos de condensación.- b- A 20 horas de reacción.-

En el caso de cetonas con grupos arilo como sustituyentes (Tabla 6.8), el aumento de los valores de conversión obtenidos según el orden: propiofenona < acetofenona < fenilacetona, indica que cuanto más cercano se encuentra el anillo aromático al grupo carbonilo, mayor es el efecto estérico producido. Sin embargo, además del impedimento estérico antes mencionado, las actividades alcanzadas cuando los sustituyentes son grupos arilo deben ser consecuencia de otros efectos que hasta ahora no habíamos considerado, efectos electrónicos tales como: efectos inductivos y de resonancia del anillo aromático. Así, las diferencias observadas en los niveles de conversión de los últimos 5 sustratos de la Tabla 6.8 no pueden explicarse siguiendo sólo la hipótesis del efecto estérico. Esto sugiere que los efectos electrónicos adquieren una mayor importancia en este caso.

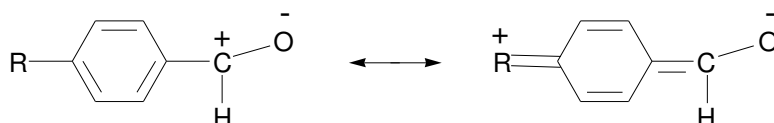
Teniendo en cuenta que la interacción del grupo carbonilo con el centro metálico produce la polarización del doble enlace, aumentando la densidad de carga positiva en el carbono y negativa en el oxígeno, podemos deducir que la relación entre la capacidad dadora o aceptora de electrones de los sustituyentes puede explicar los resultados observados. De esta manera, cuando el grupo sustituyente se comporta como un dador de electrones (efecto inductivo positivo) se produce una estabilización de la correcta polarización del grupo carbonilo, ayudando a la acción del propio catalizador e incrementando la conversión del sustrato al correspondiente alcohol. Por el otro lado, un sustituyente con capacidad aceptora de electrones (efecto inductivo negativo) disminuye la polarización del grupo carbonilo y entonces la conversión de cetona decrece en el mismo sentido. Este hecho explicaría las grandes diferencias de conversión obtenidas entre fenoxi-acetona y p-metoxi-fenil-acetona (Tabla 6.8).

Por otro lado, si en la estructura de la acetofenona sustituimos el hidrógeno en posición *para*- por grupos metilo, metoxilo y nitro, podemos observar la variación de la conversión y de la velocidad inicial de reacción (calculada según la Ecuación 3.20, Capítulo 3, pág. nº 118) con el tipo de sustituyente incorporado (Tabla 6.9) [35]. La combinación entre el efecto inductivo y el de resonancia producidos por el sustituyente, es decir, la capacidad de estabilizar una carga positiva en el carbono del grupo carbonilo de la cetona que se

encuentra directamente unido al anillo aromático (Esquema 6.4), se puede expresar a través del parámetro σ^+ . Este término deriva de la ecuación de Hammet para reacciones en las cuales hay una interacción directa entre un sustituyente y un centro de reacción catiónico (Ecuación 6.3) [36].

Ecuación 6.3. $\log K/K_0 = \sigma\rho$ (donde $\sigma = \sigma^+$ de Hammet, y $\rho = 1$)

Ecuación 6.4. $\log r_0 = A + B \cdot \sigma^+$ (donde $A = 0.003$, y $B = 1.66$) [35]



Esquema 6.4. Estabilización de un sitio reactivo catiónico por un sustituyente directamente unido.

En la Figura 6.20 aparecen representados la conversión de cetona (A), y el $\log r_0$ en función del parámetro σ^+ (B), según la Ecuación 6.4, observándose la tendencia a aumentar la velocidad inicial de la reacción a medida que aumenta el valor del parámetro σ^+ de Hammet, o lo que es lo mismo, el efecto (inductivo + resonante) positivo del sustituyente.

Tabla 6.9. Reducción selectiva de acetofenonas sobre Sn-Beta (2% SnO₂) con 2-butanol a 100 °C (reacción de MPV).

Sustituyente (R)	σ^+ ^a	Conversión (%Mol.)		Selectividad (%Mol.) ^b		$r_0 \times 10^{-3}$ (mol · h ⁻¹) ^c
		6 horas	22 horas	6 horas	22 horas	
	0.81	13.0	37.0	99.0	98.0	1.31
	0	10.0	19.0	98.0	94.0	1
	-0.31	7.0	12.6	40.0	24.0	0.7
	-0.78	2.0	3.0	0.0	0.0	0.05

a- σ^+ de Hammet, ecuación 6.3.- b- Selectividad al correspondiente alcohol.- c- Velocidad inicial, según ecuación 3.20.-

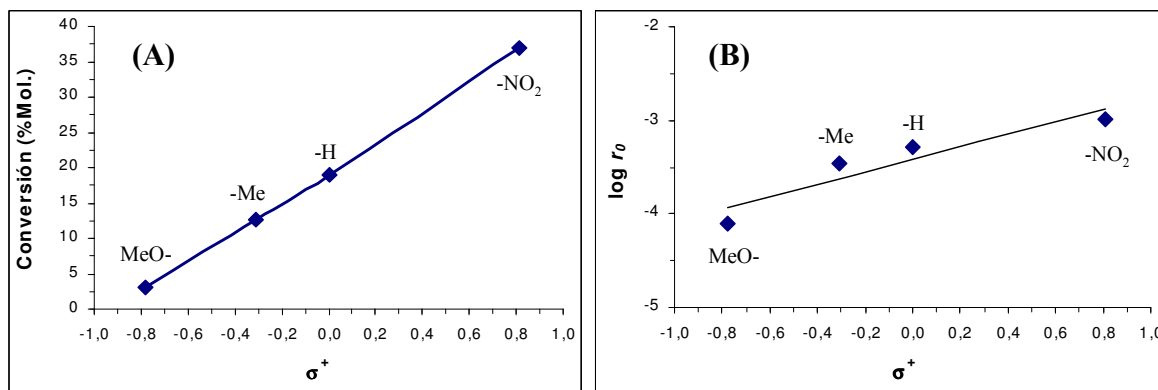


Figura 6.20. Conversión (A), y $\log r_0$ (B) vs. el parámetro σ^+ de Hammet para la reducción de MPV de acetofenonas con distintos sustituyentes con 2-butanol a 100 °C.

En resumen, se concluye que para una determinada zeolita Beta conteniendo un centro metálico ácido de Lewis, el efecto estérico en las cercanías del sitio activo ácido de Lewis limita la formación del estado de transición, lo que sumado a factores derivados de la estructura electrónica de los reactantes, son los responsables de la conversión final de cetona observada.

6.3.4. Estereoselectividad y Quiralidad en la reacción de Oppenauer.

En las reacciones de oxidación de Oppenauer de alcoholes a aldehídos y cetonas catalizadas por ácidos de Lewis, se utiliza una cetona o aldehído en gran exceso para que actúe como agente oxidante. Algunas reacciones secundarias como la condensación aldólica y la acetalización, que en ambos casos dan lugar a productos de condensación y requieren catalizadores con acidez de Brönsted, pueden producirse en la reacción de Oppenauer, sobre todo cuando se trabaja con alcoholes primarios como sustratos y utilizando Al-Beta como catalizadores.

Como se puede observar en la Tabla 6.10, utilizando mezclas de *cis*- y *trans*- 4-alkil-ciclohexanoles (relación *cis* / *trans* = 1), el catalizador de Sn-Beta muestra excelentes selectividades a la conversión del *cis*-alcohol, respecto al

correspondiente *trans*-alcohol (relación de conversión *cis* / *trans* = 4.2). Cuando el sustituyente alquílico presente es más voluminoso (*tert*-butilo), la selectividad *cis* / *trans* observada es más pronunciada, alcanzando dicha relación valores superiores a 40 (Tabla 6.10), debido a las limitaciones que ocurren en el estado de transición de la reacción. Esta observación concuerda con lo observado en la reducción de MPV de 4-alkil-ciclohexanonas, corroborando que ambas reacciones, reducción de MPV y oxidación de Oppenauer deben pasar necesariamente por un estado de transición común, que implica la coordinación de los dos reactantes al centro metálico en la red zeolítica.

Tabla 6.10. Oxidación de Oppenauer de *cis*- y *trans*-4-alkil-ciclohexanoles (mezclas 1 : 1) sobre Sn-Beta (2% SnO₂) con 2-butanona como oxidante a 80 °C durante 6 horas.

Sustrato	Tiempo (hs.)	Conversión (% Mol.)	Selectividad (% Mol.)		
			Alcohol (<i>Cis</i> / <i>Trans</i>) ^a	Cetona	P. C. ^b
4-metil-ciclohexanona	1	8.6 / 1.6	100.0	0.0	0.0
	6	29.1 / 6.9	99.7	0.3	0.0
4- <i>t</i> -butil-ciclohexanona	1	25.0 / 1.0	99.5	0.5	0.0
	6	53.7 / 1.3	97.3	2.3	1.5

a- Relación de alcoholes *Cis* / *Trans* alcohol evaluada por CG y CG-MS frente a estándares.-
b- Productos de condensación.-

Según los resultados obtenidos, el catalizador Sn-Beta presenta una alta estereoselectividad en procesos del tipo MPVO cuando a partir de una cetona dada es posible obtener diferentes isómeros. Si esto es así, cuando la cetona sea una molécula proquiral el catalizador también podría comportarse de manera enantioselectiva.

En este sentido, se ha descrito que la zeolita Ti-Beta produce un 34% de exceso enantiomérico (*ee*) a 77% de conversión (en 20 días) cuando se utiliza fenil-acetona como sustrato proquiral con (*S*)-2-butanol como agente reductor [19]. Cuando se realiza un experimento idéntico con la zeolita Sn-Beta, se consigue hasta un 43% de exceso enantiomérico (*ee*) del (*S*)-1-fenil-2-propanol, con conversiones superiores al 65% en tan sólo 4 horas de reacción

(Figura 6.21). Más aún, se puede llegar a conversión prácticamente completa del sustrato en aproximadamente 24 horas de reacción con un exceso enantiomérico (ee) del 40%. Cuando se trata la fenoxi-acetona en similares condiciones, se alcanzan valores de 10-12% de ee, trabajando a bajos niveles de conversión.

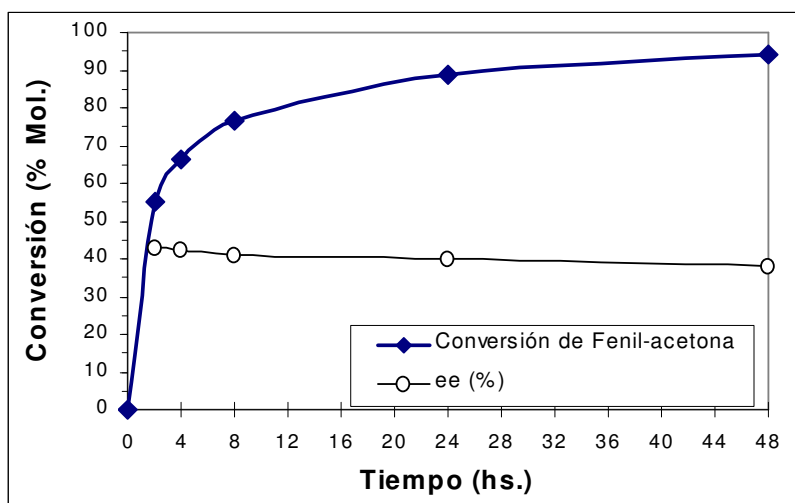


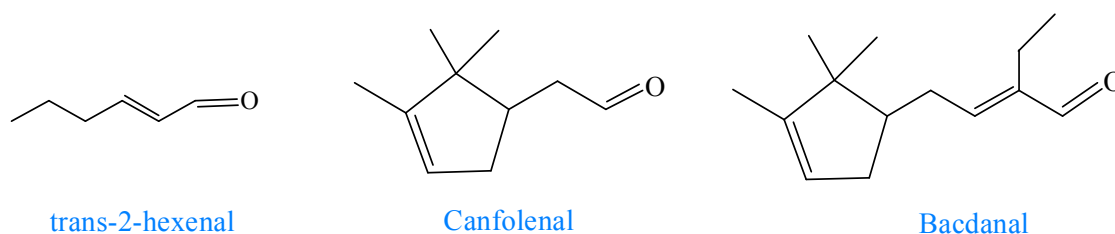
Figura 6.21. Reducción enantioselectiva de MPV de fenil-acetona a (S)-1-fenil-2-propanol sobre zeolita Sn-Beta con (S)-2-butanol como reductor a 100 °C.

En síntesis, el catalizador zeolítico Sn-Beta presenta estereoselectividad y enantioselectividad en procesos del tipo MPVO, con excelentes niveles de conversión del correspondiente sustrato, siendo en todos los casos un catalizador más activo y selectivo que sus análogos, las zeolitas Ti- y Al-Beta. Esta alta especificidad sólo puede explicarse si la reacción tiene lugar dentro de la cavidad zeolítica donde ocurren algunas limitaciones en el estado de transición de la reacción en las cercanías del sitio activo, lo cual produce la selección de uno de los dos estereo- o enantio-isómeros posibles.

6.3.5. Reducción selectiva de MPV de aldehídos a alcoholes.

La reducción selectiva de diferentes aldehídos, cuyos derivados alcohólicos son de gran interés industrial, se ha ensayado utilizando como catalizador

sólido heterogéneo nuestra zeolita Sn-Beta. Así, en el caso de *trans*-2-hexenal, 2,2,3-trimetil-3-ciclopentil-2-etanol (Canfolenal), y 2,2,3-trimetil-3-ciclopentil-4-(2-etil)-butenal (Bacdanal), todos compuestos de interés comercial en el campo de las fragancias (Esquema 6.5), se obtienen elevadas conversiones (> 90%) y selectividades al correspondiente alcohol (> 88%) con Sn-Beta y 2-butanol como agente reductor (Tabla 6.11). Cuando se utilizan alcoholes cíclicos como ciclopentanol o ciclohexanol, la conversión del aldehído desciende con el aumento del número de carbonos del anillo alifático del alcohol reductor, aunque con ciclopentanol pueden alcanzarse selectividades superiores al 90% en todos los casos (Tabla 6.11).



