

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA

(C.S.I.C. – U.P.V.)



*Oxidación selectiva de hidrocarburos sobre tamices
moleculares de poro grande conteniendo titanio*

TESIS DOCTORAL

presentada por:

Patricia Esteve Ciudad

dirigida por:

Prof. Avelino Corma Canós

Dr. Agustín Martínez Feliu

Valencia, 1998

Oxidación selectiva de hidrocarburos sobre tamices
moleculares de poro grande conteniendo titanio

MEMORIA

que para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

presenta

Patricia Esteve Ciudad

Directores:

Dr. D. Avelino Corma Canós
Profesor de investigación
del CSIC

Dr. D. Agustín Martínez Feliu
Titulado Superior Especializado
del CSIC

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (C.S.I.C. - U.P.V.)

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
Departamento de Química
1998

A Juan...

porque se lo merece.

Gracias,

... al Dr. Jaime Primo por ponerme en contacto con el Instituto de Tecnología Química y por rellenar mis lagunas en el campo de la Química Orgánica.

... a mis directores de Tesis. Al Dr. Avelino Corma por su capacidad de enseñar y porque su entusiasmo y voluntad de trabajo son, aunque a veces no lo parezca, contagiosos. Y al Dr. Agustín Martínez por su accesibilidad y por su ayuda, sobre todo en la redacción de esta memoria.

... al Dr. Miguel Ángel Camblor por su interés y por su continuada ayuda y aportación de ideas para el desarrollo de mi trabajo.

... al Dr. Hermenegildo García porque sin su ayuda en la interpretación de los espectros de masas, muchos de mis productos de reacción aún permanecerían bajo la denominación de “otros”.

... al propio Instituto por la beca, financiada por el mismo centro, que disfruté durante mi primer año aquí.

... a la Generalidad Valenciana por la no siempre constante beca predoctoral que me concedió y renovó durante estos últimos cuatro años.

... a todas y todos mis compañeros de planta por su, valga la redundancia, compañerismo a lo largo de este tiempo. Y muy particularmente, a Rut, Sophie e Isabel por concederme un pellizco de su amistad y saber comprender (y aguantar) mis esporádicas búsquedas de conversación. Y a M^aÁngeles y a M^aJosé, aunque sean de la 2^a planta.

... a las “chicas de Ecología” por cederme, entre tubo y tubo, su balanza.

... a Susana, Maite y José Luis porque sin su trabajo en los laboratorios de síntesis difícilmente hubiera podido disponer de los catalizadores necesarios.

... a todo aquél que de un modo u otro se ha interesado, aportado y facilitado el desarrollo de mi labor diaria.

... a mi familia. A mis padres por su cariño y por anteponer la educación de sus hijos a muchas cosas. A mi hermano, porque sé que a pesar de todo está orgulloso de mí. A mi tía... ¡aquí tiene el libro!. Y a todos los demás.

... y de forma muy especial, a Juan. No hay palabras en este mundo para expresar lo que siento por él y todo lo que significa para mí.

Gracias, repito...

Gracias a todos.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. LA CATÁLISIS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA.....	1
1.1.1. <i>Características de la industria de la química fina</i>	3
1.1.2. <i>Reactivos tóxicos y disolventes</i>	3
1.1.3. <i>Procesos de oxidación catalítica</i>	4
1.1.4. <i>Elección del tipo de oxidante</i>	5
1.1.5. <i>Catalizadores sólidos para oxidaciones en fase líquida</i>	6
1.2. TAMICES MOLECULARES CON CARÁCTER REDOX.....	8
1.2.1. <i>Zeolitas de poro medio con Ti: la zeolita Ti-Silicalita</i>	9
1.2.2. <i>Zeolitas de poro grande con Ti: la zeolita Ti-β</i>	11
1.2.3. <i>Materiales mesoporosos con Ti: el material Ti-MCM-41</i>	12
1.3. ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LOS CENTROS DE TITANIO.....	14
1.3.1. <i>Estructura del Ti incorporado en red</i>	14
1.3.2. <i>Geometría de los centros de Ti</i>	16
1.3.3. <i>Hidrólisis parcial de los enlaces Si-O-Ti</i>	17
1.3.4. <i>Reactividad del Ti incorporado en red</i>	18
1.3.5. <i>Interacción de los centros de Ti con H₂O₂</i>	19
1.4. MECANISMOS DE REACCIÓN.....	21
1.4.1. <i>Epoxidación de olefinas</i>	21
1.4.2. <i>Oxidación de alcoholes</i>	23
1.4.3. <i>Oxidación de alcanos</i>	24

2. OBJETIVOS.....	27
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	29
3.1. REACTIVOS UTILIZADOS	29
3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	29
3.2.1. Síntesis de la zeolita Ti- β	29
3.2.2. Síntesis del material mesoporoso Ti-MCM-41	31
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	31
3.3.1. Difracción de rayos X.....	31
3.3.2. Espectroscopia infrarroja.....	32
3.3.3. Espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-Visible	34
3.3.4. Espectroscopia de absorción de rayos X.....	35
3.3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	37
3.3.6. Análisis químico.....	38
3.4. REACCIONES DE OXIDACIÓN.....	39
3.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS.....	40
3.5.1. Análisis de los productos de reacción.....	40
3.5.2. Determinación de la cantidad de hidroperóxido	41
3.6. CÁLCULOS.....	42
4. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA ZEOLITA Ti-β	47
4.1. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS.....	47
4.1.1. La zeolita Ti- β como catalizador de epoxidación: comparación con la TS-1	47
4.1.2. Nuevos métodos de síntesis de la zeolita Ti- β : implicaciones sobre la actividad y selectividad.....	54
4.1.2. Apertura del epóxido: naturaleza de las especies ácidas presentes en zeolitas con Ti y sin Al.....	58
4.1.3. Influencia de la composición química del catalizador	67
4.1.3.1. Contenido en Al	67

4.1.3.2. Contenido en Ti	71
4.1.3.2.1. Influencia del contenido en Ti sobre la selectividad de la zeolita Ti- β	77
4.1.4. Estudio de los parámetros de la reacción química	80
4.1.4.1. Estructura de la olefina	80
4.1.4.2. Tipo de oxidante	85
4.1.4.3. Naturaleza del disolvente	88
4.1.4.3.1. Disolventes próticos	90
4.1.4.3.2. Disolventes apróticos	92
4.1.4.3.3. Comparación entre disolventes próticos y apróticos	96
4.1.4.4. Cinética de la reacción de epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ sobre Ti- β	98
4.1.4.4.1. Concentración de catalizador	99
4.1.4.4.2. Concentración de olefina	99
4.1.4.4.3. Concentración de H ₂ O ₂	101
4.1.4.4.4. Concentración de agua	102
4.1.4.5. Influencia de la temperatura de reacción	104
4.2. OXIDACIÓN DE ALCOHOLES	106
4.2.1. La zeolita Ti- β como catalizador de oxidación de alcoholes	106
4.2.1.1. Influencia de la composición química del catalizador	107
4.2.1.1.1. Contenido en Al	107
4.2.1.1.2. Contenido en Ti	109
4.2.2. Estudio de los parámetros de la reacción química	112
4.2.2.1. Estructura del alcohol	112
4.2.2.2. Naturaleza del disolvente	116
4.2.2.2.1. Disolventes próticos	117
4.2.2.2.2. Disolventes apróticos	119
4.2.2.3. Cinética de la oxidación de ciclohexanol con H ₂ O ₂ sobre Ti- β	121
4.2.2.3.1. Concentración de catalizador	122
4.2.2.3.2. Concentración de alcohol	123
4.2.2.3.3. Concentración de H ₂ O ₂	125
4.2.2.3.4. Concentración de agua	126
4.2.2.4. Influencia de la temperatura de reacción	128
4.2.3. Quimioselectividad de la zeolita Ti- β : oxidación de alcoholes alílicos	129