Esquema 6.5. Aldehídos de interés industrial seleccionados.

Tabla 6.11. Reducción selectiva de *t*-2-hexenal, canfolenal y bacdanal sobre Sn-Beta^a (2% SnO₂) con diferentes alcoholes a 100 °C durante 6 horas, relación alcohol/aldehído = 80/1 en mmol. (Reacción de MPV).

Aldehído	Alcohol	Conversión (%Mol.)	Selectividad (%Mol.)			
			6 horas	Alcohol	P. C. ^b	Alqueno
t-2-Hexenal	2-Butanol	84.67	96.91	1.10	0.00	1.99
	Ciclopentanol	76.83	93.82	2.37	0.00	4.64
	Ciclohexanol	37.82	76.38	10.96	0.00	12.26
Canfolenal	2-Butanol	96.88	88.63	0.70	1.28	9.39
	Ciclopentanol	84.71	90.80	3.97	2.37	2.86
	Ciclohexanol	31.95	74.41	10.19	0.00	15.39
Bacdanal	2-Butanol	32.04	71.13	4.38	7.42	17.07

a- Con 75 mg. de catalizador- b- Productos de condensación.-

Cuando se optimizan las condiciones de reacción (temperatura, cantidad de reactantes, cantidad de catalizador) en la reducción selectiva de canfolenal con 2-butanol como agente reductor y en presencia de zeolita Sn-Beta (2% SnO₂), se obtienen excelentes niveles de conversión (> 93%) y selectividad al canfolenol (> 92%), incluso trabajando con relaciones alcohol / aldehído cercanas a 6 (relación = 37 / 6 expresada en moles, Tabla 6.12).

Tabla 6.12. Reducción selectiva de canfolenal sobre Sn-Beta (2% SnO₂) con 2-butanol a 100 °C durante 6 horas con diferentes relaciones alcohol/aldehído (Reacción de MPV)

Catalizador (%P/P) ^a	2-Butanol / Canfolenal (mmol)	Conversión (%Mol.)		Selectividad (%Mol.) ^b			
		1 h.	6 hs.	Canfolenol	P. C. ^c	Alqueno	Otros
15.0	80 / 1	96.45	96.85	88.63	0.70	1.28	9.39
15.0	48 / 0.6	96.14	96.58	88.63	0.70	1.28	9.39
15.0	37 / 6	33.36	50.93	78.68	2.31	2.54	16.47
25.0	37 / 6	84.29	93.26	92.61	1.43	4.11	1.85
25.0	37 / 9	77.67	86.58	91.13	2.90	2.38	7.85
37.5	16 / 2	89.95	98.27	88.06	5.70	4.89	1.34
37.5	37 / 6	93.19	98.09	92.40	2.04	1.87	3.70

a- Respecto al aldehído.- b- A las 6 horas de reacción.- c- Productos de condensación.-

De esta manera, la baja producción de subproductos combinada con el reciclo del catalizador sólido, que se puede reutilizar al menos 3 o 4 veces sin necesidad de regeneración y sin pérdidas significativas en la actividad catalítica, ofrece una nueva alternativa catalítica en la obtención industrial de alcoholes para su aplicación en la composición de aromas y fragancias.

6.3.6. Estabilidad y actividad de los catalizadores con la presencia de agua en el medio reactivo. Efecto de la sililación de la superficie catalítica.

Una de las limitaciones del uso de Al(*iso*-propóxido)₃ y otros complejos metálicos como catalizadores homogéneos en este tipo de reacciones radica en su rápida e irreversible desactivación en presencia de agua. Más aún, especies de alcóxidos de Al dispersos sobre materiales silíceos del tipo MCM-41 no han mostrado resistencia alguna cuando trazas de agua están presentes en el medio de reacción en un proceso MPV-O [15].

En el caso de zeolitas del tipo Beta, se pueden preparar muestras altamente hidrófobas conteniendo sitios ácidos de Lewis aislados, evitando la presencia de cargas o defectos (grupos silanoles libres, Si-OH) en la red estructural. Además, estas zeolitas hidrófobas presentan una baja adsorción o afinidad por el agua, lo cual disminuiría notablemente el efecto desactivante del agua en un catalizador para procesos del tipo MPV-O. Teniendo esto en cuenta, se espera que el orden de hidrofobicidad de nuestras zeolitas del tipo Beta conteniendo Ti, Sn y Al sea:



Los resultados de adsorción-desorción de agua en las muestras citadas (Tabla 6.1) corroboran el orden de hidrofobicidad presupuesto más arriba. Este orden de hidrofobicidad se corresponde muy bien con la resistencia de estos catalizadores a la desactivación producida por la presencia de agua en el medio de reacción durante la reducción selectiva de ciclohexanona con 2-butanol (Tabla 6.13). Así, cuando el agua está presente en el medio de reacción, los valores de TON obtenidos disminuyen para todas las zeolitas ensayadas. Esto se debe a que la interacción entre el agua y el metal en la red zeolítica dificulta la aproximación de la cetona al sitio metálico activo, disminuyendo abruptamente la actividad catalítica. Sin embargo, los valores de TON conseguidos al utilizar la zeolita Sn-Beta son siempre superiores a sus análogas Ti- o Al-Beta.

En este sentido, Ti-Beta y Sn-Beta retienen un mayor porcentaje de actividad catalítica (medida como % TON respecto del inicial), a pesar de la presencia de agua (Figura 6.2). De este modo, incluso con cantidades de agua de $\approx 4\%$ en peso en el medio reactivo, la zeolita Sn-Beta alcanza un TON de 17.8, valor significativamente mayor que los obtenidos con Ti- o Al-Beta, aún trabajando sin añadir cantidades extras de agua. Además, el catalizador Sn-Beta todavía retiene una actividad aceptable trabajando con cantidades de $\approx 10\%$ en peso de agua en el sistema.

Tabla 6.13. Desactivación de catalizadores Me-Beta por adición de agua en la reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol a 100 °C durante 1 hora.

Catalizador	T.O.N. ($\text{mol/mol}^{-1} \text{h}^{-1}$)		
	Agua añadida (en gramos) [% en peso]		
	(0)	(0.2 g) [$\approx 4\%$]	(0.5 g) [$\approx 10\%$]
Ti-Beta	1.2	0.7	0.7
Al-Beta	7.0	0.1	0.1
Al-Beta ^a	9.8	0.5	0.3
Sn-Beta	109.0	17.8	3.8
Sn-Beta –Sil. ^b	108.0	56.7	48.0

a- Sintetizada y calcinada en condiciones similares a las descritas por van Bekkum y col., [16].-
b- Muestra sometida a tratamiento de sililación post-síntesis.-

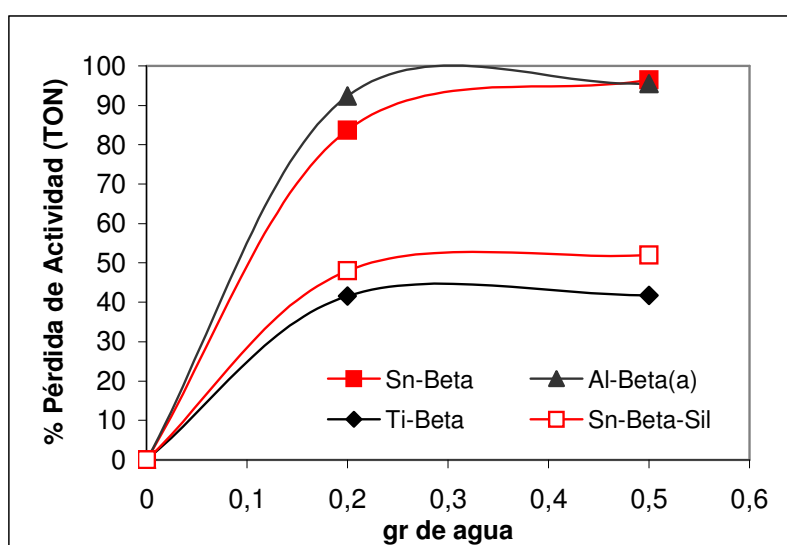


Figura 6.22. Pérdida porcentual del TON de zeolitas Me-Beta en la reducción de MPV de ciclohexanona frente a la adición de agua en el medio a 100 °C por 1 hora.

De acuerdo con estas observaciones, la preparación de Me-zeolitas con propiedades hidrófobas ofrece la posibilidad de sintetizar sólidos ácidos de Lewis capaces de funcionar como catalizadores para este tipo de procesos en presencia de agua. Tal y como se llevó a cabo con catalizadores del tipo Ti-MCM-41 [38, 39], y Ti-Beta [40] en reacciones de epoxidación de olefinas (Ver Capítulo 4, Apartado 4.3.2, pág. nº 186), se pueden aumentar las propiedades de hidrofobicidad de las muestras mediante tratamientos de sililación post-síntesis [41].

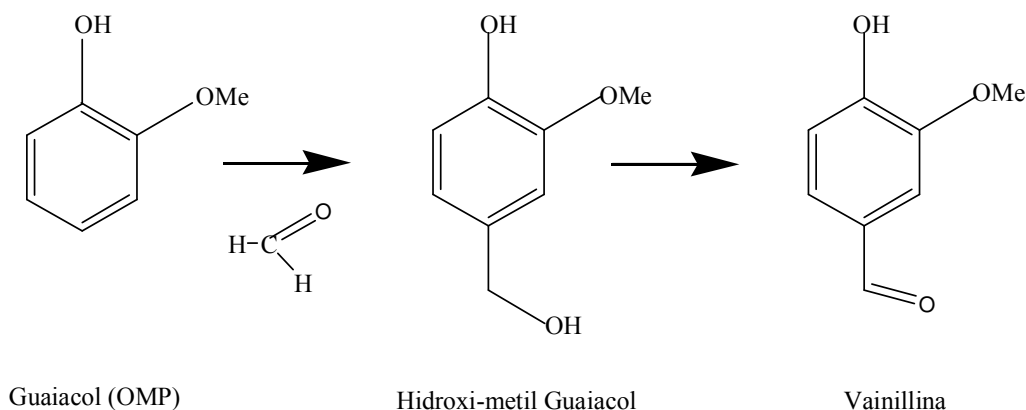
Al mismo tiempo, es importante que el catalizador conserve la actividad catalítica inicial encontrada con el catalizador Sn-Beta, de manera que el tratamiento post-síntesis no debe alterar la conversión del sustrato y la selectividad hacia el alcohol deseado en la reducción de MPV. Así, utilizando hexametil-di-silazano como agente sililante y a partir de la zeolita Sn-Beta (2% SnO₂), se obtuvo una muestra de zeolita Sn-Beta-Sililada, cuyo contenido en materia orgánica fue de 1.63% en peso (como % en peso de C en el sólido medido por análisis elemental).

Los resultados de la Tabla 6.13 muestran valores similares de actividad catalítica para la Sn-Beta-Sililada y la Sn-Beta sin sililar para la reducción selectiva de ciclohexanona con 2-butanol como agente reductor. Además, y frente a la adición de agua en el medio reactivo, en los datos detallados en la Tabla 6.13 y la Figura 6.22 se puede observar como el proceso de sililación en la zeolita Sn-Beta conduce a menores pérdidas de actividad catalítica, aún en presencia de cantidades elevadas de agua (\approx 10% en peso) en el medio de reacción.

6.4. Reacciones de MPV-O en fase acuosa con zeolita Sn-Beta como alternativa a la obtención industrial de la Vainillina.

La Vainillina (4-hidroxi-3-metoxi-bencilaldehído) es un compuesto carbonílico utilizado en la industria alimenticia como saborizante (clásico sabor a vainilla), que con producciones anuales de 255 millones de tons. [42] puede considerarse en el borde de los productos a gran escala. Su preparación a nivel industrial se realiza a partir del *o*-metoxi-fenol o Guaiacol (OMP) en dos etapas

(Esquema 6.6). En la primera etapa, se procede a la alquilación del OMP con formaldehído en presencia de un catalizador con acidez de tipo Brønsted [43-45] para formar el correspondiente alcohol bencílico en posición *para*- respecto al grupo hidroxilo. El alcohol así obtenido (4-hidroxi-3-metoxi-bencilalcohol u Hidroxi-metil Guaiacol) se oxida al correspondiente aldehído en el segundo paso del proceso (Esquema 6.6).



Esquema 6.6. Obtención de la Vainillina en dos pasos.

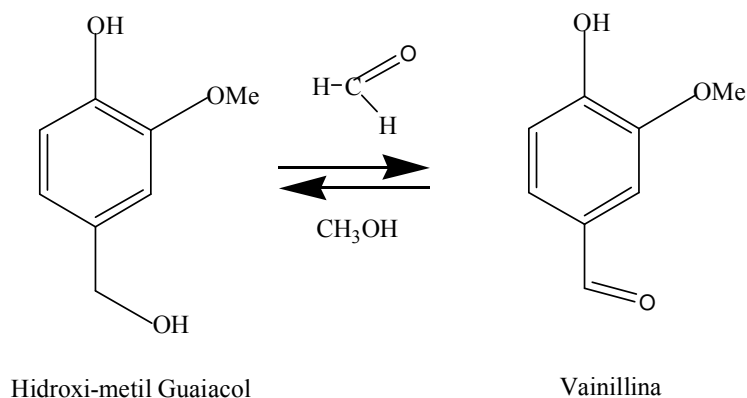
En este caso, y siguiendo los conceptos de la Química Verde para nuevas reacciones industriales (gran ahorro atómico, eliminación de etapas de reacción, baja producción de subproductos y menos contaminación para el medio ambiente), lo ideal sería la catálisis del proceso mediante un catalizador sólido heterogéneo bifuncional que condujera ambas reacciones de la síntesis en una sola etapa. Si además, se alcanzaran altos niveles de conversión y selectividad en un sistema de reacción en fase acuosa, el proceso resultaría económicamente muy favorable.

Sin embargo, todavía no se ha encontrado un catalizador bifuncional que cumpla con las expectativas planteadas, por lo que distintos grupos de investigación han atacado la obtención de catalizadores aplicables a las mencionadas etapas del proceso por separado. Así, con respecto a la etapa de oxidación existen en la literatura varios procedimientos para obtener aldehídos aromáticos a partir de la oxidación de un compuesto aromático hidroxi-alquilado. Entre ellos, cabe destacar la oxidación de una mezcla de *o*- y *p*-hidroxi-metil-guaiacol mediante oxígeno y un catalizador de Pd (con bismuto

como co-catalizador), y la utilización de complejos organometálicos en fase homogénea [46]. En nuestro caso podríamos obtener el aldehído (4-hidroxi-3-metoxi-bencilaldehído) a partir del correspondiente alcohol (4-hidroxi-3-metoxi-bencilalcohol o Hidroxi-metil Guaiacol) (Esquema 6.7) a través de una oxidación de Oppenauer utilizando formaldehído como agente oxidante y Sn-Beta como catalizador sólido ácido de Lewis. En este sentido, además de haber probado su eficiencia en procesos de MPV-O, aún en presencia de grandes cantidades de agua, con este catalizador sumamos la posible compatibilidad con el primer paso de síntesis de la Vainillina.

Inicialmente, los ensayos de actividad catalítica de la zeolita Sn-Beta en la oxidación selectiva del mencionado alcohol se llevaron a cabo utilizando diferentes fuentes de formaldehído como agente oxidante. Las fuentes de formaldehído utilizadas fueron: soluciones de formaldehído acuoso, al 37% en peso (con 10-15% de metanol) y al 24.9% en peso (con 0.10-0.15% de metanol), y *p*-formaldehído (fuente oligomérica) en solución metanólica al 37% en peso. Además, y con el fin de comparar la reactividad del formaldehído frente a otro agente oxidante, se utilizó también la 2-butanona como reactivo oxidante.

Los resultados obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 6.14, donde se observa que los mejores rendimientos a la Vainillina se obtienen con el formaldehído acuoso (Sol. 24.9% P/P con 0.10-0.15% de metanol), mientras que con 2-butanona se alcanzan muy bajos niveles de conversión del alcohol (< 10%).



Esquema 6.7. Etapa de oxidación del hidroxi-metil guaiacol (4-hidroxi-3-metoxi-bencilalcohol) para la obtención final de la Vainillina.

Tabla 6.14. Oxidación selectiva de Hidroxi-metil Guaiacol sobre Sn-Beta con diferentes fuentes de formaldehído como oxidante (Reacción de Oppenauer)^a

Fuente de formaldehído	Temp. (°C)	Formaldehído / alcohol (en mmol.)	Conversión (%Mol.)	Selectividad (%Mol.)		
			6 horas	Vainillina	Bis-arilos ^b	Otros ^c
37% en metanol ^d	63	60 / 1	21.0	100.0	0.0	0.0
37% en agua ^e	80	60 / 1	18.7	82.0	11.0	7.0
37% en agua ^e	100	80 / 1	28.6	92.0	8.0	0.0
24.9% en agua ^f	100	60 / 1	23.2	100.0	0.0	0.0
24.9% en agua ^f	100	80 / 1	32.6	100.0	0.0	0.0
(2-butanona)	80	60 / 1	9.2	43.0	57.0	0.0

a- Condiciones de reacción: 75 mg de catalizador, 0.1 g de alcohol, 1.4-1.7 g de disolución de formaldehído.- b- Suma de *o*- y *p*-Bis-arilos.- c- Oligómeros provenientes de los Bis-arilos.- d- *p*-formaldehído en metanol (Sol. al 37% en peso).- e- Formaldehído acuoso con 10-15% de metanol.- f- Formaldehído acuoso con 0.10-0.15% de metanol.-

Teniendo en cuenta que la reacción de MPV-O es en realidad un proceso reversible, se verificó la posibilidad de que la reducción de la Vainillina al alcohol pudiera competir en las condiciones de reacción para los casos en que el metanol estuviera presente en elevada proporción (Esquema 6.6). Sin embargo, tanto con metanol como con otros alcoholes primarios o secundarios, la reducción del aldehído al Hidroxi-metil guaiacol fue menor al 5% (a las 22 horas de reacción), a pesar de trabajar en condiciones extremas de reacción que favorecieran la reducción frente a la oxidación de Oppenauer (exceso de alcohol, con relaciones molares alcohol / vainillina > 60).

Cuando en la oxidación de Oppenauer del Hidroxi-metil-guaiacol con formaldehído acuoso como oxidante se optimizan las condiciones de reacción, se llegan a obtener valores de conversión superiores al 70% y selectividades por encima del 95% con la zeolita Sn-Beta como catalizador (Tabla 6.15). Las conversiones, y fundamentalmente las selectividades a la Vainillina, son siempre menores cuando se utilizan otras zeolitas Me-Beta como catalizadores, incluso en el caso de la zeolita Al-Beta sintetizada y cuidadosamente calcinada según lo descrito por van Bekkum y col. [16] (Tabla 6.15). Además, la zeolita

Sn-Beta puede reutilizarse en al menos 3-4 ciclos catalíticos, después de regeneración por tratamiento térmico del sólido (calcinación), sin pérdida significativa de la actividad catalítica (< 5%) (Tabla 6.15).

Tabla 6.15. Oxidación selectiva de Hidroxi-metil Guaiacol sobre zeolitas del tipo Me-Beta con formaldehído acuoso a 100 °C durante 6 horas, relación formaldehído / alcohol = 60/1 (mmol.) (Reacción de Oppenauer)^a

Catalizador	Conversión		Selectividad ^b			
	Si/Me	(% Mol.)	Vainillina	5-Hid-Me. Vainillina ^c	Bis-arilos ^d	Otros ^e
Sn-Beta (2)	120	73.5	97.5	0.0	2.5	0.0
Sn-Beta (2) [1º re-uso]^f	120	72.0	95.2	0.0	3.6	1.2
Sn-Beta (2) [3º re-uso]^f	120	69.0	94.7	0.0	3.5	1.8
Ti-Beta	65	71.9	83.7	10.3	1.9	4.2
Ti-Sn-Beta (2)	95	66.9	66.1	10.6	10.6	12.7
Sn-Al-Beta (2)	50	65.8	60.7	1.8	5.8	31.7
Al-Beta	15	71.1	36.0	10.9	17.1	36.1
Al-Beta	12	77.4	29.1	12.2	22.3	36.4
V-Beta	106	0	-	-	-	-
B-Beta	47	21.2	18.3	31.8	24.7	25.3
Si-Beta	-	9.0	22.5	30.0	40.1	7.4

a- Condiciones de reacción: 20 mg de catalizador, 0.05 g de alcohol, 2.0 g de formaldehído acuoso (Sol. 24.9% en peso, con 0.10-0.15% de metanol).- b- En todos los casos la polimerización (< 10%) no es tenida en cuenta- c- 5-Hidroxi-metil Vainillina.- d- Suma de *o*- y *p*-Bis-arilos.- e- Oligómeros formados a partir de *o*- y *p*-Bis-arilos.- f- Regeneración del catalizador por calcinación a 580 °C.-

Se ha estudiado exhaustivamente el proceso reactivo que tiene lugar en la oxidación del Hidroxi-metil Guaiacol, variando parámetros como cantidades de catalizador, temperaturas de reacción, y la relación molar formaldehído / alcohol. La representación de la distribución de productos en función de la

conversión del alcohol que se muestra en la Figura 6.23, permite concluir que los principales procesos en competencia con la reacción de oxidación del Hidroxi-metil guaiacol a la Vainillina son la formación del producto *orto*-hidroxi-alquilado (5-hidroxi-metil-4-metoxi-bencilalcohol o 3,5-dihidroxi-metil Guaiacol), y la dimerización del alcohol con otra molécula de alcohol, o incluso con una molécula de la Vainillina para dar lugar a la producción de bis-arilos (en posiciones *orto*- y *para*- del anillo aromático). Estos últimos pueden a su vez seguir reaccionando generando trímeros y oligómeros, que poseen altos puntos de ebullición y consistencia de jarabe, y pueden ocasionar la rápida desactivación de los catalizadores por deposición en la superficie del sólido.

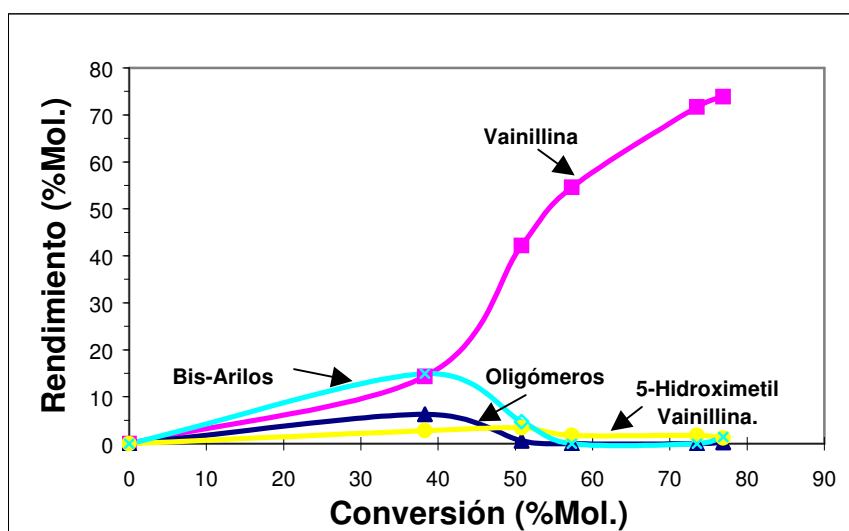
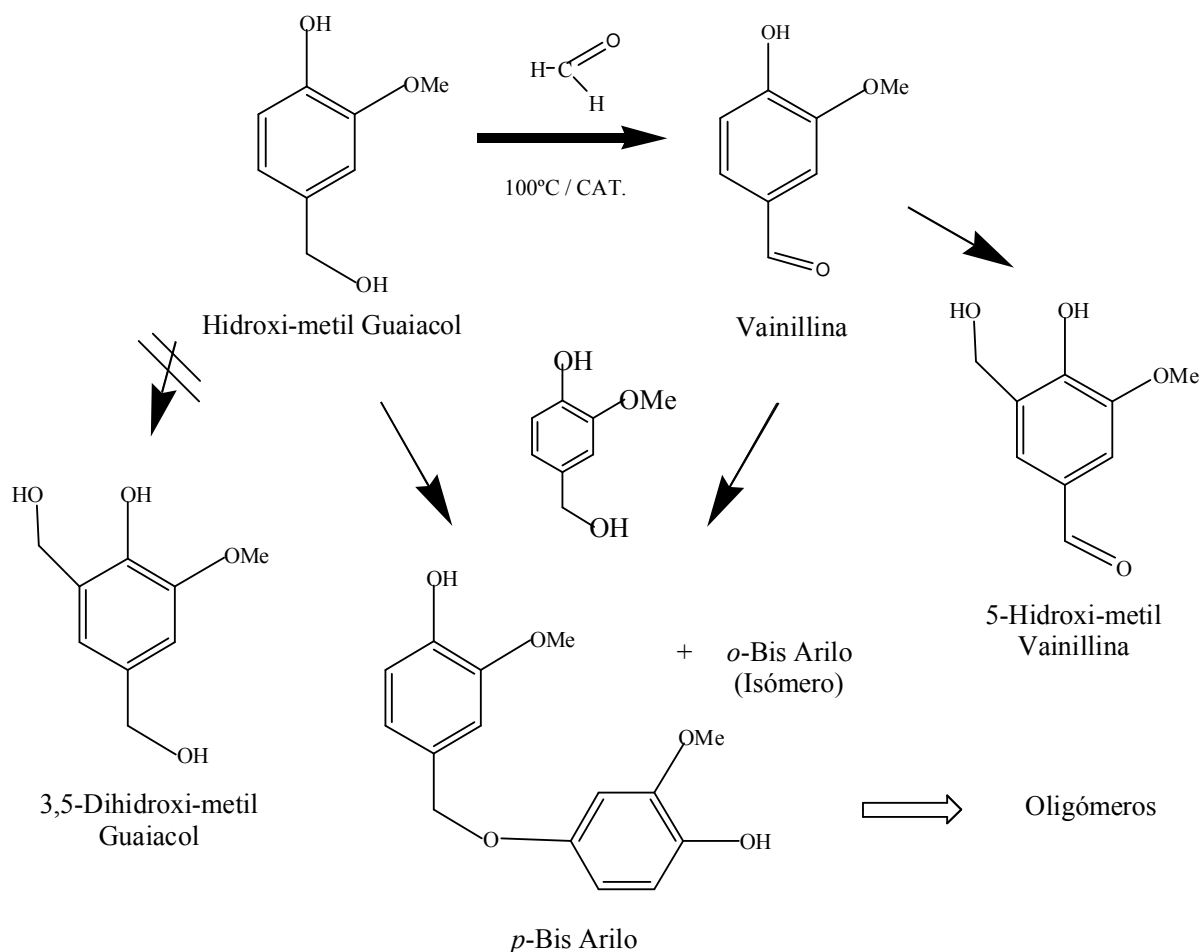


Figura 6.23. Distribución de productos en la oxidación de Oppenauer del Hidroxi-metil-guaiacol con formaldehído acuoso sobre Sn-Beta.