4.3. OXIDACIÓN DE ALCANOS	134
4.3.1. <i>La zeolita Ti-β como catalizador de oxidación de alcanos</i>	134
4.3.2. <i>Propiedades hidrófilas/hidrófobas del catalizador</i>	137
4.3.3. <i>Influencia de la composición química del catalizador</i>	139
4.3.3.1. Contenido en Ti	139
4.3.4. <i>Naturaleza del disolvente</i>	142
4.3.4.1. Disolventes próticos.....	142
4.3.4.2. Disolventes apróticos	144
5. ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL MATERIAL MESOPOROSO Ti-MCM-41	147
5.1. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS SOBRE Ti-MCM-41	147
5.1.1. <i>Descomposición de H₂O₂: influencia de las propiedades hidrófilas/hidrófobas del catalizador</i>	151
5.1.2. <i>Reacciones con hidroperóxido de terc-butilo</i>	152
6. REACCIONES DE INTERÉS INDUSTRIAL.....	157
6.1. EPOXIDACIÓN DE ÁCIDOS Y ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS	157
6.1.1. <i>Reacciones con H₂O₂</i>	159
6.1.1.1. Influencia del contenido en Ti de la zeolita Ti-β sin Al	161
6.1.1.2. Importancia del carácter hidrófilo/hidrófobo de la zeolita Ti-β en la epoxidación de ácidos y ésteres de ácidos grasos	162
6.1.1.3. Estudio de las condiciones de reacción.....	164
6.1.2. <i>Reacciones con TBHP como agente oxidante</i>	165
6.1.2.1. Influencia del método de síntesis del material Ti-MCM-41	166
6.1.2.2. Influencia del contenido en Ti sobre la actividad del material Ti-MCM-41	168
6.1.2.3. Influencia del diámetro de poro del material mesoporoso Ti-MCM-41	170
6.2. EPOXIDACIÓN DE TERPENOS	172

7. CONCLUSIONES	179
Apéndice	183
Índice de tablas	187
Índice de figuras	191
Referencias	201

1. INTRODUCCIÓN

1.1. LA CATÁLISIS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA

Uno de los principales retos actuales de la industria química es la búsqueda de tecnologías alternativas más seguras y menos contaminantes. Los procesos químicos deben optimizar tanto en lo que respecta al consumo de energía como al de materias primas, además de minimizar la generación de subproductos.

En la fabricación de productos a gran escala (*bulk chemicals*), los procesos ecológicamente inaceptables se han ido sustituyendo por otros procesos catalíticos que minimizan la formación de subproductos. Dentro de éstos, los procesos de oxidación catalítica tanto en fase gas como en fase líquida, representan una parte importante en lo que se refiere a la conversión de hidrocarburos (alcanos, olefinas, aromáticos,...) en productos químicos industriales^{1,2} (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Productos obtenidos por oxidación catalítica.

Producto	Material de partida	Oxidante	Proceso ^a	Catalizador
Ácido tereftálico	<i>p</i> -xileno	O ₂	L	Co(OAc) ₂ /NaBr
Óxido de etileno	Etileno	O ₂	G	Ag/Al ₂ O ₃
Acetaldehido	Etileno	O ₂	L	PdCl ₂ /CuCl ₂
Ácido acético	Etileno/ <i>n</i> -butano	O ₂	L	Co(OAc) ₂
Óxido de propileno	Propileno	RO ₂ H	L	Ti ^{IV} /SiO ₂ o Mo ^{VI}
Acrilonitrilo	Propileno	O ₂ /NH ₃	G	Bi ₂ MoO ₆
Ácido benzoico	Tolueno	O ₂	L	Co ^{II}
Ácido adípico	Benceno	O ₂	L	Co ^{II}
Anhídrido ftálico	<i>o</i> -Xileno	O ₂	G	V ₂ O ₅ /TiO ₂
Anhídrido maléico	<i>n</i> -Butano	O ₂	G	V ₂ O ₅ /P ₂ O ₅

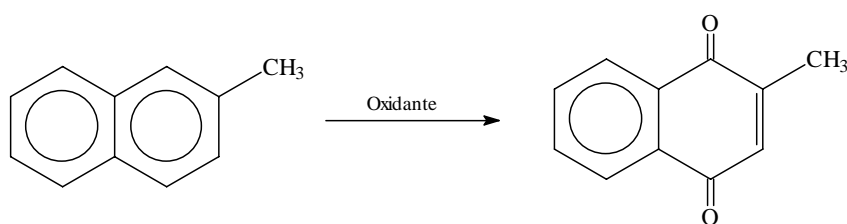
^a L = fase líquida. G = fase gas.

En la industria de la química fina (*fine chemicals*), por el contrario, muchos procesos de oxidación todavía utilizan metales de transición en cantidades estequiométricas (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$, etc.), y esto hace que la cantidad de subproductos generados sea relativamente importante tal y como puede observarse en la Tabla 1.2 donde se indica el volumen de residuos generados a partir de un kg de producto formado (factor E) para diversos tipos de industrias.

Tabla 1.2. El factor E en las diversas industrias químicas.

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

En la práctica, el factor E se incrementa considerablemente debido a que los rendimientos químicos de las diferentes etapas de síntesis son inferiores al 100% y, principalmente, al uso de un exceso de reactivos y a la necesidad de etapas de neutralización para el aislamiento del producto final.



Proceso	Oxidante	Rendimiento
Estequiométrico	CrO_3	50 – 60%
Catalítico	H_2O_2	55 – 60%

Figura 1.1. Proceso de obtención de la vitamina K_3 .

Por todo ello, resulta evidente que muchos de los procesos en química fina (sulfonaciones, nitraciones, acilaciones, alquilaciones y oxidaciones) deben ser sustituidos por

métodos catalíticos alternativos que no generen efluentes acuosos con gran cantidad de sales inorgánicas. Un ejemplo de esto es la producción de la vitamina K₃ a partir de la oxidación de 2-metilnaftaleno (Figura 1.1). El proceso tradicional, donde la oxidación se llevaba a cabo con cantidades estequiométricas de óxido de Cr(III), generaba 18 kg de residuo sólido por kg de producto. Actualmente se emplea un proceso catalítico empleándose H₂O₂ como oxidante³ y en el que se ha reducido considerablemente la producción de residuos sólidos.

1.1.1. Características de la industria de la química fina

Aunque tienen muchas cosas en común, existen algunas diferencias básicas entre la química fina y los productos a gran escala que deben considerarse a la hora de seleccionar un proceso. Los productos de la química fina suelen ser moléculas complejas y multifuncionales por lo que los conceptos de *quimio* -, *regio* - y *estereoselectividad* constituyen factores importantes. Este tipo de moléculas, además, poseen elevados puntos de ebullición y una limitada estabilidad térmica lo que hace necesario que la reacción se lleve a cabo en fase líquida y a temperaturas moderadas. Por otra parte, los procesos en química fina suelen ser discontinuos (*batch*) y con carácter multioperacional, al contrario de los procesos en la industria de productos a gran escala que son, generalmente, en continuo y exclusivos para un único producto. Así pues, además del coste de las materias primas, la facilidad de operación y el carácter multioperacional de las instalaciones son factores importantes en las consideraciones económicas para la viabilidad del proceso.

1.1.2. Reactivos tóxicos y disolventes

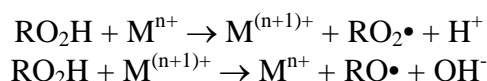
La elección de un proceso basándose únicamente en la cantidad de subproductos generados es, obviamente, una gran simplificación. No sólo hay que tener en cuenta la cantidad sino la naturaleza y toxicidad de los subproductos ya que, además de las normativas sobre el vertido de efluentes y residuos sólidos, las regulaciones en lo que respecta a la seguridad hacen que el transporte, almacenamiento y uso de reactivos químicos peligrosos y/o tóxicos sea prohibitivo en países desarrollados. De esta forma, reactivos como fosfógeno, dimetil sulfato, azida sódica, fluoruro de hidrógeno, ácido peracético e incluso cloro y bromo deberán ser sustituidos, en un futuro, por otros alternativos (ej.: sólidos ácidos en lugar de fluoruro de hidrógeno).

Del mismo modo, disolventes orgánicos como éter, benceno o compuestos clorados deberán ser eliminados o sustituidos por otros más inocuos. En este caso la mejor opción es no utilizar disolvente, con el subsiguiente ahorro que implica la disminución del volumen de reactor, sin embargo, si realmente es necesaria la presencia de un disolvente, es preferible que éste sea agua. Esto obliga a desarrollar catalizadores eficaces para reacciones que ocurren en un sistema bifásico agua/orgánico o procesos biocatalíticos en medio acuoso.

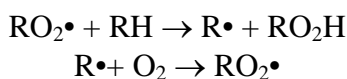
1.1.3. Procesos de oxidación catalítica

Las oxidaciones catalíticas se dividen en tres categorías basadas en el mecanismo de reacción^{1,2}:

1.- *Autooxidaciones por radicales libres.* Consiste en la descomposición de RO₂H en radicales catalizada por iones metálicos (mecanismo Haber-Weiss)⁴:

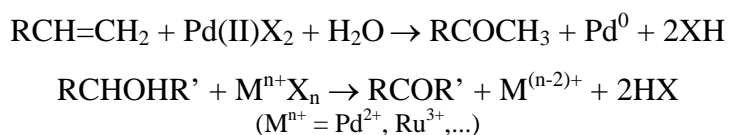


seguida por el esquema clásico de autooxidaciones:



Estos procesos tienden a ser eliminados debido a su baja quimio- y regioselectividad, pero siguen siendo útiles con sustratos relativamente simples con una única posición reactiva.