El esquema reactivo propuesto para la oxidación selectiva de Hidroxi-metil-guaiacol a la correspondiente Vainillina en fase acuosa, utilizando formaldehído como oxidante y Sn-Beta como catalizador, se describe en el Esquema 6.8.



Esquema 6.8. Esquema reactivo propuesto para la oxidación del Hidroxi-metil guaiacol (4-hidroxi-3-metoxi-bencilalcohol) con formaldehído en medio acuoso catalizado por Sn-Beta.

Aparentemente, la formación de dímeros y trímeros ocurre principalmente en centros ácidos situados en la superficie externa del sólido, aunque también es cierto que los dímeros se podrían generar en el interior de los poros de la zeolita. Teniendo en cuenta que nuestra zeolita Sn-Beta hidrófoba no presenta defectos estructurales, y por ende posee escasa acidez Brönsted, la acidez externa residual puede atribuirse a algunos pocos grupos Sn-OH o Si-OH en la parte más externa del sólido. Esto justificaría el hecho de que una zeolita Beta pura sílice es capaz de catalizar este tipo de procesos produciendo gran cantidad de dímeros (Tabla 6.15).

A través de procesos de sililación post-síntesis se puede tratar la superficie externa de la zeolita Sn-Beta y neutralizar dicha acidez residual. Con este objetivo, se realizaron experimentos de actividad catalítica de muestras

sililadas siguiendo el método de sililación estándar antes descrito. En la Tabla 6.16 se muestran los resultados obtenidos utilizando como catalizadores Sn- y Al-Beta, y sus correspondientes muestras sililadas, observándose una disminución en la actividad catalítica y bajos rendimientos a la Vainillina cuando los catalizadores se someten al proceso de sililación post-síntesis. En este sentido, la caída en la actividad catalítica es más acentuada en el caso de la zeolita Al-Beta, con conversiones un 40% menores cuando se utiliza la muestra sililada (Tabla 6.16).

Tabla 6.16. Oxidación selectiva de Hidroxi-metil Guaiacol sobre Sn- y Al-Betas con formaldehído acuoso a 100 °C durante 6 horas (Reacción de Oppenauer)^a

Catalizador		Conversión (% Mol.)		Selectividad ^b		
Tipo (%SnO ₂)	Si/Me	6 horas	Vainillina	5-Hid-Me. Vainillina ^c	Bis- arilos ^d	Otros ^e
Sn-Beta (2)	120	73.5	97.5	0.0	2.5	0.0
Sn-Beta-Sililada (2)	120	59.0	79.0	18.8	2.2	0.0
Al-Beta	15	71.1	36.0	10.9	17.1	36.1
Al-Beta-Sililada	15	29.1	18.5	21.8	32.8	26.9

a- Condiciones de reacción: 20 mg de catalizador, 0.05 g de alcohol, 2 g de formaldehído acuoso (Sol. 24.9% en peso con 0.10-0.15% de methanol), relación formaldehído/alcohol = 60/1.- b- En todos los casos la polimerización (<10%) no es tomada en cuenta- c- 5-Hidroxi-metil Vainillina.- d- Suma de *o*- y *p*-Bis-arilos.- e- Oligómeros formados a partir de *o*- y *p*-Bis-arilos.-

De los datos experimentales expuestos se deduce que la zeolita Sn-Beta hidrófoba es el mejor catalizador hasta ahora conocido para la oxidación selectiva del Hidroxi-metil Guaiacol a la correspondiente Vainillina, con conversiones del 73.5% y selectividades del 97.5% cuando se utiliza formaldehído en disolución acuosa como oxidante.

6.5. CONCLUSIONES.

La zeolita Sn-Beta es un catalizador eficiente en reacciones de MPV-O con diferentes sustratos que contienen grupos carbonilo, siendo más activo que sus análogos conteniendo Ti o Al. La dimensión de sus poros y la influencia del confinamiento en el interior de los mismos, sumados a sus adecuadas propiedades ácidas de Lewis, permiten alcanzar excelentes niveles de conversión (> 95%) de ciclohexanonas a sus correspondientes alcoholes productos (selectividades del 100%). Así mismo, el catalizador se puede reciclar varias veces y la relación molar alcohol / cetona disminuir hasta 6, sin importantes pérdidas de la actividad catalítica, lo cual constituye una excelente performance en vistas a su futuro uso industrial.

Este catalizador ácido de Lewis heterogéneo muestra excelentes estereoselectividades en la reducción selectiva de alquil-ciclohexanonas a sus alcoholes termodinámicamente desfavorecidos (*cis*-isómeros). Así mismo, se consiguen razonables enantioselectividades cuando se reduce una cetona proquiral con un alcohol quiral, con excesos enantioméricos (*ee*) cercanos al 45% a un nivel de conversión superior al 65% y en tan sólo 4 horas de reacción.

El tipo de alcohol secundario y la estructura de la cetona tienen influencias importantes en la actividad catalítica de la zeolita Sn-Beta, siendo la posición, el volumen, y el tipo de sustituyentes presentes en las moléculas de los reactivos los más significativos. Del estudio de reactividad de alcoholes y cetonas con diferentes estructuras moleculares, se concluye que el estado de transición que tiene lugar durante la reacción en el interior de la cavidad de la zeolita Beta, y que por tamaño o dimensión espacial puede formarse, encuentra algunas limitaciones en el sitio ácido de Lewis de la red zeolítica, debido al efecto de apantallamiento producido por los átomos de oxígeno de red unidos directamente al centro metálico en cuestión.

La diferencia observada en las actividades catalíticas de distintas Me-zeolitas no radica sólo en la acidez Lewis del sitio metálico activo, sino también en el grado de coordinación entre sustrato y metal durante la reacción. Del

estudio de la interacción de los sitios ácidos de Lewis de la zeolita con medidas de adsorción-desorción de distintas moléculas sonda sobre las zeolitas por espectroscopía IR, se concluye que la interacción entre el grupo carbonilo y el Sn es más fuerte, o al menos más adecuada, que la observada con zeolitas de Ti- o Al-Beta. Así mismo, la fortaleza de la mencionada interacción dependerá de la naturaleza y de la posición de los sustituyentes que el aducto base de Lewis pueda poseer.

El grado de desactivación de estos catalizadores cuando en presencia de diferentes cantidades de agua en las reducciones de MPV concuerda tanto con la fuerza ácida de Lewis de los materiales como con el orden de hidrofobicidad de los mismos (Ti-Beta > Sn-Beta > Al-Beta). La débil acidez de Lewis de la Ti-Beta comparada con los catalizadores más activos de Sn- y Al-Beta puede explicar la pérdida de actividad de éstos últimos. En cualquier caso, la zeolita Sn-Beta conserva razonables valores de TON aún en presencia de altas concentraciones de agua en el medio.

Es posible preparar catalizadores con alta resistencia al agua para procesos de MPV-O, modificando las propiedades de adsorción de la zeolita Sn-Beta mediante tratamientos de siliación post-síntesis, lo que redundará en un aumento de sus propiedades hidrófobas y previene la interacción de los centros activos con el agua presente en el medio. De esta manera, los catalizadores conservan su actividad y selectividad en reacciones de MPV-O, aún cuando existan cantidades de agua mayores del 10% en peso en el medio reactivo.

Por último, la zeolita Sn-Beta hidrófoba se comporta como un catalizador excelente en la obtención de la Vainillina a partir del Hidroxi-metil Guaiacol con formaldehído acuoso como agente oxidante, mediante un proceso de oxidación selectiva de Oppenauer. Los valores de conversión (73.5%) y selectividad (97.5%) obtenidos superan ampliamente los alcanzados con otros materiales y zeolitas del tipo Beta conteniendo metales (Al, Ti o mezclas de ellos), convirtiéndose en el primer catalizador sólido ácido de Lewis heterogéneo efectivo para este tipo de proceso de gran interés industrial.

Referencias Bibliográficas.

1. Chapuis, C., Jacoby, D., *Appl. Catal. A : Gral.*, **2001**, 221, 93.
2. Kraft, P., Bajgrowicz, J. A., Denis, C., Fráter, G., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2980.
3. Brown, J. D., Cain, R. O., Kopach, M. E., (F. Hoffmann – La Roche AG), *EP 0 963 972 A2*, **1999**.
4. De Vos, D. E., Jacobs, P. A., en : "Zeolites for Cleaner Technologies", *Catalytic Science Series 3*, **2002**, 261.
5. Bauer, K. et al. "Common Fragrance and Flavors Materials: Preparation, Properties and Uses", 2nd Ed. VCH Publishers, NY, **1985**.
6. de Graauw, C. F., Peters, J. A., van Bekkum, H., Huskens, J., *Synthesis*, **1994**, 10, 1007.
7. Creighton, E. J., Huskens, J., van der Waal, J. C., van Bekkum, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 108, 531.
8. van der Waal, J. C., Kunkeler, P. J., Tan, K., van Bekkum, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 110, 1015 ; *J. Catal.*, **1998**, 173, 74.
9. Markert, T. (Henkel KGAA - DE) WO 1998 EP 05689 , **1998**.
10. Anwender, R., Palm, C., Gerstberger, G., Groeger, O., Engelhardt, G., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1998**, 1811.
11. Anwender, R.; Palm, C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, 117, 413.
12. Petra, D. G. I., Reek, J. N. H., Kamer, P. C. J., Schoemaker, H. E., van Leeuwen, P. W. N. M., *Chem. Commun.*, **2000**, 683.
13. Choplin, A., Coutant, B., Dubuisson, C., Leyrit, P., McGill, C., Quignard, F., Teissier, R., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1997**, 110, 353.
14. Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Romero, F. J.; *Catal. Lett.*, **1999**, 58, 53-58.
15. Wahlen, J., De Vos, D. E., De Bruyn, M., Grobet, P. J., Jacobs, P. A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 135, 3814.
16. Kunkeler, P. J., Zuurdeeg, B. J., van der Waal, J. C., van Bokhoven, J. A., Koningsberger, D. C., van Bekkum, H., *J. Catal.*, **1998**, 180, 234.
17. van der Waal, J. C., Creighton, E. J., Kunkeler, P. J., van Bekkum, H., *Top. Catal.*, **1997**, 4, 261.
18. Creighton, E. J., Ganeshie, S. D., Downing, R. S., van Bekkum, H., *J. Mol. Catal. A.* , **1997**, 115, 457.
19. van der Waal, J. C., Tan, K., van Bekkum, H., *Catal. Lett.*, **1996**, 41, 63.
20. Sastre, G., Corma, A., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 302, 447.
21. Corma, A., Nemeth, L. T., Renz, M., Valencia, S., *Nature*, **2001**, 412, 423.
22. Blasco, T., Cambor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Guil, J. M., Martinez, A., Perdigon-Melon, J. A., Valencia, S., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 75.
23. Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., Wallau, M., Schuchardt, U., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1144.
24. Reddy, K. R., Ramaswamy, A. V., Ratnasamy, P., *J. Catal.*, **1993**, 143, 275.
25. de Ruiter, R., Pamin, K., Kentgens, A. P. M., Jansen, J. C., van Bekkum, H., *Zeolites*, **1993**, 13, 611.

26. Pons, J.-M., Santelli, M., eds. *"Lewis Acids and Selectivity in Organic Synthesis"*, CRC, Boca Raton, **1995**.
27. Nakanishi, K., Solomon, P. H., *"Infrared Absorption Spectroscopy"*, 2^a Ed., Holden-Day, Inc., Oakland, **1977**.
28. Shambayati, S., Crowe, W., E., Schreiber, S. L., *Angew. Chem.*, **1990**, 102(3), 273.
29. Susz, B. P., Weber, R., *Helvetica Chim. Acta*, **1970**, 53(8), 2085.
30. Lever, A. B. P., *"Inorganic Electronic Spectroscopy"*, 2^a Ed., Elsevier, Amsterdam, **1984**.
31. Dabrowski, J., Katcha, M., *J. Mol. Struct.*, **1972**, 12, 179.
32. Ooi, T., Miura, T., Maruoka, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37(17), 2347.
33. Demontis, P., Suffritti, G., *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2845; y en: *"In Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites"*, Catlow, C. R. A. ed., Ed. Academic Press, London, **1992**.
34. Corma, A., Rodellas, C., Fornes, V., *J. Catal.*, **1984**, 88, 374.
35. Yager, B. J., Hancock, C. K., *J. Org. Chem.*, **1965**, 30(4), 1174.
36. Carey, F. A., Sundberg, R. J., *"Advances Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms"*, 3^a Ed., Plenum Press, New York, **1990**.
37. Exner, O. en: *"Correlation Analysis in Chemistry"*, N. B. Chapman and J. Shorter, eds., Plenum Press, New York, **1978**, Capítulo 10.
38. Corma, A., Domine, M., Gaona, J. A., Jordá, J. L., Navarro, M. T., Rey, F., Pérez-Pariente, J., Tsuji, J., McCulloch, B., Nemeth, L., *Chem. Commun.*, **1998**, 2211.
39. Corma, A., Jordá, J. L., Navarro, M. T., Pérez-Pariente, J., Rey, F., Tsuji, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 129, 169.
40. Corma, A., Domine, M. E., Gaona, J. A., Navarro, M. T., Rey, F., Valencia, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2001**, 1812.
41. Tatsumi, T., Koyano, K. A., Igarashi, N., *Chem. Commun.*, **1998**, 325.
42. Ratton, S., Marion, P., *"Aromatic Functionalization: From Homogeneous to Heterogeneous Catalytic Processes"*, in 13th IZC, Poitiers Pre-Conference School, **2001**.
43. Cavani, F., Corrado, M., Mezzogori, R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 182-183, 447.
44. Barthel, N., Finiels, A., Moreau, C., Jacquot, R., Spagnol, M., *Topics in Catal.*, **2000**, 13, 269.
45. Climent, M. J., Corma, A., García, A., Primo, J., *J. Catal.*, **1991**, 130, 138.
46. Metivier, P., Maliverney, C., Denis, P., (Rhodia Chimie, Fr.), *EP-A- 0 934244*, **1997**.