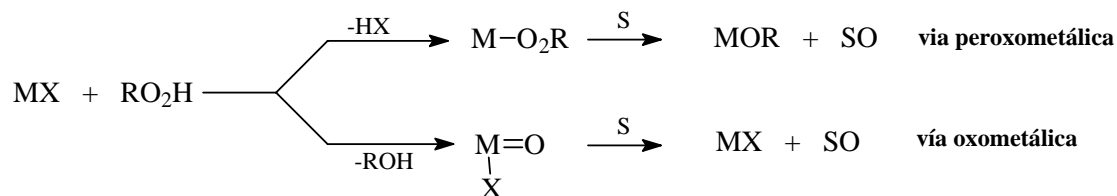
2.- *Oxidación de sustratos coordinados a un ión metálico.* Ejemplos de este proceso son la oxidación de olefinas por paladio(II) y la deshidrogenación oxidativa de alcoholes:



La forma oxidada del ión metálico se regenera posteriormente por reacción de la forma reducida con un oxidante que puede ser oxígeno molecular o un dador de oxígeno constituyendo, en el último caso, un proceso de transferencia de oxígeno.

3.- *Transferencia de oxígeno.* Implica la reacción entre un dador de oxígeno y un sustrato orgánico en presencia de un metal o catalizador orgánico. La transferencia de oxígeno

puede producirse a través de intermedios oxometálicos o peroxometálicos según el siguiente esquema:



MX = catalizador RO₂H = dador de oxígeno S = sustrato

Elementos de transición tales como Ti, Zr, Mo y W reaccionan a través de intermedios peroxometálicos mientras que la catálisis con Cr, Mn y Fe implican la formación de intermedios oxometálicos⁵. Otros elementos como el vanadio actúan según uno u otro mecanismo dependiendo del tipo de sustrato.

La principal diferencia entre ambos tipos de mecanismos radica en que en la vía peroxometálica no hay ningún cambio en el estado de oxidación del ión metálico durante la reacción, es decir, el ión metálico incrementa el poder oxidante del grupo peroxo actuando como un ácido Lewis^{5,6}.

De los tres tipos de procesos descritos, la transferencia catalítica de oxígeno es la que posee un mayor potencial dentro de la síntesis orgánica ya que combina las ventajas de la oxidación catalítica con oxígeno molecular (bajo precio y ecológicamente aceptable) con las ventajas de los oxidantes estequiométricos clásicos (alta selectividad y amplio ámbito de acción). Por tanto, constituye el método apropiado para su aplicación en la industria de la química fina.

1.1.4. Elección del tipo de oxidante

En la industria de los productos a gran escala la elección del oxidante se ve restringida al oxígeno molecular. En los procesos en fase líquida, sin embargo, las oxidaciones con oxígeno molecular transcurren a través de radicales libres altamente reactivos y las selectividades finales son muy bajas. Por otra parte, el alto valor añadido de los productos de la química fina permite una elección mucho más amplia del tipo de oxidante (Tabla 1.3). Además del precio y de la facilidad de manipulación, la naturaleza del subproducto y el porcentaje de oxígeno activo son dos factores a tener en cuenta en la elección del oxidante. El

primero es importante por consideraciones medioambientales, mientras que el segundo influye directamente en la productividad (kg de producto por unidad de volumen de reactor por unidad de tiempo).

Por tanto, aunque el precio por kilo es mayor que el del oxígeno molecular, el peróxido de hidrógeno es la mejor elección ya que como subproducto produce agua. No obstante hay que resaltar que el subproducto de otros oxidantes orgánicos tales como el hidroperóxido de *tert*-butilo (TBHP), el ácido peracético, y los óxidos de aminas pueden ser reciclados por reacción con H_2O_2 . Así, el proceso global generaría agua como subproducto aunque requeriría una etapa adicional para la reacción con H_2O_2 .

Tabla 1.3. Tipos de oxidantes

Oxidante	% Oxígeno activo	Subproducto
H_2O_2	47.0 ^a	H_2O
O_3	33.3	O_2
CH_3CO_3H	26.6	CH_3CO_2H
<i>t</i> -BuO ₂ H	17.8	<i>t</i> -BuOH
NaClO	21.6	NaCl
NaClO ₂	19.9 ^b	NaCl
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 H_2O_2 al 100%. b.- Asumiendo que se consume un átomo de oxígeno. c.- *N*-Metilmorfolina-*N*-óxido.

1.1.5. Catalizadores sólidos para oxidaciones en fase líquida

Incluso en procesos catalíticos, la recuperación y regeneración del catalizador es un requisito indispensable para la viabilidad económica y medioambiental del proyecto. Puesto que la mayoría de los procesos en química fina se realizan en fase líquida, el uso de catalizadores sólidos permite una recuperación sencilla por simple filtración.

En la mayor parte de oxidaciones en fase líquida se emplean catalizadores homogéneos, normalmente en forma de compuestos oxometálicos solubles. Sin embargo existen dos

grandes problemas asociados con el uso de estos complejos: 1-) la propensión de ciertas especies oxometálicas a la oligomerización formando μ -oxocomplejos catalíticamente inactivos (Figura 1.2) y 2-) la destrucción oxidativa de los ligandos del complejo por lo que éste no puede recuperarse.

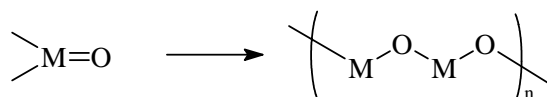


Figura 1.2. Oligomerización de especies metálicas en disolución

Estos problemas, en principio, pueden solucionarse aislando las especies metálicas mediante su incorporación en matrices inorgánicas. Los principales catalizadores heterogéneos para oxidaciones en fase líquida son³:

- Metales soportados (ej. Pt sobre carbón activo), cuyo principal inconveniente es su rápida desactivación.
- Iones metálicos o complejos metálicos soportados (ej. iones metálicos en resinas de intercambio iónico, complejos metálicos encapsulados en zeolitas). La recuperación y posterior regeneración así como la degradación de los ligandos de los complejos metálicos siguen siendo los grandes inconvenientes de estos catalizadores.
- Óxidos metálicos soportados. En la mayoría de los casos, el óxido metálico se disuelve, total o parcialmente, en el medio de reacción transformándose en un catalizador homogéneo. Sin embargo, el catalizador de titanio soportado sobre sílice, Ti/SiO₂, desarrollado por Shell⁷, es un auténtico catalizador heterogéneo aunque únicamente es activo con hidroperóxidos orgánicos.
- Tamices moleculares con carácter redox (*redox molecular sieves*). Las propiedades redox de estos catalizadores se deben a la incorporación de átomos metálicos en la red de la zeolita.

Puesto que los tamices moleculares con carácter redox son el objeto de estudio de esta memoria, a continuación se describen con mayor amplitud sus principales características.

1.2. TAMICES MOLECULARES CON CARÁCTER REDOX

Una forma de aislar iones metálicos en matrices inorgánicas estables es su incorporación por sustitución isomórfica en la estructura de tamices moleculares. La sustitución isomórfica puede realizarse directamente por síntesis hidrotérmica o por tratamiento de la zeolita con un reactivo adecuado (síntesis secundaria) y en principio, son varios los tipos de tamices moleculares susceptibles de sustitución isomórfica por metales de transición (Figura 1.3).

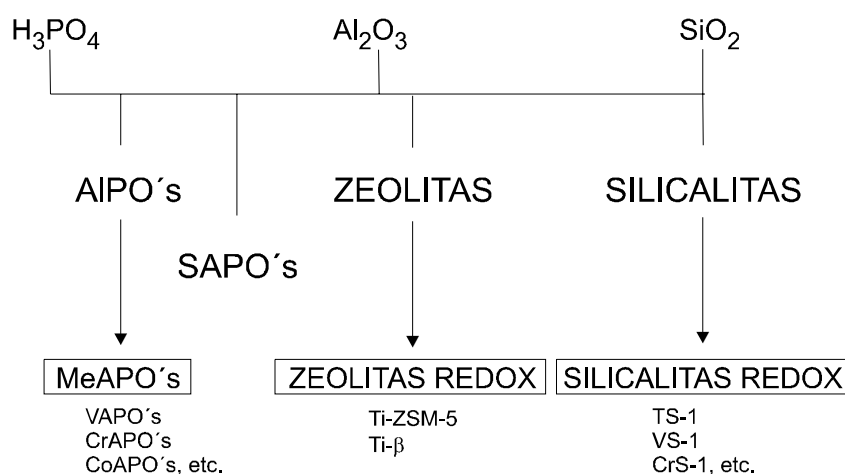


Figura 1.3. Tamices moleculares con propiedades redox

Estos materiales tienen numerosas ventajas frente a los convencionales catalizadores metálicos soportados:

- Al contrario que los materiales amorfos (sílice, alúmina,...), las zeolitas poseen una estructura interna homogénea con cavidades y canales bien definidos, por lo que la presencia de especies metálicas en la superficie interna hace posible la selectividad de forma (*shape selectivity*).
- El aislamiento de los centros metálicos previene la formación de oligómeros.
- Son más estables a la eliminación del metal (*leaching*) debido a la menor accesibilidad a los enlaces M-O que unen el metal a la superficie.

- Los efectos del disolvente son más pronunciados. El tamiz molecular puede considerarse como un segundo disolvente que “extrae” al sustrato del disolvente mayoritario.
- La posibilidad de modificar el tamaño y el carácter hidrófilo/hidrófobo de la cavidad permite obtener catalizadores de oxidación apropiados para cada tipo de proceso.

1.2.1. Zeolitas de poro medio con Ti: la zeolita Ti-Silicalita

La Ti-Silicalita-1 (TS-1) fue sintetizada por primera vez por los investigadores de Enichem^{8,9} y constituyó el primer ejemplo de tamiz molecular con propiedades redox. La TS-1 posee una estructura tipo MFI constituida por un sistema tridimensional de canales rectos con un diámetro de 5.3 x 5.6 Å y de canales sinuosos con un diámetro de 5.1 x 5.1 Å (Figura 1.4). La incorporación de átomos de titanio en posiciones de red en la estructura MFI se ha demostrado, como se verá más adelante, por diversas técnicas de caracterización.

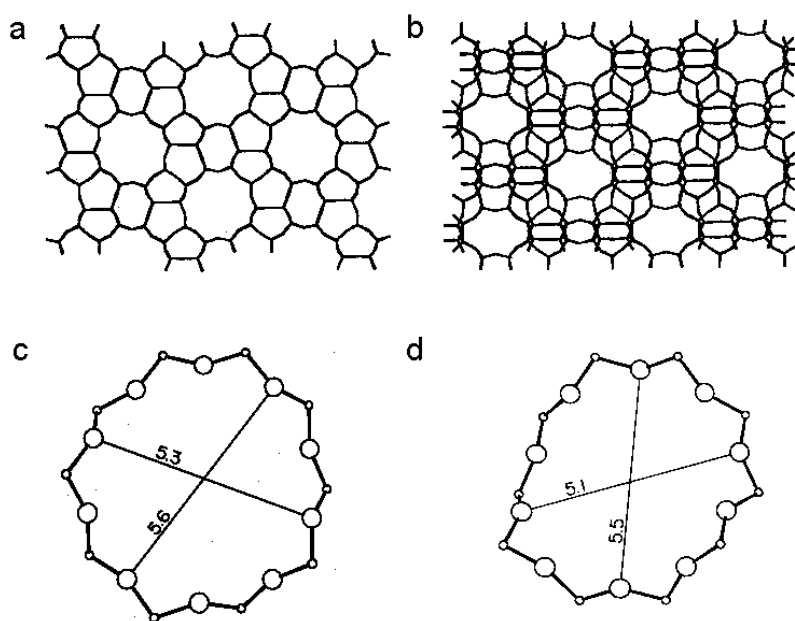


Figura 1.4 . Representación esquemática de la estructura MFI. a. Proyección sobre el plano [010] y b. sobre el plano [100].

Este tamiz molecular ha demostrado ser un catalizador muy eficaz en la oxidación selectiva de numerosos sustratos orgánicos empleando H₂O₂ como oxidante (Figura 1.5).

Ejemplos de reacciones catalizadas por la TS-1 son: oxidación de alcoholes¹⁰, epoxidación de olefinas^{11,12,13}, hidroxilación de compuestos aromáticos¹⁴, amoximación de ciclohexanona con NH_3 ¹⁵, oxidación de alcanos a alcoholes y cetonas^{16,17,18,19}, oxidación de aminas^{20,21}, oxidación de compuestos de azufre²² y oxidación de éteres²³. Algunas de estas reacciones han encontrado aplicación industrial: en Rávena (Italia) opera desde 1986 una planta para la obtención de difenoles a partir de fenol y H_2O_2 con una producción de 10000 T/año con excelentes resultados²⁴; en Porto Marghera (Italia), otra planta produce 12000 T/año de ciclohexanona oxima a partir de ciclohexanona, NH_3 y H_2O_2 en un proceso donde se ha reducido considerablemente la producción de sulfato amónico^{15,25}. También está prevista la puesta en marcha de una planta para la obtención de óxido de propileno por epoxidación de propileno y H_2O_2 ²⁶.

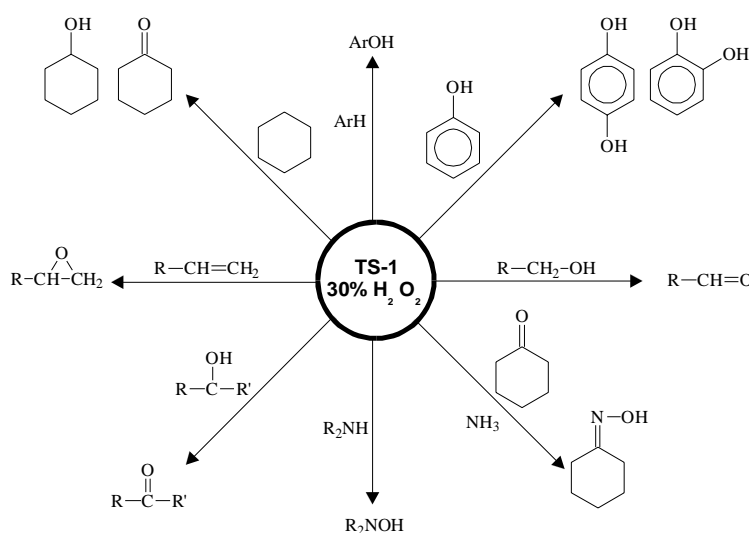


Figura 1.5. Reacciones de oxidación catalizadas por la Ti-Silicalita-1.

Dadas las excepcionales propiedades de la TS-1 como catalizador de oxidación, en los últimos años el interés de muchos laboratorios de investigación industrial se ha centrado en el desarrollo de nuevos materiales con titanio. Así, se ha sintetizado la Ti-Silicalita-2 (TS-2)^{27,28}, con estructura tipo MEL que muestra propiedades catalíticas muy similares a la TS-1 siendo activa en la oxidación de numerosos sustratos orgánicos con H_2O_2 ^{22,29,30}. También se ha incorporado Ti en la estructura de la ZSM-48^{31,32}, una zeolita de poro medio con un sistema de canales unidimensional. Las mayores limitaciones difusionales hacen que la Ti-ZSM-48

sea inactiva en la hidroxilación de compuestos aromáticos y olefinas cíclicas³³. Sin embargo es capaz de oxidar etanol a acetaldehído y ácido acético en presencia de H_2O_2 ³⁴, aunque las selectividades a H_2O_2 son bajas debido a la presencia de anatasa en el sólido.

1.2.2. Zeolitas de poro grande con Ti: la zeolita Ti- β

A pesar de sus excelentes propiedades como catalizadores de oxidación, la estructura de las Ti-zeolitas anteriores, formada por sistemas de canales con un tamaño de poro aproximado de 5.5Å , restringe su aplicación a la oxidación de sustratos relativamente pequeños ($<5.5\text{Å}$). Dado que tanto los productos de interés como los intermedios de reacción en la química fina son voluminosos, es de gran interés disponer de tamices moleculares de poro grande con titanio en su estructura que permitan oxidar sustratos de mayor tamaño.