Capítulo 7

CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis doctoral se han preparado y estudiado una serie de catalizadores sólidos heterogéneos del tipo ácidos de Lewis en los que los centros metálicos activos están aislados y son homogéneos (*"single site catalysts"*).

La acidez de Lewis de estos catalizadores nos ha permitido llevar a cabo un amplio espectro de reacciones de oxidación, que van desde las epoxidaciones de olefinas a las oxidaciones del tipo MPV-O, pasando por la oxidación de sulfuros a sulfonas. En todos los casos se ha intentado profundizar en el conocimiento de las reacciones y su interacción con la química-física del catalizador. Con estas bases, hemos pretendido llevar a cabo un diseño racional del catalizador para cada uno de los diferentes casos estudiados.

Una vez conseguido este objetivo, hemos tratado de extrapolar el conocimiento adquirido a procesos de interés industrial, con el fin de aportar soluciones a problemas con interés aplicado.

1. Se pueden conseguir catalizadores del tipo Ti-Beta activos y selectivos en la epoxidación de olefinas con H_2O_2 acuoso como oxidante mediante la adecuada selección de las condiciones de síntesis del material, realizando la preparación en medio fluoruro para evitar la proliferación de grupos silanoles libres, logrando catalizadores altamente hidrófobos y más activos que sus análogos Ti-Beta(OH). Esto unido a una sililación del catalizador en una etapa post-síntesis ha conducido, incluso con zeolitas Ti-Beta preparadas en medio OH^- , a catalizadores de epoxidación de olefinas con alta eficiencia en la utilización del hidroperóxido inorgánico (selectividades al $\text{H}_2\text{O}_2 > 80\%$), y fundamentalmente con excelentes rendimientos al epóxido. Se ha mostrado que, en este caso, el paradigma de Ti en red desaparece, obteniéndose mejores catalizadores cuando existe una relación óptima red / extrarred.

2. Rendimientos cuantitativos al epóxido deseado se obtienen en la epoxidación de olefinas catalizada por Ti-MCM-41-Sililada con TBHP y sin disolvente, siendo el glicol el agente desactivante más importante de todos los estudiados. La mejor alternativa para preservar la actividad catalítica del sólido consiste en evitar la formación de los glicoles mediante el incremento de la

hidrofobicidad de la superficie del sólido a través del tratamiento de sililación post-síntesis, conduciendo su correspondiente optimización a óptimos rendimientos.

3. Con la utilización de Ti-MCM-41 con hidroperóxidos orgánicos como oxidantes se obtienen muy altas conversiones del limoneno y selectividades hacia los productos deseados, observándose una marcada disminución en el rendimiento a epóxido al aumentar el contenido de Ti en la estructura. Tras el proceso de sililación post-síntesis, la actividad catalítica aumenta significativamente debido a la disminución de la velocidad de desactivación producto de la adsorción de glicoles en la superficie del sólido. Similares efectos se consiguen al trabajar en condiciones de atmósfera inerte y en ausencia de agua.

Pueden conseguirse excelentes resultados en la epoxidación de α -pineno trabajando con TBHP o HPC y Ti-MCM-41-Sil., aunque la proliferación de compuestos oxigenados próticos, aún en muy pequeña proporción, conduce a la desactivación progresiva del catalizador.

La optimización del sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / hidroperóxido orgánico produce excelentes rendimientos a epóxido en la epoxidación selectiva de α -pineno, incluso después de varios re-ciclos. Esta actividad catalítica puede incrementarse mediante la eliminación del agua del medio reactivo, o por agregado de aditivos como el MgO [A.A.], obteniéndose conversiones del terpeno próximas al 100% y selectividades al epóxido cercanas al 90%, valores hasta ahora nunca reportados en condiciones de reacción extrapolables a escala industrial.

4. Materiales con sitios activos de Ti accesibles y altamente ordenados pueden prepararse por anclaje de especies de titanoceno sobre el material deslaminado ITQ-2. El catalizador Ti-ITQ-2 obtenido es estable, eficiente y activo en la epoxidación de olefinas con hidroperóxidos orgánicos, con altos niveles de rendimiento a los epóxidos deseados. El proceso de sililación post-síntesis aumenta la actividad catalítica observada, especialmente en muestras

con altos contenidos en Ti, resultando en altas conversiones ($\approx 90\%$) y selectividades ($> 80\%$) cuando el terpinoleno es utilizado como sustrato.

5. El material Ti-ITQ-6 es un catalizador activo y selectivo en reacciones de epoxidación de diversas olefinas y terpenos utilizando H_2O_2 acuoso como oxidante, y sin limitaciones difusionales hacia los reactantes. Los valores de actividad catalítica alcanzados con olefinas lineales o pequeñas son similares a los de una Ti-Beta, aunque el proceso de deslaminación del precursor laminar ofrece la ventaja de una mayor accesibilidad a los sitios activos cuando los sustratos son terpenos y olefinas voluminosas.

6. Con la adición de bases nitrogenadas mono y bidentadas seleccionadas a disoluciones de metiltrioxorenio (VII) (MTO) se obtienen nuevos complejos amina-MTO estables y muy eficientes en la epoxidación catalítica de 1-hexeno, demostrándose que ligandos nitrogenados fuertemente donores inducen buena actividad y selectividad en la epoxidación. Los mejores catalizadores son los conformados por piridinas mono y polihalogenadas con altas selectividades y TON en las reacciones de epoxidación ensayadas.

Moderados valores de estereoinducción se pueden obtener cuando las epoxidaciones se llevan a cabo con complejos quirales de renio formados con (S)-2-aminometilpirrolidina, R-(+)-feniletilamina y L-prolinamida.

Los complejos de amina:MTO encapsulados en soportes zeolíticos ofrecen pobres niveles de conversión en la epoxidación de 1-hexeno debido al impedimento que tienen los reactantes de acceder al interior de las cavidades ocupadas por los complejos, mientras que el material deslaminado ITQ-2 ofrece una mayor accesibilidad y facilita las interacciones electrostáticas entre el complejo y el soporte cuando el contenido de Al en red aumenta.

Con aductos amina:MTO anclados sobre sílice se alcanzan altas conversiones y selectividades (rendimiento a epóxido $\approx 70\%$), aunque la naturaleza inestable de los complejos en los sólidos imposibilita su reciclado.

7. Tamices moleculares del tipo Ti-MCM-41-Sil. y Ti-Beta son catalizadores activos y selectivos en las reacciones de sulfoxidación de compuestos de S

presentes en líquidos hidrocarbonados, en presencia de un agente oxidante y sin la necesidad de utilizar un co-disolvente.

En particular, las zeolitas Ti-Beta son eficientes en la oxidación de compuestos de S del tipo tiofénicos y derivados utilizando tanto TBHP como H_2O_2 como oxidantes, y sin la utilización de un co-disolvente. Demostrándose que los mejores resultados se obtienen con Ti-Beta en cuya composición co-existen especies de Ti extrarred conjuntamente con especies de Ti en red (óptima relación Ti extrarred / Ti en red = 3-4). También se observa una disminución de la cantidad de sulfona adsorbida durante el proceso reactivo, cuando estos sólidos se someten al proceso de sililación post-síntesis.

El tratamiento de sililación en el material Ti-MCM-41 produce mejoras muy significativas en la oxidación de distintos compuestos de S presentes en mezclas de hidrocarburos, consiguiéndose niveles de reducción de compuestos de S no oxidados superiores al 95% cuando las alimentaciones de gasolina y diesel simulados se tratan con el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. / TBHP, y en ausencia de co-disolvente.

Además, el material mesoporoso no presenta ningún tipo de restricción o limitación debido al tamaño voluminoso de las moléculas orgánicas que contienen S, ni siquiera cuando se encuentran uno o más sustituyentes alquílicos en las cercanías del átomo de S del anillo tiofénico.

Por último, se ha demostrado que mediante este proceso catalítico suave, se pueden oxidar de manera efectiva (conversiones totales > 95% en todos los casos), los compuestos de S presentes en cortes de gasolina pesada y diesel comerciales, siendo posible la incorporación este tratamiento de reducción del S en las actuales plantas industriales de refino.

8. La zeolita Sn-Beta es un catalizador eficiente para reacciones de MPV-O con diferentes sustratos que contienen grupos carbonilo, siendo más activo que sus análogos conteniendo Ti o Al. La dimensión de sus poros, la influencia del confinamiento en el interior de los mismos, y sus adecuadas propiedades ácidas de Lewis, permiten alcanzar excelentes niveles de conversión (> 95%) de ciclohexanonas a sus correspondientes alcoholes productos (selectividades del 100%), siendo posible reciclar varias veces el catalizador y disminuir la relación alcohol / cetona hasta 6 o 3.

9. La diferencia observada en las actividades catalíticas de distintas Mezeolitas no radica sólo en la acidez Lewis del sitio metálico activo, sino también en el grado de coordinación entre sustrato y metal durante la reacción, siendo la interacción entre el grupo carbonilo y el Sn más fuerte, o al menos más adecuada, que la observada con zeolitas de Ti- o Al-Beta.

10. La zeolita Sn-Beta muestra excelente estereoselectividad en la reducción selectiva de alquil-ciclohexanonas a sus alcoholes termodinámicamente desfavorecidos (*cis*-isómeros), y razonables enantioselectividades con una cetona pro-quiral (*ee* cercanos al 45% con conversiones > 65% en 4 horas).

11. El tipo de alcohol secundario y la estructura de la cetona influyen la actividad catalítica de la zeolita Sn-Beta, siendo la posición, el volumen, y el tipo de sustituyentes presentes en las moléculas de reactantes los más significativos. Así, el estado de transición que tiene lugar durante la reacción en el interior de la cavidad zeolítica, y que por tamaño espacial puede formarse, encuentra limitaciones en el sitio ácido de Lewis, debido al efecto de escudo o “*shielding*” producido por los átomos de oxígeno de red unidos directamente al metal.

12. El grado de desactivación de zeolitas Beta en presencia de agua en reducciones de MPV concuerda tanto con la fuerza ácida de Lewis de los materiales como con el orden de hidrofobicidad de los mismos (Ti-Beta > Sn-Beta > Al-Beta), conservando la zeolita Sn-Beta razonables valores de TON aún en presencia de altas concentraciones de agua en el medio.

Es posible preparar catalizadores con alta resistencia al agua en procesos de MPV-O, modificando las propiedades de adsorción de la zeolita Sn-Beta mediante tratamientos de sililación post-síntesis, aumentando los catalizadores sus propiedades hidrófobas, y conservando su actividad y selectividad aún con cantidades de agua mayores al 10% en peso en el sistema.

13. Por último, la zeolita Sn-Beta hidrófoba se comporta como un excelente catalizador en la obtención de la Vainillina a partir del Hidroxi-metil Guaiacol

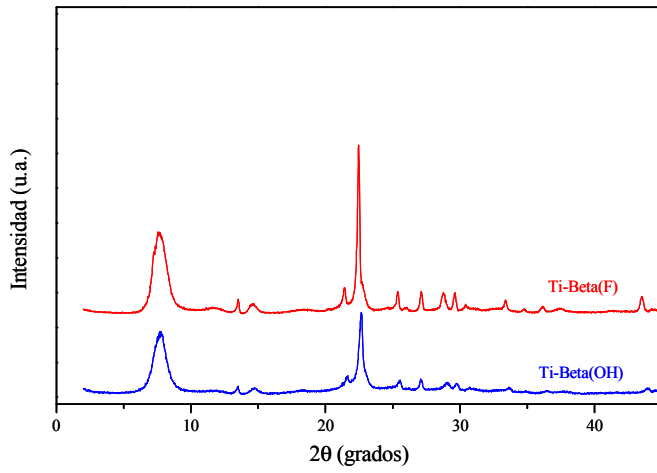
con formaldehído acuoso como agente oxidante, mediante un proceso de oxidación selectiva de Oppenauer. Los valores de conversión (73.5%) y selectividad (97.5%) obtenidos superan ampliamente los alcanzados con otros catalizadores sólidos, convirtiéndose en el primer catalizador sólido ácido de Lewis heterogéneo efectivo para este tipo de proceso.