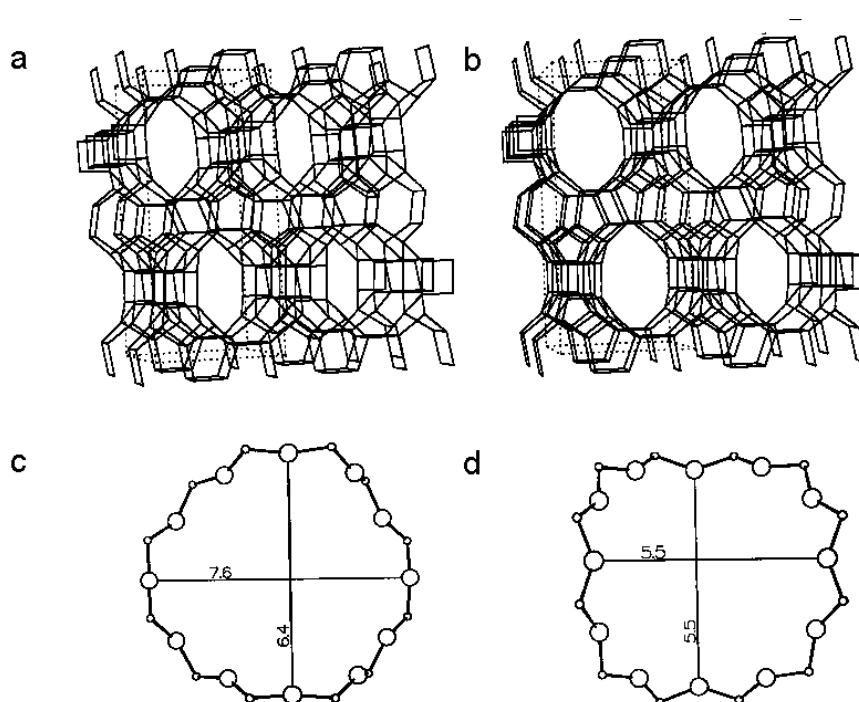


Figura 1.6. Representación de la estructura de la zeolita β y sección transversal de los canales de mayor diámetro: proyecciones sobre el plano [001] (a y c) y el plano [010] (b y d).

En este sentido, el Instituto de Tecnología Química inició una línea de investigación sobre la incorporación de Ti en la estructura de la zeolita β , una zeolita formada por un sistema tridimensional de canales con un diámetro medio de $7.6 \times 6.3\text{Å}$ para los canales paralelos a los ejes cristalográficos a y b y de $5.5 \times 5.5\text{Å}$ para los canales paralelos al eje c

(Figura 1.6). En 1992 nuestro laboratorio sintetizó la primera zeolita de poro grande con Ti incorporado en su estructura, la Ti- β ^{35,36}. Los estudios sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti- β , que constituyen gran parte de los resultados de esta Tesis, y en particular, la influencia de la composición del catalizador, derivaron en el desarrollo de diferentes métodos de síntesis^{37,38,39} hasta obtener una zeolita Ti- β sin Al y con un marcado carácter hidrófobo⁴⁰, es decir, con características muy similares a la TS-1.

La Ti-ZSM-12 es otra zeolita de poro grande donde se ha introducido Ti por síntesis directa⁴¹ aunque su actividad catalítica no es comparable a la de la Ti- β debido, probablemente, al ligeramente menor diámetro de poro que posee su estructura y al carácter monodireccional de sus canales. La Ti-Mordenita, catalíticamente activa en la oxidación de benceno y *n*-hexano, se ha obtenido tanto por síntesis hidrotermal como por síntesis secundaria por reacción de la zeolita ácida con TiCl₄⁴². La introducción de Ti en la estructura SSZ-33 únicamente se ha realizado hasta el momento por tratamiento del borosilicato de partida con TiCl₄⁴³ y el material resultante, la Ti-SSZ-33, es activo en la epoxidación de olefinas con H₂O₂. También se ha descrito la síntesis secundaria de las zeolitas Ti-Y, Ti-L, Ti-W y Ti- Ω ²⁴ aunque la sustitución isomórfica por átomos de titanio es muy dudosa y no se ha comprobado su actividad catalítica. El TAPO-5⁴⁴ es un titanioaluminofosfato cuya estructura, análoga al AIPO-5, posee un sistema monodireccional de canales con un diámetro de 7.3 Å y su actividad catalítica en la hidroxilación de fenol es comparable a la de la TS-1⁴⁴. También se ha introducido Ti en la estructura del SAPO-5^{45,46}. El TAPSO-5 es activo en oxidaciones tanto con H₂O₂ como con hidroperóxidos orgánicos.

Aunque la incorporación de Ti en la estructura de la zeolita β supuso un avance en la preparación de catalizadores zeolíticos de oxidación, la aplicación de éstos en el campo de la química fina sigue estando limitada a moléculas con un tamaño inferior a 7 Å. La síntesis de nuevos materiales con titanio y con estructuras más abiertas sigue siendo, pues, de gran interés.

1.2.3. Materiales mesoporosos con Ti: el material Ti-MCM-41

La búsqueda de nuevos sólidos cristalinos de características similares a las zeolitas y zeotipos pero con tamaños de poro comprendidos en el rango de mesoporo (20-500 Å), condujo, en 1991, a la obtención de una nueva familia de materiales mesoporosos,

denominados genéricamente M41S⁴⁷. Dentro de esta familia, la estructura MCM-41 ha sido la más estudiada. Este material se caracteriza por presentar un sistema de poros ordenados de tamaño uniforme entre 15 y 100 Å. La estructura de la MCM-41 se debe a un empaquetamiento hexagonal de sus poros estando constituidas las paredes de los canales por una red inorgánica amorfa⁴⁷ (Figura 1.7).

Dado que es posible controlar el tamaño de poro de la MCM-41 con el procedimiento de síntesis, la incorporación de Ti en esta estructura daría lugar a un catalizador de oxidación idóneo. En 1994 y en nuestro laboratorio, se sintetizó por primera vez el material Ti-MCM-41^{48,49}. La influencia de las características de este material sobre su actividad catalítica en reacciones de oxidación con peróxidos también constituye parte de los resultados de esta memoria.

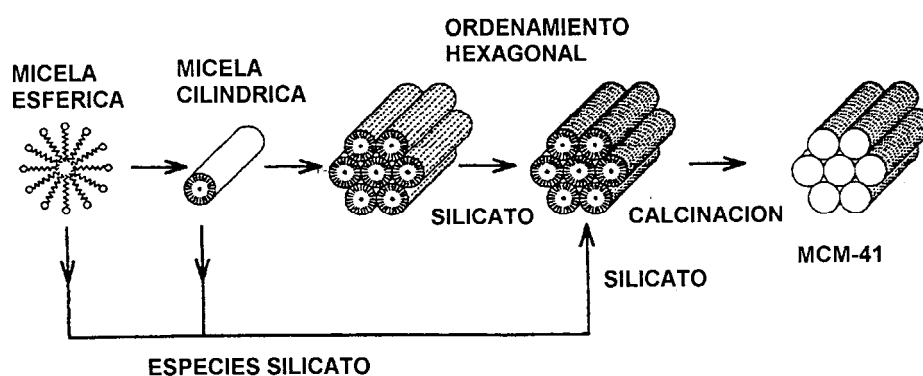


Figura 1.7. Mecanismo de formación del material MCM-41.

Posteriormente se ha descrito la incorporación de Ti a otros materiales mesoporosos tales como MCM-48 (con estructura cúbica)^{50,51,52,53}, HMS (con estructura hexagonal y un sistema de poros desordenado)⁵⁴, MSU^{55,56} y JDF-L1⁵⁷. Recientemente, Maschmeyer y colaboradores⁵⁸ han descrito un método que permite introducir una mayor concentración de Ti en la MCM-41 que la que se obtiene por síntesis hidrotérmal. La reacción del titanoceno con los silanoles superficiales de la MCM-41 asegura, además, que todos los centros activos sean accesibles.

1.3. ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE LOS CENTROS DE TITANIO

Las excepcionales propiedades de la TS-1 como catalizador de oxidación se atribuyeron desde un principio a la presencia de átomos de Ti en posiciones de red debido a que la silicalita era catalíticamente inactiva en las mismas condiciones de reacción y a que la presencia de partículas de TiO₂ (anatasa) únicamente favorecía la descomposición del H₂O₂^{59,60}. Sin embargo, la incorporación real del Ti no es fácilmente demostrable. La baja concentración del Ti incorporado (1-2%) no hace posible la aplicación de las técnicas fisico-químicas habitualmente empleadas en la resolución de estructuras de sólidos cristalinos. En los últimos años, se ha realizado una extensa caracterización (Tabla 1.4) con el fin de determinar la localización y la estructura del Ti en las Ti-zeolitas.

Tabla 1.4. Caracterización de los tamices moleculares con Ti incorporado.

Técnica	Información más relevante
Análisis químico	Contenido total de Ti
Difracción de rayos X	Cristalinidad/presencia de otras fases Parámetros de celda
Microscopía electrónica	Tamaño de los cristales
Espectroscopia infrarroja	Banda a 960cm ⁻¹ atribuida a Si-O-Ti
Espectroscopia Raman	Bandas a 960 cm ⁻¹ (intensa) y 1126 cm ⁻¹ (débil) atribuidas a Si-O-Ti
Resonancia magnético nuclear de sólidos	Ensanchamiento de la señal ²⁹ Si
Reflectancia difusa en la región UV-visible	Coordinación del Ti/presencia de Ti extrarred
Espectroscopia fotoemisión de rayos X	Grado de dispersión del Ti
Espectroscopia de absorción de rayos X (XANES/EXAFS)	Geometría y coordinación del Ti

1.3.1. Estructura del Ti incorporado en red

La dependencia lineal de los parámetros de celda con el contenido en Ti^{61,62}, consistente con la sustitución isomórfica de Si por Ti, y el grado de dispersión del mismo, confirmado por XPS²⁴, justifican la representación de los centros activos en la TS-1 como especies de Ti(IV) aisladas en una matriz silíceica donde cada átomo de Ti está separado por largas cadenas de O-Si-O-Si-O⁵⁹. Las estructuras propuestas para estas especies aisladas se representan en la Figura 1.8.

La presencia de grupos titanilo (Figura 1.8.a) es consistente con la aparición de una banda de absorción a 960 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo de la TS-1 y que no se presenta en la silicalita. Sin embargo, no es probable que este tipo de enlace se encuentre en la TS-1 debido, principalmente, a que:

- el espectro en la región UV-visible no muestra la banda entre 25000 y 35000 cm^{-1} característica del grupo $\text{Ti}=\text{O}$,
- la posición de la banda a 960 cm^{-1} no se modifica por tratamientos con D_2O pero sí se desplaza hacia frecuencias menores con el intercambio con H_2^{17}O ⁶³
- y la intensidad de la banda no se altera tras el tratamiento de la muestra con SO_2 ⁶⁴.

Actualmente, la presencia de la banda a 960 cm^{-1} , que también se observa en otros tamices moleculares con Ti, se asigna a la frecuencia de vibración del enlace polarizado $\text{Si-O}^{\delta-}$ ^{63,65,66} modificado por la presencia de Ti. Cálculos de dinámica molecular confirman esta asignación⁶⁷.

Sin embargo, Sinclair y col.⁶⁸ no descartan la formación de grupos $\text{Ti}=\text{O}$ en el medio de reacción ya que éstos pueden formarse fácilmente a partir de la hidrólisis del enlace TiO-Si en presencia de pequeñas cantidades de agua.

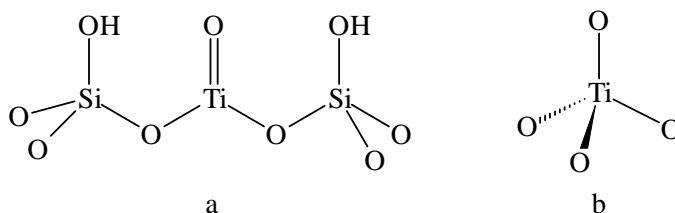


Figura 1.8. Estructuras propuestas para el Ti incorporado en red.

Por tanto, la hipótesis más probable es que el Ti sustituya al Si posiciones regulares de red, es decir, con coordinación tetraédrica. Inicialmente, esta hipótesis fue acogida con escepticismo. Un examen a la química de complejos del Ti^{69} , revela una gran tendencia del ión Ti(IV) a formar complejos hexacoordinados y únicamente cuando los ligandos son muy voluminosos, se observa coordinación tetraédrica. Por ello, en los últimos años, se han realizado numerosas investigaciones con el fin de determinar la estructura electrónica y la geometría de los centros de Ti.

1.3.2. Geometría de los centros de Ti.

El método directo más accesible para conocer la coordinación de los centros de Ti es la espectroscopia de reflectancia difusa en la región UV-visible. La TS-1 deshidratada muestra una absorción a 48000 cm^{-1} ausente en la silicalita pura y que se asocia a procesos de transferencia de carga localizados en átomos aislados de Ti en coordinación tetraédrica^{65,70}. La presencia de especies poliméricas de Ti hexacoordinado da lugar a una banda de absorción a 42000 cm^{-1} mientras que otras fases de TiO_2 (anatasa y/o rutilo) absorben a $30000\text{-}35000\text{ cm}^{-1}$. Estas mismas características se han observado en el espectro UV-visible de otros materiales con Ti incorporado en su estructura^{28,34,35,41,46,49}.

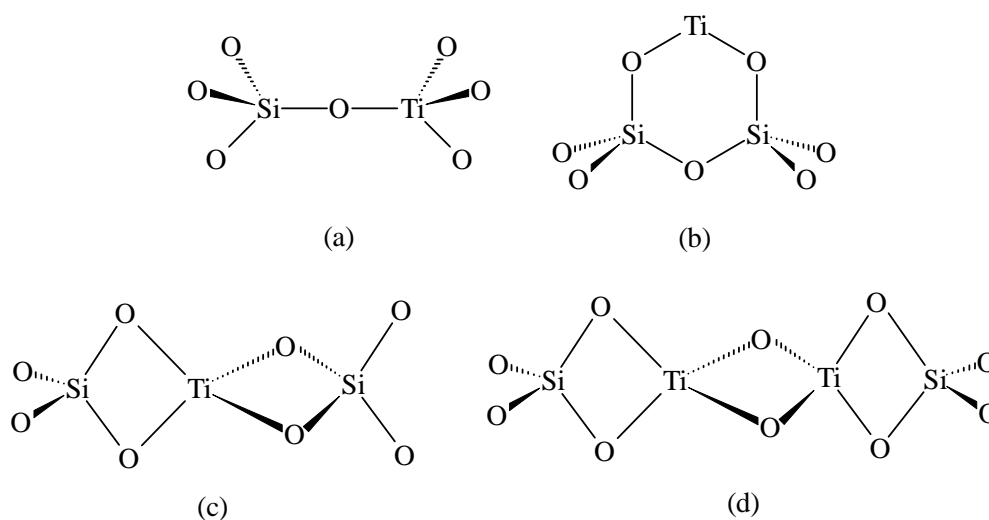


Figura 1.9. Representación esquemática del tipo de enlace entre unidades TO_4 compartiendo esquinas (a) o unido a dos unidades SiO_4 y el nuevo tipo de enlace propuesto por Trong On y col. compartiendo aristas (c) y (d).

Por otra parte, la aplicación de la espectroscopia de absorción de rayos X (XANES/EXAFS) a la caracterización de las zeolitas con Ti ha permitido determinar con una mayor fiabilidad el índice de coordinación del Ti en estos materiales. Los primeros estudios sobre la TS-1, basados en la comparación del espectro XANES con el de otros compuestos donde la coordinación del Ti es bien conocida, revelaron la presencia de especies con coordinación entre 4 y 6. Estudios más recientes^{71,72} sobre muestras deshidratadas confirman la coordinación tetraédrica de los centros de Ti justificando los datos anteriores por la existencia de especies extrarred y al efecto de la hidratación de las muestras analizadas. El

valor de 1.80-1.81 Å para la distancia Ti-O obtenida en dichos estudios es muy similar a la observada en otros compuestos donde el Ti se encuentra en coordinación tetraédrica^{71,72}. El análisis de la segunda esfera de coordinación en muestras de TS-1⁷³ y Ti-β⁷⁴ revela la presencia de átomos de Si, lo cual apoya la hipótesis de la sustitución de Si por Ti en posiciones de red.

Trong On y colaboradores^{75,76}, basándose en estudios de EXAFS y XANES sobre la TS-2 en los que observaron distancias Si-Ti muy cortas (2.2-2.4 Å), propusieron un nuevo modelo donde el Ti se encontraba en coordinación tetraédrica pero las unidades TiO₄ compartían aristas en lugar de esquinas como corresponde a las posiciones regulares de red (Figura 1.9). Sin embargo, Pei y col.⁷¹ rechazaron esta hipótesis considerando que se basaba en una interpretación errónea del espectro EXAFS. Posteriormente, Jentys y col.⁷⁷ demostraron, por cálculos teóricos, la inestabilidad de dichas especies.

Por tanto, la hipótesis de que el Ti se encuentra incorporado en la estructura de la zeolita ocupando posiciones regulares de red en coordinación tetraédrica es, hasta el momento, la más acorde con los datos disponibles.