APÉNDICE

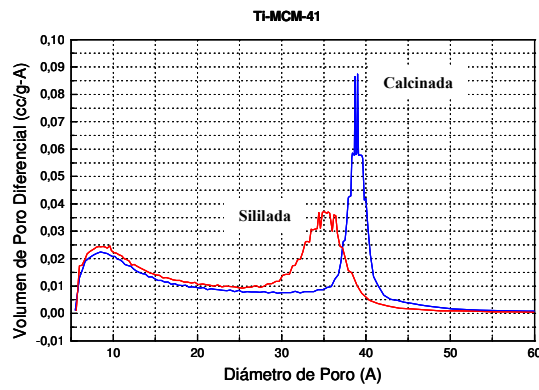
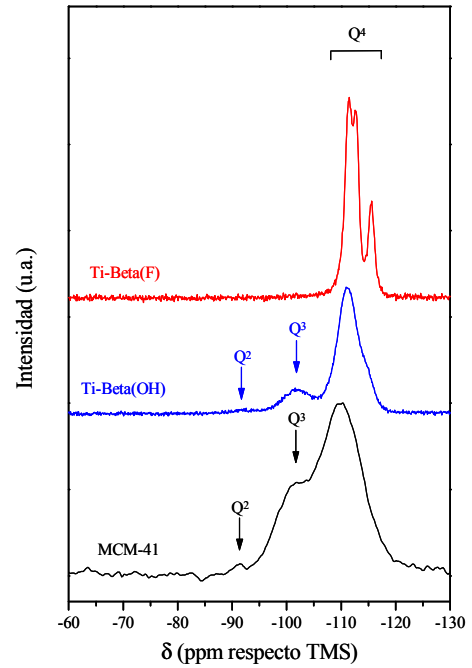
□ **CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.**

- **Tamices Moleculares conteniendo Titanio.**

Difracción de Rayos X



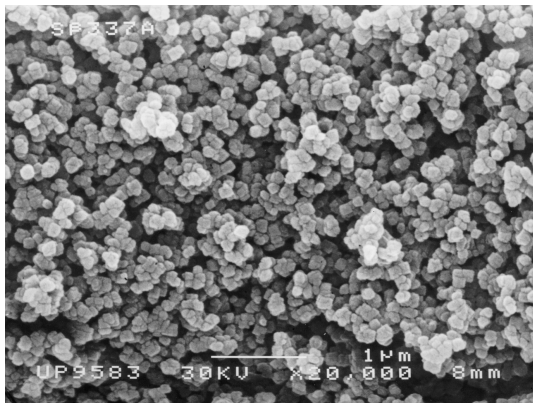
²⁹Si MAS RMN



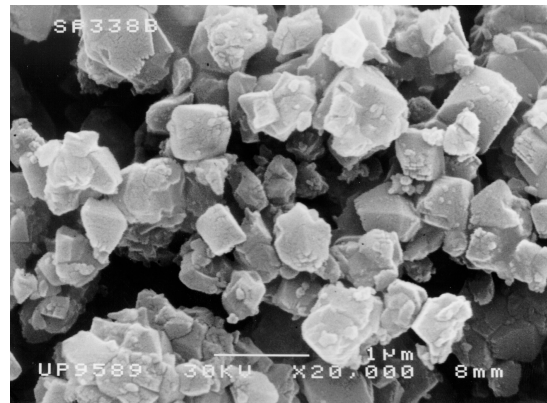
Distribución de Tamaño de Poro

Microscopía electrónica de barrido (SEM) de zeolita Ti-Beta (2% de TiO₂)

Ti-Beta(OH)



Ti-Beta(F)



- **Zeolita Sn-Beta.**

Microscopía electrónica de barrido (SEM) de zeolita Sn-Beta (2% de SnO₂)



- **Zeolita Al-Beta.**

Microscopía electrónica de barrido (SEM) de zeolita Al-Beta (Si / Al = 12), sintetizada y calcinada según van Bekkum y colaboradores



□ DATOS ESPECTROSCÓPICOS DE COMPUESTOS ORGÁNICOS.**• Complejos Amina : MTO-Re Aislados.**Complejo de (piridina) : metil(trioxo)renio(VII)

Espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$ (en CDCl_3): 1.99(3H, s), 7.32(2H, m), 7.73(1H, dd)
8.37(2H, dd).

Espectroscopía de IR (en pastilla de KBr): 1600(m), 1450(m), 1220(m), 1060(m),
980(s), 959(s), 710(m), 630(m).

Análisis elemental de $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_3\text{Re}$, Teórico: C, 21.95; H, 2.46; N, 4.29.

Experimental: C, 22.02; H, 2.33; N, 4.25

Complejo de (3-cianopiridina) : metil(trioxo)renio(VII)

Espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$ (en CDCl_3): 2.59(3H, s), 7.46(1H, dd), 7.9(1H, dd),
8.85(1H, dd), 8.91(1H, s).

Espectroscopía de IR (en pastilla de KBr): 2231(m), 1595(m), 1450(m), 1416(m),
921(s), 955(s).

Análisis elemental de $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$, Teórico: C, 23.79; H, 1.99; N, 7.96.

Experimental: C, 23.88; H, 1.92; N, 7.83

Complejo de (4-fenilpiridina) : metil(trioxo)renio(VII)

Espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$ (en CDCl_3): 1.59(3H, s), 7.2-7.6(7H, m), 8.5(2H, dd)

Espectroscopía de IR (en pastilla de KBr): 1608(m), 1413(m), 1065(m), 927(s), 910(m),
840(m), 768(m).

Análisis elemental de $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Re}$, Teórico: C, 35.63; H, 2.99; N, 3.48.

Experimental: C, 35.27; H, 2.99; N, 3.33

Complejo de (4,4'-difenil-2,2'-bipiridina) : metil(trioxo)renio(VII)

Espectroscopía de $^1\text{H-NMR}$ (en CDCl_3): 1.54(3H, s), 7.52(6H, m), 7.62(2H, m), 7.8(4H,
m), 8.65(2H, s), 8.8(4H, m)

Espectroscopía de IR (en pastilla de KBr): 1605(s), 1410(m), 936(s), 910(s), 831(s),
757(s).

Análisis elemental de $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3\text{Re}$, Teórico: C, 49.53; H, 3.43; N, 5.04.

Experimental: C, 49.55; H, 3.44; N, 4.96

ANEXO I: ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN.

<i>Figura 1.1.</i> Algunos compuestos orgánicos utilizados como principios de fragancias y saborizantes.....	3
<i>Figura 1.2.</i> Procesos alternativos para la obtención de acetoanisol.....	4
<i>Figura 1.3.</i> Procesos alternativos para la obtención de hidroquinona.....	5
<i>Figura 1.4.</i> Productos de química fina de producción a gran escala.....	6
<i>Figura 1.5.</i> Distribución del uso de catalizadores en procesos industriales.....	10
<i>Figura 1.6.</i> Esquema del proceso catalizado por un ácido de Lewis.....	12
<i>Figura 1.7.</i> Clasificación de las reacciones orgánicas catalizadas por ácidos de Lewis.....	15
<i>Figura 1.8.</i> Esquema de la estructura Keggin del anión $PW_{12}O_{40}^{3-}$	22
<i>Figura 1.9.</i> Esquema de la estructura tipo esmectita de montmorillonita.....	23
<i>Figura 1.10.</i> Esquema de la estructura de la Ti-silicalita (TS-1).....	28
<i>Figura 1.11.</i> Esquema de las posibles disposiciones del Ti en la red en la Ti-silicalita (TS-1).....	29
<i>Figura 1.12.</i> Esquema de las posibles interacciones del Ti de red en Ti-zeolitas con el H_2O_2	32
<i>Figura 1.13.</i> Esquema de la disociación ácida del complejo hidroperoxo cíclico.....	32
<i>Figura 1.14.</i> Estado de transición cíclico en Ti-zeolitas en epoxidación de alquenos.....	33
<i>Figura 1.15.</i> Oxidación de Baeyer-Villiger de cetonas con H_2O_2 sobre Sn-Beta.....	35
<i>Figura 1.16.</i> Distribución de tipos estructurales vs. la densidad de red.....	37
<i>Figura 1.17.</i> Esquema de mesoporos formados en zeolitas desaluminizadas.....	38
<i>Figura 1.18.</i> Esquema general de la preparación de una arcilla pilareada.....	39
<i>Figura 1.19.</i> Material mesoporoso de estructura hexagonal MCM-41.....	41
<i>Figura 1.20.</i> Material mesoporoso de estructura cúbica MCM-48.....	41
<i>Figura 1.21.</i> Esquema general de preparación de un material mesoporoso.....	42
<i>Figura 1.22.</i> Reacción de epoxidación y reordenamiento de α -terpineol sobre Ti-Al-MCM-41.....	45
<i>Figura 1.23.</i> Reacción de epoxidación y reordenamiento de α -pineno sobre Ti-Me-HMS.....	45
<i>Figura 1.24.</i> Esquema general de la preparación de zeolitas deslaminadas.....	49
<i>Figura 1.25.</i> Estructura del material deslaminado ITQ-2.....	50
<i>Figura 1.26.</i> Estructura del material deslaminado ITQ-6.....	50

Capítulo 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

<i>Figura 3.1.</i> La absorción de la radiación por parte de un átomo provoca la emisión de un fotoelectrón.....	92
<i>Figura 3.2.</i> Principales tipos de isotermas de adsorción.....	99
<i>Figura 3.3.</i> Principales tipos de ciclos de histeréresis.....	99
<i>Figura 3.4.</i> Cromatograma típico de compuestos de S en el rango de la gasolina.....	113
<i>Figura 3.5.</i> Cromatograma de compuestos de S en Gasolina Pesada Simulada: A) Antes; B) Después, de realizar la oxidación catalítica.....	113
<i>Figura 3.7.</i> Conversión de olefina en la reacción de epoxidación con H_2O_2 sobre tamices moleculares conteniendo Ti.....	118

Capítulo 4: REACCIONES DE EPOXIDACIÓN.

Figura 4.1. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-Beta(OH) calcinadas con distintos contenidos en Ti.....	131
Figura 4.2. Conversión de olefina en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 hs.....	132
Figura 4.3. Selectividad a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 hs.....	132
Figura 4.4. Rendimiento a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) calcinadas con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 horas.....	132
Figura 4.5. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-Beta(F) calcinadas con distintos contenidos en Ti.....	134
Figura 4.6. Conversión de olefina en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(F) con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 hs.....	135
Figura 4.7. Selectividad a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(F) calcinadas con distintos en Ti a 50 °C durante 7 hs.....	135
Figura 4.8. Rendimiento a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(F) calcinadas con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 horas.....	135
Figura 4.9. Rendimiento a epóxido vs. contenido en Ti (% de TiO ₂) en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre zeolitas Ti-Beta (OH) y (F) calcinadas a 50 °C durante 7 horas.....	136
Figura 4.10. Espectros de IR de adsorción-desorción (a 100 °C) de piridina sobre muestras de Ti-Beta(OH)[7.7] y Si-Beta.....	137
Figura 4.11. Difractogramas de rayos X de muestras de Ti-Beta(OH) calcinadas y sililadas, respectivamente.....	139
Figura 4.12. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-Beta(OH) sililadas con distintos contenidos en Ti.....	139
Figura 4.13. Conversión de olefina en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH)-Sil. con distintos contenidos en Ti a 50 °C por 7 hs.....	140
Figura 4.14. Selectividad a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH)-Sil con distintos contenidos en Ti a 50 °C por 7 hs.....	140
Figura 4.15. Rendimiento a epóxido en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) sililadas con distintos contenidos en Ti a 50 °C durante 7 horas.....	140
Figura 4.16. Rendimiento a epóxido frente a conversión en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) (6.3 y 7.7% de TiO ₂) antes y después de la sililación a 50 °C durante 7 horas.....	141
Figura 4.17. Difractogramas de rayos X de muestras de Ti-Beta(OH)[7.7] calcinada, Ti-Beta-S1A y Ti-Beta-S1.....	143
Figura 4.18. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-Beta(OH)[7.7] calcinada, Ti-Beta-S1A y Ti-Beta-S1.....	143
Figura 4.19. Espectros de ²⁹ Si-MAS RMN de muestras de Ti-Beta(OH) calcinada y Ti-Beta-S1A (sililada).....	144
Figura 4.20. Espectros de IR de muestras de Ti-Beta(OH) calcinada, y Ti-Beta(OH) tratadas con distintos procesos de sililación.....	144
Figura 4.21. Selectividad a epóxido vs. conversión de oxidante en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) sililadas a 50 °C por 7 hs.....	146
Figura 4.22. Conversión de olefina en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso y metanol sobre Ti-Beta(OH) sililadas Ti a 50 °C por 7 horas.....	147
Figura 4.23. Diagrama de Rayos X de Ti-MCM-41 y Ti-MCM-41-Sil.....	152
Figura 4.24. Espectros UV-Visible de Ti-MCM-41 y Ti-MCM-41-Sil.....	152
Figura 4.25. Espectros de ²⁹ Si-MAS-RMN de Ti-MCM-41 y Ti-MCM-41-Sil.....	152

Figura 4.26. Efecto del grado de sililación (nivel de recubrimiento de la superficie) ^a en el rendimiento a epóxido y la eficiencia del TBHP en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP sobre Ti-MCM-41, a 60 °C durante 0.5 horas.....	154
Figura 4.27. Epoxidación de ciclohexeno con TBHP como oxidante. Comparación entre Ti-MCM-41 y Ti-MCM-41-Sililada (Catalizador optimizado).....	154
Figura 4.28. Ciclos de reacción sucesivos en la epoxidación de ciclohexeno sobre Ti-MCM-41-Sil. a 60 °C durante 5 horas.....	155
Figura 4.29. Efecto del Na en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 0.5 horas.....	157
Figura 4.30. Efecto del Na en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 5 horas.....	157
Figura 4.31. Efecto del H ₂ O en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 0.5 horas.....	158
Figura 4.32. Efecto del H ₂ O en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 5 horas.....	158
Figura 4.33. Efecto del glicol en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 0.5 horas.....	159
Figura 4.34. Efecto del glicol en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 5 horas.....	159
Figura 4.35. Diagrama de Rayos X de Ti-MCM-41-Sil. (2, 5 y 10% de TiO ₂).....	161
Figura 4.36. Espectros UV-Visible de Ti-MCM-41-Sil. (2, 5 y 10% de TiO ₂).....	161
Figura 4.37. Actividad catalítica de Ti-MCM-41-Sil. con diferentes contenidos en Ti (2, 5 y 10% de TiO ₂) en la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C durante 5 horas.....	161
Figura 4.38. Efecto del glicol sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C por 0.5 horas.....	162
Figura 4.39. Efecto del glicol sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de ciclohexeno a 60 °C por 5 horas.....	162
Figura 4.40. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de Limoneno con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP como oxidante.....	167
Figura 4.41. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP como oxidante.....	167
Figura 4.42. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a epóxido durante la epoxidación de α -cedreno con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP como oxidante.....	168
Figura 4.43. Efecto del contenido de Ti sobre la conversión en la epoxidación de limoneno sobre Ti-MCM-41 con TBHP a 70 °C durante 0.5 horas.....	173
Figura 4.44. Efecto del contenido de Ti sobre la selectividad al epóxido en la epoxidación de limoneno sobre Ti-MCM-41 con TBHP a 70 °C durante 5 horas.....	173
Figura 4.45. Descomposición de agentes oxidantes durante la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. a 70 °C durante 8 horas.....	177
Figura 4.46. Efecto de la cantidad de oxidante (HPC) sobre la conversión de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. a 70 °C durante 5 hs.....	178
Figura 4.47. Efecto de la cantidad de oxidante (HPC) sobre la selectividad al epóxido con Ti-MCM-41-Sil. a 70 °C durante 5 hs.....	178
Figura 4.48. Efecto de la adición de distintos agentes desactivantes sobre la conversión de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP a 70 °C durante 5 horas.....	181
Figura 4.49. Efecto de la adición de distintos agentes desactivantes sobre la selectividad al 1,2-epoxipinano con Ti-MCM-41-Sil. y TBHP a 70 °C durante 5 horas.....	181
Figura 4.50. Efecto de la adición de agentes deshidratantes durante la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y HPC a 70 °C durante 8 horas.....	182
Figura 4.51. Efecto de la adición de distintas cantidades de MgO [A.A.] en la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y HPC a 70 °C durante 8 horas.....	183
Figura 4.52. Variación de la conversión frente a la cantidad de MgO [A.A.] en la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y HPC a 70 °C durante 5 horas.....	183
Figura 4.53. Efecto de la adición de agentes deshidratantes en presencia de 1,2-diol durante la epoxidación de α -pineno con Ti-MCM-41-Sil. y HPC a 70 °C por 8 hs.....	184
Figura 4.54. Espectros UV-Visible de muestras de Ti-ITQ-2 con distintos contenidos en TiO ₂	187