1.3.3. Hidrólisis parcial de los enlaces Si-O-Ti.

La incorporación del Ti conlleva una expansión de la red de la zeolita y una mayor tensión alrededor de los centros de Ti debido al mayor tamaño del grupo [TiO₄] frente a las unidades [SiO₄]. La mayor parte del Ti tetracoordinado se encuentra en los canales de la zeolita donde puede interactuar fácilmente con adsorbatos como H₂O dando lugar a la hidrólisis de uno o más enlaces Si-O-Ti siguiendo el esquema de la Figura 1.10. Esto conlleva una disminución en la tensión existente alrededor de los centros de Ti. Las especies [(OH)TiO₃] y [(OH)₂TiO₂] resultantes de la hidrólisis parcial del enlace Si-O-Ti mantienen la coordinación tetraédrica y son consistentes con los datos obtenidos a partir del espectro XANES⁷² y las bandas de transferencia electrónica observadas en el espectro UV-visible⁷⁸. Recientes cálculos teóricos⁷⁹, han demostrado que la hidrólisis parcial de los enlaces Si-O-Ti es energéticamente favorable. Así, la existencia de una mezcla de especies [TiO₄], [(OH)TiO₃] y [(OH)₂TiO₂], las cuales pueden ampliar su esfera de coordinación incorporando otras moléculas de agua (ver más adelante), explica las incertidumbres iniciales sobre la naturaleza y el número de coordinación de los centros de Ti en zeolitas y materiales mesoporosos.

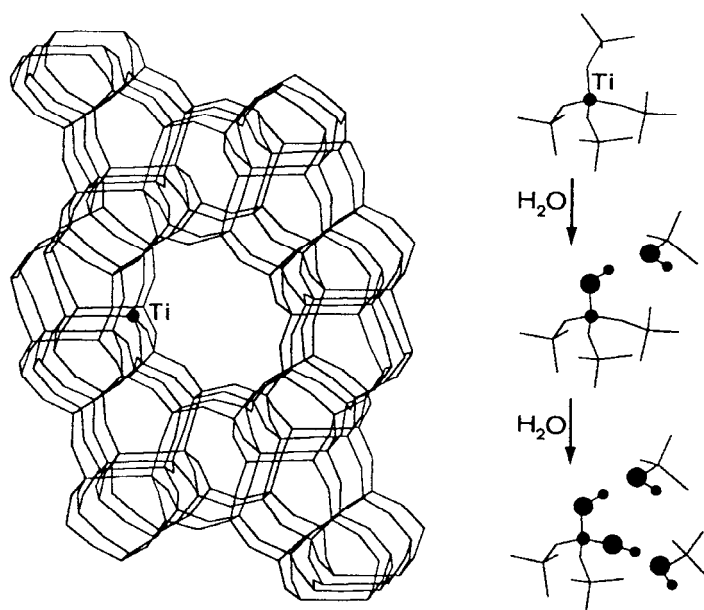


Figura 1.10. Estructura MFI donde un grupo $[\text{TiO}_4]$ sustituye a una unidad $[\text{SiO}_4]$. Representación esquemática de la hidrólisis del enlace Si-O-Ti por adición de una y dos moléculas de agua (los círculos negros representan al Ti(IV) y a los grupo hidroxilo).

1.3.4. Reactividad del Ti incorporado en red.

La presencia de adsorbatos tales como H_2O , NH_3 , MeOH , etc., altera el espectro de infrarrojo de la TS-1⁶⁵ modificando la posición y la intensidad de la banda a 960 cm^{-1} . Puesto que las demás bandas, asociadas a vibraciones de red, permanecen inalteradas, este hecho confirma que la banda a 960 cm^{-1} está relacionada con los centros de Ti y que la adsorción tiene lugar en ellos aunque no puede asegurarse la interacción directa de los ligandos con el Ti. Este mismo efecto se ha observado mediante espectroscopia Raman⁸⁰.

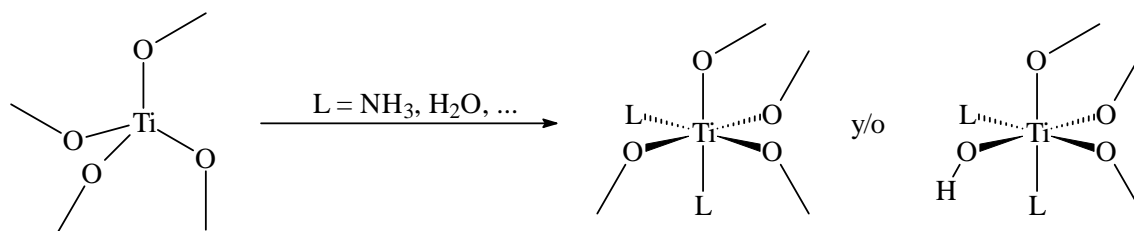


Figura 1.11. Aumento del estado de coordinación del Ti por la adición de ligandos próticos.

El espectro UV-visible también se ve alterado por la interacción de los mismos adsorbatos con la aparición de nuevas bandas⁷⁰: el H₂O desplaza la banda a 48000 cm⁻¹ característica del Ti tetracoordinado a 43000 cm⁻¹, mientras que la adsorción de NH₃(aq) da lugar a la aparición de una banda adicional a 38000 cm⁻¹. Estas bandas no pueden explicarse como perturbaciones de las bandas existentes antes del proceso de adsorción (formación de puentes de hidrógeno o interacciones de van der Waals) ya que se ha demostrado que pequeñas perturbaciones en la segunda esfera de coordinación del Ti tienen una influencia muy pequeña en las transiciones electrónicas que tienen lugar en la región UV-visible⁷². Por tanto, al contrario que en los espectros de infrarrojo y Raman, la aparición de estas nuevas bandas sí puede atribuirse a la interacción directa entre los ligandos y los centros de Ti, con lo que se demuestra que el número de coordinación del Ti se incrementa tras la interacción con dichos adsorbatos (Figura 1.11).

Por otra parte, el uso de la espectroscopia EXAFS y XANES a permitido conocer en detalle la interacción entre los centros de Ti y las moléculas adsorbidas, observándose un aumento de 4 a 6 en el número de coordinación del Ti cuando se adsorbe NH₃^{72,81}.

Para poder aumentar su coordinación durante el proceso de adsorción, el Ti debe moverse desde su posición original en la red hacia una más externa y distendida en la que los enlaces SiO-Ti están más polarizados y alargados con respecto a su valor normal. Esta habilidad para aumentar su esfera de coordinación sin separarse de la red de la zeolita es, probablemente, la base de las propiedades catalíticas del Ti en las Ti-zeolitas.

1.3.5. Interacción de los centros de Ti con H₂O₂

Según la química de los complejos de Ti(IV) en fase líquida, el H₂O₂ actúa como un ligando bidentado (η^2 -O₂) desplazando a otros ligandos para formar peroxocomplejos muy estables (especie I, Figura 1.12). Los hidroperóxidos orgánicos también forman peroxocomplejos desplazando un único ligando para formar la especie II, aunque en ocasiones el desplazamiento de una molécula de disolvente da lugar a la especie III (Figura 1.12).

Así pues, la interacción de H₂O₂ con los centros de Ti en las Ti-zeolitas puede dar lugar a las dos especies representadas en la Figura 1.13 (especies IV y V). Sin embargo, la baja estabilidad térmica de los peroxo- o hidroperoxocomplejos superficiales formados no permite aplicar las técnicas de estudio adecuadas tales como la absorción de rayos X o RMN de estado sólido. En el espectro de UV-visible, en cambio, aparece una nueva banda a 26000 cm⁻¹ cuando la TS-1 se pone en contacto con una disolución acuosa de H₂O₂ y que ha sido

asignada a procesos de transferencia de carga entre el ligando hidroperoxo (OOH) y el Ti(IV)⁷⁰. No obstante, el ión $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{3+}$ también muestra una banda de absorción alrededor de 26000 cm^{-1} asociada con el proceso de transferencia de carga $\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. Así pues, dado que los peroxocomplejos de Ti también dan lugar a una banda muy similar a la de los hidroperoxocomplejos es muy difícil distinguir unos de otros a partir del espectro de UV-visible.

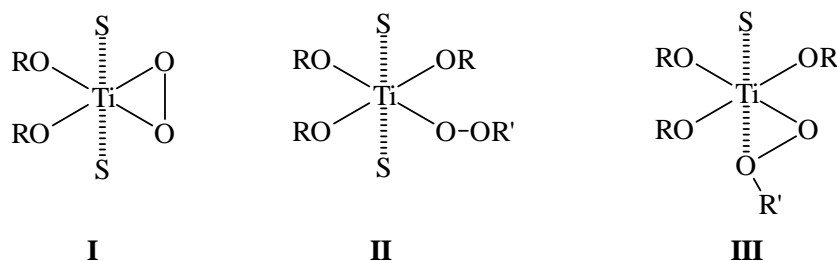


Figura 1.12. Estructura de los complejos de Ti en disolución con H_2O_2 (I) y con hidroperóxidos orgánicos (II y III). S = molécula neutra de disolvente.