Figura 4.55. Espectro XANES de Ti-ITQ-2 deshidratada (1% de TiO ₂).....	187
Figura 4.56. Conversión de olefina en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP sobre Ti-ITQ-2 sililadas (0.125 y 1% de TiO ₂) a 60 °C durante 5 horas.....	189
Figura 4.57. Selectividad a epóxido en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP sobre Ti-ITQ-2 sililadas (0.125 y 1% de TiO ₂) a 60 °C durante 5 horas.....	189
Figura 4.58. Difractogramas de rayos X de: (a) el precursor laminar Ti-PREFER, (b) el material expandido Ti-PREITQ-6, (c) la zeolita deslaminada Ti-ITQ-6, y (d) la zeolita Ti-FER.....	194
Figura 4.59. Espectros de UV-Visible (reflectancia difusa) de: (a) Ti-PREFER, (b) Ti-Ferrierita (Ti-FER), (c) Ti-ITQ-6, y (d) Ti-ITQ-6 después de dos ciclos de reacción – calcinación.....	194
Figura 4.60. Espectros de ¹ H-RMN en CDCl ₃ de MTO libre (A), y de los complejos: (piridina)metil(trioxo)renio (B), (4-fenilpiridina)metil(trioxo)renio (C), y (4,4'-difenil-2,2'-bipiridina)metil(trioxo)renio.....	205
Figura 4.61. Espectro de ¹ H-RMN del complejo 2,3,5-tricloropiridina-MTO en CDCl ₃ a temperatura ambiente.....	209
Figura 4.62. Espectro de ¹ H-RMN del complejo R-(+)-feniletilamina-MTO en CDCl ₃ a -40 °C.....	213

Capítulo 5: REACCIONES DE OXIDACIÓN DE SULFUROS.

Figura 5.1. Efecto del disolvente en la oxidación selectiva de benzotiofeno con H ₂ O ₂ y TBHP sobre el catalizador Ti-Beta (2% de TiO ₂) a 80 °C durante 5 horas.....	234
Figura 5.2. Efecto de la estructura del compuesto de S en la reacción de oxidación con el sistema catalítico Ti-Beta (2% de TiO ₂) / TBHP / n-heptano a 80 °C durante 6 horas.....	237
Figura 5.3. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP y el catalizador Ti-Beta (2% de TiO ₂) a 80 °C durante 7 horas.....	239
Figura 5.4. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP sobre zeolita Ti-Beta (2 y 7.5% de TiO ₂) a 80 °C durante 7 horas.....	240
Figura 5.5. Comparación de tipos de oxidantes en la oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) sobre zeolita Ti-Beta (2, 5 y 7.5% de TiO ₂) a 80 °C durante 7 horas.....	241
Figura 5.6. Espectros UV-Visible de zeolitas Ti-Beta con distintos contenidos en Ti, (A) Ti-Beta del 2, 5, 7.5 y 9.5% de TiO ₂ , (B) Si-Beta impregnada con 3.5% de TiO ₂	242
Figura 5.7. Espectros de Raman de zeolitas Ti-Beta con distintos contenidos en peso de TiO ₂	242
Figura 5.8. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP sobre zeolita Ti-Beta (2, 5, 7.5, 9.5, 12.5% de TiO ₂) a 80 °C durante 7 horas.....	243
Figura 5.9. Efecto de la Sililación en la oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP sobre zeolita Ti-Beta (7.5% de TiO ₂) a 80 °C durante 7 horas.....	245
Figura 5.10. Efecto de la Sililación sobre la capacidad de adsorción de catalizadores Ti-Beta (7.5% de TiO ₂) en la oxidación de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP a 80 °C durante 7 horas.....	246
Figura 5.11. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [B] (S Inicial = 220 ppm, 12% de olefinas) con TBHP sobre zeolita Ti-Beta (7.5% de TiO ₂) a 80 °C durante 7 horas.....	247
Figura 5.12. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H ₂ O ₂ sobre zeolita Ti-Beta (2 y 7.5% de TiO ₂) a 80 °C durante 7 horas.....	248
Figura 5.13. Oxidación de Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H ₂ O ₂ , co-disolvente y zeolita Ti-Beta a 80 °C por 7 hs.....	249
Figura 5.14. Oxidación de Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H ₂ O ₂ , co-disolvente y zeolita Ti-Beta a 80 °C por 7 hs.....	249
Figura 5.15. Efecto del co-disolvente en la oxidación de Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H ₂ O ₂ sobre Ti-Beta (2% de TiO ₂) a 80 °C por 7 hs.....	249

Figura 5.16. Efecto del co-disolvente en la oxidación de Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con H ₂ O ₂ sobre Ti-Beta (7.5% de TiO ₂) a 80 °C por 7 hs.....	249
Figura 5.17. Efecto de la estructura del compuesto de S en la reacción de oxidación con el sistema catalítico Ti-MCM-41-Sil. (2% de TiO ₂) / TBHP / n-heptano a 80 °C durante 6 horas.....	251
Figura 5.18. Efecto de la Sililación en catalizadores del tipo Ti-MCM-41 en la oxidación de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [A] (S Inicial = 220 ppm) con TBHP a 80 °C durante 7 horas.....	253
Figura 5.19. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Simulada [C] (S Inicial = 280 ppm) con TBHP sobre el material Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 horas.....	254
Figura 5.20. Oxidación de compuestos de S presentes en Diesel Simulado [A] (S Inicial = 280 ppm) con TBHP y Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 hs.....	255
Figura 5.21 Oxidación de compuestos de S presentes en Diesel Simulado [A] (S Inicial = 280 ppm) con TBHP y Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 hs.....	255
Figura 5.22. Oxidación selectiva de 2,5-dimetil-tiofeno disuelto en n-heptano / tolueno (80 / 20) (S Inicial = 100 ppm) con TBHP o H ₂ O ₂ sobre tamices moleculares conteniendo Ti, a 80 °C durante 7 horas.....	257
Figura 5.23. Oxidación selectiva de 4-Me-DBT y 4,6-Di-Me-DBT disueltos en n-heptano / tolueno (80 / 20) (S Inicial = 600 ppm) con TBHP o H ₂ O ₂ sobre tamices moleculares conteniendo Ti, a 80 °C durante 7 horas.....	258
Figura 5.24. Oxidación selectiva de compuestos de S presentes en Gasolina Real [HCN] (S Inicial = 1380 ppm) con TBHP o H ₂ O ₂ sobre el material Ti-MCM-41-Sil. y Ti-Beta a 80 °C durante 7 horas.....	259
Figura 5.25. Oxidación de compuestos de S presentes en Diesel Real [LCO] (S Inicial = 7400 ppm) con TBHP y Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 hs.....	260
Figura 5.26. Oxidación de compuestos de S presentes en Diesel Real [LCO-pretratado] (S Inicial = 330 ppm) con TBHP y Ti-MCM-41-Sil. a 80 °C durante 7 hs.....	260

Capítulo 6: REACCIONES DE MPV-O.

Figura 6.1. Difractogramas de rayos X de Sn-Beta sintetizada y calcinada, a) con 1% SnO ₂ ; b) con 2% SnO ₂	271
Figura 6.2. Difractogramas de rayos X de muestras calcinadas de: a) Al-Beta (Si/Al = 15), b) Al-Beta (Si/Al = 50), c) Ti-Beta, d) V-Beta, y e) B-Beta.....	271
Figura 6.3. Espectro de ¹¹⁹ Sn MAS NMR de Sn-Beta (2% SnO ₂) deshidratada.....	272
Figura 6.4. Espectros de UV-Visible de: a) Ti-Beta calcinada, y b) V-Beta calcinada.....	272
Figura 6.5. Espectros de infrarrojo de adsorción de piridina (a 25 °C) y desorción a 150 °C sobre: (a) Al-Beta (Si/Al = 15), (b) Al-Beta (Si/Al = 50), (c) Sn-Beta, (d) Ti-Beta, (e) V-Beta, y (f) B-Beta.....	273
Figura 6.6. Reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol sobre diferentes estructuras zeolíticas a 100 °C durante 1 hora.....	275
Figura 6.7. Reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol sobre diferentes catalizadores del tipo Me-Beta a 100 °C durante 1 hora.....	275
Figura 6.8. Espectros de infrarrojo de adsorción de ciclohexanona (a 25 °C) y desorción a 50, 100 y 200 °C sobre Si-Beta (a), Sn-Beta (b), Ti-Beta (c), Al-Beta (d), y V-Beta (e).....	279
Figura 6.9. Conversión a ciclohexanol vs. [Alcohol], y [Cetona], en la reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Sn-Beta a 100 °C durante 6 horas.....	282
Figura 6.10. Rendimiento a alcohol en la reacción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol con distintas relaciones alcohol / cetona (a 100 °C durante 8 horas).....	283
Figura 6.11. Efecto de la cantidad de catalizador sobre la conversión en la reacción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Sn-Beta a 100 °C durante 6 horas.....	284
Figura 6.12. Efecto de la cantidad de catalizador sobre la selectividad y TON en la reacción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Sn-Beta a 100 °C.....	284

Figura 6.13. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento a ciclohexanol para la reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Sn-Beta (relación alcohol / cetona = 60 / 1, 75 mg de catalizador, durante 6 horas).....	285
Figura 6.14. Actividad catalítica de zeolitas Beta con diferente contenido en Sn (TOF vs. % en peso de SnO ₂) en la reacción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol a 100 °C durante 6 horas.....	286
Figura 6.15. Efecto de la cantidad de Al sobre el rendimiento a ciclohexanol en la reducción de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Al-Beta a 100 °C.....	287
Figura 6.16. Efecto de la cantidad de Ti sobre el rendimiento a ciclohexanol en la reducción de ciclohexanona con 2-butanol y zeolita Ti-Beta a 100 °C.....	287
Figura 6.17. Reducción de MPV de ciclohexanona sobre zeolita Sn-Beta con diferentes alcoholes secundarios a 100 °C durante 6 horas (2-propanol a 85 °C).....	288
Figura 6.18. Espectros de IR de adsorción de aminas aromáticas (a 25 °C) y desorción a 150 °C sobre zeolita Sn-Beta: a) 2,6-dimetil-piridina, b) 2-etil-piridina, c) piridina.....	294
Figura 6.19. Espectros de IR de adsorción de alquil-ciclohexanonas (a 25 °C) y desorción a 50, 100 y 200 °C sobre zeolita Sn-Beta: a) ciclohexanona, b) 2-metil-ciclohexanona, c) 2,6-dimetil-ciclohexanona.....	295
Figura 6.20. Conversión (A), y log r ₀ (B) vs. el parámetro σ^+ de Hammet para la reducción de MPV de acetofenonas con distintos sustituyentes con 2-butanol a 100 °C.....	299
Figura 6.21. Reducción enantioselectiva de MPV de fenil-acetona a (S)-1-fenil-2-propanol sobre zeolita Sn-Beta con (S)-2-butanol como reductor a 100 °C.....	301
Figura 6.22. Pérdida porcentual del TON de zeolitas Me-Beta en la reducción de MPV de ciclohexanona frente a la adición de agua en el medio a 100 °C por 1 hora.....	305
Figura 6.23. Distribución de productos en la oxidación de Oppenauer del Hidroxi-metil-guaiacol con formaldehído acuoso sobre Sn-Beta.....	311

ANEXO II: ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN.

Tabla 1.1. El Factor E en las diversas industrias químicas.....	2
Tabla 1.2. Productos de química fina vs. productos a gran escala.....	6
Tabla 1.3. Principales características de la industria de la química fina.....	6
Tabla 1.4. Tipos de oxidante.....	9
Tabla 1.5. Clasificación de algunos ácidos de Lewis seleccionados de acuerdo al concepto dureza-blandura en solución acuosa.....	13
Tabla 1.6. Propiedades texturales: Área superficial medida a través de isotermas de N ₂ (método B.E.T.).....	51
Tabla 1.7. Medidas por espectroscopía de IR de adsorción / desorción de 2,6-di- <i>t</i> -butil-piridina (DTBPy).....	51

Capítulo 3: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Tabla 3.1. Frecuencias de vibración (cm ⁻¹) de la piridina líquida (Py) y coordinada a los centros Brønsted (HPy ⁺) y Lewis (Py:L).....	86
Tabla 3.2. Condiciones de reacción utilizadas para las reacciones de epoxidación de diferentes tipos de sustratos con H ₂ O ₂ como oxidante.....	102
Tabla 3.3. Condiciones de reacción utilizadas para las reacciones de epoxidación de diferentes tipos de sustratos con hidroperóxidos orgánicos como oxidantes.....	103
Tabla 3.4. Composición de Gasolina Simulada [A].....	105
Tabla 3.5. Composición de Gasolina Simulada [B].....	105
Tabla 3.6. Composición de Gasolina Pesada Simulada [C].....	105
Tabla 3.7. Composición de Diesel Simulado [A].....	106
Tabla 3.8. Composición de Diesel Simulado [B].....	106
Tabla 3.9. Programas de temperaturas empleados en las diferentes reacciones de oxidación según el tipo de sustrato.....	109
Tabla 3.10. Programas de temperaturas empleados para las alimentaciones en el rango de gasolina y diesel utilizadas en las reacciones de sulfoxidación.....	112

Capítulo 4: REACCIONES DE EPOXIDACIÓN.

Tabla 4.1. Epoxidación de olefinas con H ₂ O ₂ acuoso (35% P/P) y metanol como disolvente sobre Ti-zeolitas, a 50 °C durante 3.5 horas.....	129
Tabla 4.2. Contenidos de Ti (como % en peso de TiO ₂) de muestras de Ti-Beta(OH) y Ti-Beta(F) utilizadas en este estudio.....	130
Tabla 4.3. Composición química de las muestras de Ti-Beta(OH) sililadas utilizadas en este estudio...	138
Tabla 4.4. Composición química de los catalizadores Ti-Beta(OH) sililados.....	142
Tabla 4.5. Epoxidación de 1-hexeno y terpinoleno con H ₂ O ₂ y acetonitrilo como disolvente sobre catalizadores Ti-Beta y Ti-MCM-41.....	149

Tabla 4.6. Propiedades físicas y texturales de materiales mesoporosos Ti-MCM-41.....	151
Tabla 4.7. Epoxidación selectiva de terpenos sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO ₂) con TBHP como oxidante.....	164
Tabla 4.8. Epoxidación selectiva de limoneno sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO ₂) con TBHP como oxidante a 70 °C durante 0.5 horas.....	170
Tabla 4.9. Epoxidación selectiva de limoneno sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO ₂) con TBHP como oxidante a 70 °C durante 5 horas.....	170
Tabla 4.10. Epoxidación selectiva de limoneno sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO ₂) con HPC como oxidante a 70 °C durante 0.5 horas.....	171
Tabla 4.11. Epoxidación selectiva de limoneno sobre Ti-MCM-41 (2% de TiO ₂) con HPC como oxidante a 70 °C durante 5 horas.....	171
Tabla 4.12. Epoxidación selectiva de α -pineno con distintas cantidades de Ti-MCM-41-Sil. (2% de TiO ₂) con HPC como oxidante a 70 °C durante 5 horas.....	176
Tabla 4.13. Epoxidación selectiva de α -pineno sobre Ti-MCM-41-Sil. (2% de TiO ₂) con diferentes hidroperóxidos orgánicos como oxidantes a 70 °C durante 5 horas.....	177
Tabla 4.14. Epoxidación selectiva de α -pineno sobre Ti-MCM-41-Sil. (2% de TiO ₂) con HPC o TBHP como oxidantes frente a distintas cantidades de agua a 70 °C por 5 hs.....	179
Tabla 4.15. Epoxidación selectiva de ciclohexeno sobre Ti-ITQ-2 con distintos contenidos en Ti y con TBHP como oxidante a 60 °C durante 2 horas.....	188
Tabla 4.16. Epoxidación selectiva de terpinoleno sobre Ti-ITQ-2 con TBHP (Seco) como oxidante a 70 °C durante 8 horas.....	190
Tabla 4.17. Composición química y área superficial (B.E.T.) del material Ti-ITQ-6 y la zeolita Ti-Ferrierita (Ti-FER).....	195
Tabla 4.18. Comparación de la actividad catalítica de Ti-ITQ-6, Ti-Ferrierita y Ti-Beta(OH) en la epoxidación selectiva de 1-hexeno con H ₂ O ₂ acuoso como oxidante.....	196
Tabla 4.19. Actividad catalítica de Ti-ITQ-6, Ti-Ferrierita y Ti-Beta(OH) en la epoxidación selectiva de 2-norborneno con H ₂ O ₂ acuoso como oxidante.....	198
Tabla 4.20. Reacciones de epoxidación selectiva de diferentes olefinas sobre Ti-ITQ-6 con H ₂ O ₂ acuoso como oxidante.....	199
Tabla 4.21. Reacciones de epoxidación selectiva de diferentes terpenos sobre Ti-ITQ-6 con H ₂ O ₂ acuoso como oxidante.....	200
Tabla 4.22. Epoxidación de 1-hexeno catalizada por aductos de MTO-amina con H ₂ O ₂ como oxidante.....	207
Tabla 4.23. Epoxidación de 1-hexeno catalizada por MTO / piridina (1:1) en diferentes disolventes a 25 °C.....	210
Tabla 4.24. Epoxidación asimétrica de alquenos catalizada por complejos MTO-amina quirales (aductos preparados "in situ") y H ₂ O ₂ como agente oxidante.....	212
Tabla 4.25. Epoxidación de 1-hexeno catalizada por aductos de amina-MTO soportados sobre distintos materiales silíceos inorgánicos y con H ₂ O ₂ como oxidante.....	217

Capítulo 5: REACCIONES DE OXIDACIÓN DE SULFUROS.

Tabla 5.1. Reactividad de distintos compuestos de S en la reacción de oxidación con el sistema catalítico Ti-Beta (2% de TiO ₂) / TBHP / n-heptano.....	237
--	-----

Capítulo 6: REACCIONES DE MPV-O.

Tabla 6.1. Propiedades físicas y texturales de catalizadores del tipo zeolita Beta utilizados.....	270
---	-----

Tabla 6.2. Reducción selectiva de ciclohexanona con 2-propanol sobre Sn-Beta y otros materiales (reacción de MPV) a 85 °C durante 1 hora.....	276
Tabla 6.3. Reducción selectiva de ciclohexanona con 2-butanol sobre Sn-Beta y otros materiales (reacción de MPV) a 100 °C durante 1 hora.....	277
Tabla 6.4. Reducción de MPV de ciclohexanona sobre zeolita Sn-Beta a 100 °C durante 1 hora. Diferencias entre catalizadores frescos y re-utilizados.....	278
Tabla 6.5. Reducción selectiva de ciclohexanona con 2-butanol sobre Sn- y Al-Beta con distintas relaciones alcohol / cetona (reacción de MPV) a 100 °C durante 1 h.....	283
Tabla 6.6: Reducción de MPV de ciclohexanona con <i>sec</i> -alcoholes seleccionados sobre Sn-Beta, Sn-MCM-41 y Al(<i>iso</i> -propóxido) ₃ a 100 °C durante 6 hs.....	289
Tabla 6.7. Reducción selectiva de alquil-ciclohexanonas sobre Sn-Beta (2% SnO ₂) con alcoholes secundarios a 100 °C durante 6 horas (reacción de MPV).....	292
Tabla 6.8. Reducción selectiva de diferentes cetonas sobre Sn-Beta (2% SnO ₂) con 2-butanol a 100 °C durante 6 horas (reacción de MPV).....	296
Tabla 6.9. Reducción selectiva de acetofenonas sobre Sn-Beta (2% SnO ₂) con 2-butanol a 100 °C (reacción de MPV).....	298
Tabla 6.10. Oxidación de Oppenauer de <i>cis</i> - y <i>trans</i> -4-alquil-ciclohexanoles (mezclas 1 : 1) sobre Sn-Beta (2% SnO ₂) con 2-butanona como oxidante a 80 °C durante 6 horas.....	300
Tabla 6.11. Reducción selectiva de <i>t</i> -2-hexenal, canfolenal y bacdanal sobre Sn-Beta ^a (2% SnO ₂) con diferentes alcoholes a 100 °C durante 6 horas, relación alcohol/aldehído = 80/1 en mmol. (Reacción de MPV).....	302
Tabla 6.12. Reducción selectiva de canfolenal sobre Sn-Beta (2% SnO ₂) con 2-butanol a 100 °C durante 6 horas con diferentes relaciones alcohol/aldehído (Reacción de MPV).....	303
Tabla 6.13. Desactivación de catalizadores Me-Beta por adición de agua en la reducción de MPV de ciclohexanona con 2-butanol a 100 °C durante 1 hora.....	305
Tabla 6.14. Oxidación selectiva de Hidroxi-metil Guaiacol sobre Sn-Beta con diferentes fuentes de formaldehído como oxidante (Reacción de Oppenauer).....	309
Tabla 6.15. Oxidación selectiva de Hidroxi-metil Guaiacol sobre zeolitas del tipo Me-Beta con formaldehído acuoso a 100 °C durante 6 horas, relación formaldehído / alcohol = 60/1 (mmol.) (Reacción de Oppenauer).....	310
Tabla 6.16. Oxidación selectiva de Hidroxi-metil Guaiacol sobre Sn- y Al-Betas con formaldehído acuoso a 100 °C durante 6 horas (Reacción de Oppenauer).....	313

ANEXO III: ÍNDICE DE ESQUEMAS

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN.

<i>Esquema 1.1.</i> Mecanismos de acción de los procesos de transferencia de oxígeno.....	16
---	----

Capítulo 4: REACCIONES DE EPOXIDACIÓN.

<i>Esquema 4.1.</i> Procesos industriales alternativos para la obtención de óxido de propileno.....	122
<i>Esquema 4.2.</i> Diferentes productos obtenidos a partir del epóxido del α -pineno.....	124
<i>Esquema 4.3.</i> Mecanismos de reacción propuestos para la epoxidación de olefinas con TS-1 y H ₂ O ₂ ...	126
<i>Esquema 4.4.</i> Estabilidad relativa de distintos óxidos de olefinas.....	127
<i>Esquema 4.5.</i> Apertura del anillo oxirano por ataque de un grupo nucleófilo.....	128
<i>Esquema 4.6.</i> Epoxidación de olefinas catalizada por materiales conteniendo Ti: a) 1-hexeno, b) terpinoleno.....	149
<i>Esquema 4.7.</i> Epoxidación de ciclohexeno con Ti-MCM-41 y TBHP.....	153
<i>Esquema 4.8.</i> Sustratos terpénicos seleccionados para su epoxidación selectiva.....	164
<i>Esquema 4.9.</i> Principales productos de reacción en la epoxidación de terpenos con Ti-MCM-41 y TBHP.....	165
<i>Esquema 4.10.</i> Principales productos de reacción en la epoxidación de limoneno con Ti-MCM-41 e hidroperóxidos orgánicos.....	172
<i>Esquema 4.11.</i> Obtención del aldehído canfolénico a partir del α -pineno y pasos posteriores para la síntesis de compuestos con aroma a sándalo.....	174
<i>Esquema 4.12.</i> Anclaje de especies de titanoceno sobre la superficie del material deslaminado ITQ-2..	186
<i>Esquema 4.13.</i> Principales productos de reacción en la epoxidación de terpinoleno con titanio-silicatos mesoporosos e hidroperóxidos orgánicos.....	191
<i>Esquema 4.14.</i> Proceso de obtención del material Ti-ITQ-6 mediante deslaminación del precursor laminar Ti-PREFER.....	193
<i>Esquema 4.15.</i> Estructuras del MTO-Re(VII) con aminas mono- o bi-dentadas.....	203
<i>Esquema 4.16.</i> Diferentes ligandos utilizados para la formación de complejos con el MTO.....	204
<i>Esquema 4.17.</i> Disociación del complejo MTO-Re(VII):amina.....	206
<i>Esquema 4.18.</i> Coordinación del complejo MTO-Re(VII):amina.....	209
<i>Esquema 4.19.</i> Preparación de los complejos amina:MTO encapsulados en las zeolita Y y MCM-22, y (A) acople del aducto amina:MTO en el material deslaminado ITQ-2 (Alternativa I).....	215
<i>Esquema 4.20.</i> Anclaje de los complejos amina:MTO sobre sílice amorfa y el material deslaminado ITQ-2 (Alternativa II).....	215

Capítulo 5: REACCIONES DE OXIDACIÓN DE SULFUROS.

<i>Esquema 5.1.</i> Tiofeno (T), benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), y sus respectivos derivados alquilados.....	229
<i>Esquema 5.2.</i> Oxidación de compuestos de sulfuros a sus correspondientes derivados oxigenados (sulfóxidos y sulfonas).....	230
<i>Esquema 5.3.</i> Oxidación del tiofeno y formación de productos diméricos en presencia de catalizador ácido de Lewis.....	236

Capítulo 6: REACCIONES DE MPV-O.

<i>Esquema 6.1.</i> Algunos alcoholes terpénicos utilizados en la composición de aromas y fragancias.....	267
<i>Esquema 6.2.</i> Mecanismo de reacción propuesto para los procesos de MPV-O.....	268
<i>Esquema 6.3.</i> Reducción de alquil-ciclohexanonas a sus <i>cis</i> - y <i>trans</i> -isómeros alcohólicos.....	292
<i>Esquema 6.4.</i> Estabilización de un sitio reactivo catiónico por un sustituyente directamente unido.....	298
<i>Esquema 6.5.</i> Aldehídos de interés industrial seleccionados.....	302
<i>Esquema 6.6.</i> Obtención de la Vainillina en dos pasos.....	307
<i>Esquema 6.7.</i> Etapa de oxidación del hidroximetil guaiacol (4-hidroxi-3-metoxibencilalcohol) para la obtención final de la Vainillina.....	308
<i>Esquema 6.8.</i> Esquema reactivo propuesto para la oxidación del Hidroximetil guaiacol (4-hidroxi-3-metoxibencilalcohol) con formaldehído en medio acuoso catalizado por Sn-Beta.....	312