Algunos autores han considerado la especie IV de la Figura 1.13 como el intermedio de reacción formado en la TS-1^{17,59}, aunque esta estructura no puede explicar el efecto de ácidos, bases y disolventes sobre la cinética de la reacción ni la alta actividad de la TS-1 con disoluciones diluidas de H_2O_2 en medios próticos⁸². Por otra parte, la mayoría de los peroxocomplejos de Ti son muy estables y, consecuentemente, muy poco reactivos⁸³.

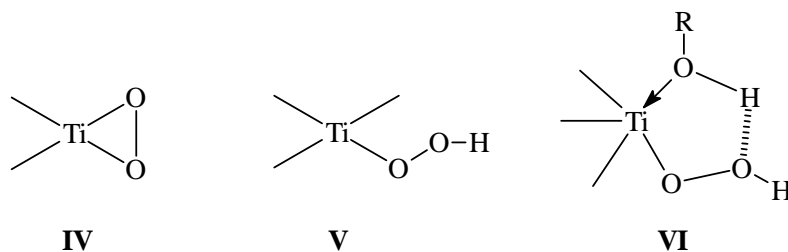


Figura 1.13. Especies propuestas para la interacción de H_2O_2 con los centros de Ti. La coordinación de una molécula del tipo ROH a la especie V da lugar a una estructura cíclica (especie VI) mucho más estable.

No obstante, Talsi y col.⁸⁴ sostienen que con los ligandos adecuados, los peroxocomplejos de Ti ($\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{OEt})_2\text{L}_2$) pueden ser activos en reacciones de oxidación y los efectos de ácidos, bases y disolventes podrían explicarse en función de su coordinación a la especie IV.

En presencia de H_2O_2 , la TS-1 se comporta como un ácido Brønsted catalizando la apertura de epóxidos⁶³ por la adición de una molécula de agua o de un alcohol. Este hecho sugiere que la especie activa posee un ligando de tipo hidroperoxo (especie V, Figura 1.13).

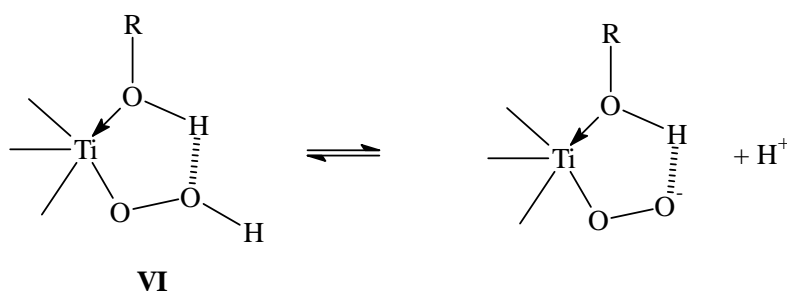


Figura 1.14. Disociación ácida del complejo cíclico de naturaleza hidroperoxídica.

La estabilidad proporcionada por la estructura cíclica (especie VI) hace posible la disociación ácida (Figura 1.14). Por otra parte, la dependencia de la velocidad de reacción con el tipo de disolvente empleado⁸² parece indicar que una molécula de disolvente forma parte de la especie activa. Además, la especie VI se asemeja a los intermedios propuestos en reacciones de oxidación de perácidos y de complejos de metales de transición de los grupos IV-VII con H_2O_2 o hidropéroxidos orgánicos⁸².

1.4. MECANISMOS DE REACCIÓN

1.4.1. Epoxidación de olefinas

En el caso particular de la epoxidación de olefinas con la TS-1, la total ausencia de productos derivados de epoxidaciones radicalarias (ej. alcoholes alílicos) y la estereoselectividad de la reacción (*cis*-olefinas dan lugar a *cis*-epóxidos)⁸², ponen en evidencia la naturaleza no radicalaria de la reacción.

Los diferentes mecanismos de reacción propuestos para la epoxidación de olefinas con H_2O_2 catalizada por la TS-1 se resumen en la Figura 1.15.

Los mecanismos a y b, por analogía con los complejos solubles de Mo(VI), W(VI) y Ti(IV), implican un ataque electrofílico de las especies IV y VI, respectivamente, a la olefina.

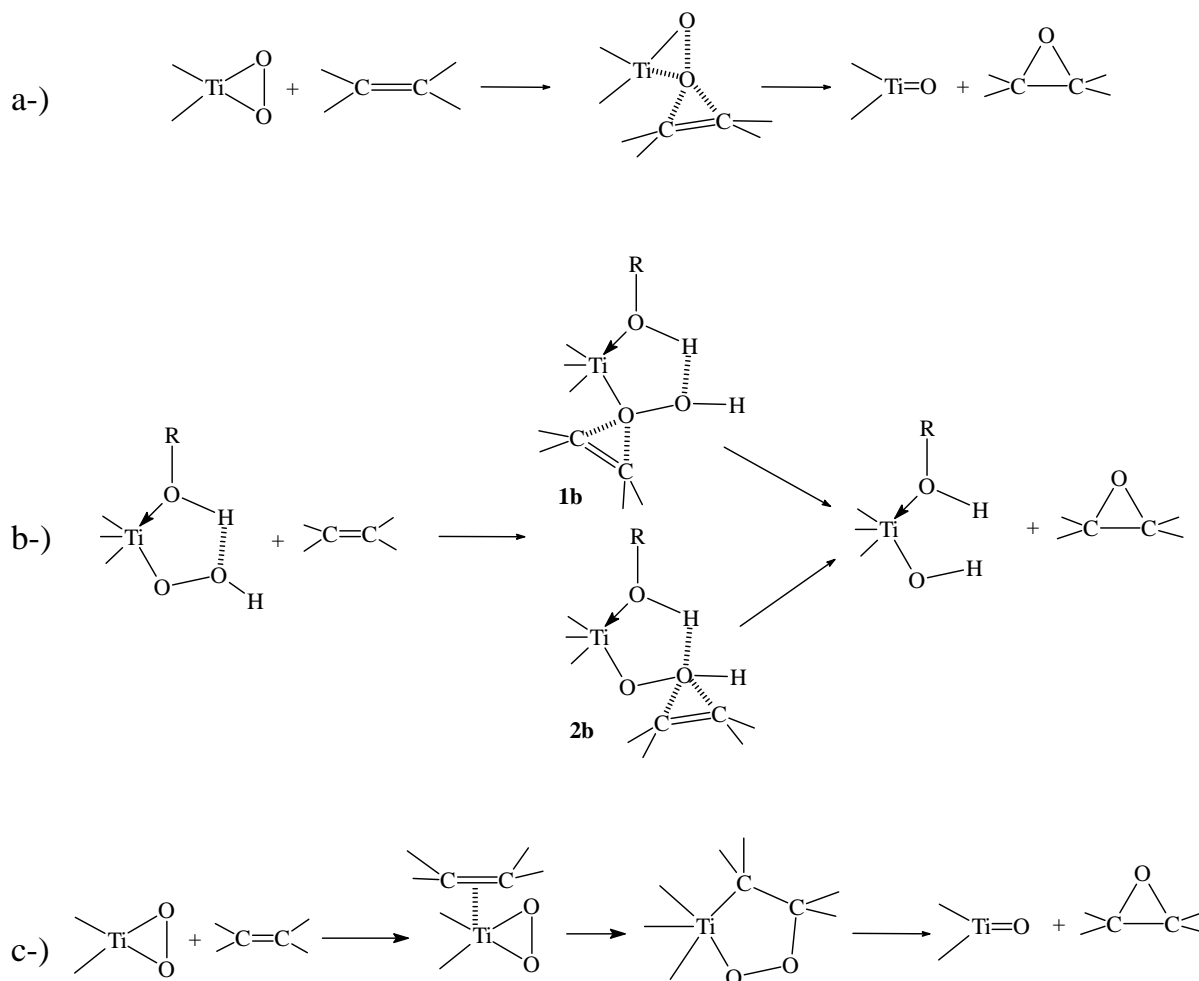


Figura 1.15. Mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la epoxidación de olefinas con H_2O_2 catalizada por TS-1: a-) ref. 59; b-) ref. 82; c-) ref. 86.

El mecanismo b puede transcurrir a través de dos intermedios (1b y 2b) y hasta el momento no ha podido determinarse qué oxígeno es el que se transfiere a la olefina. El intermedio 2b es el más consistente con los resultados obtenidos en la epoxidación de olefinas de bajo peso molecular⁸² mientras que el intermedio 1b es instintivamente más desfavorable

debido a las restricciones estéricas impuestas por la proximidad de la pared de la zeolita. Recientemente, cálculos teóricos⁸⁵ indican que es el oxígeno más próximo al Ti el que se transfiere pero dichos cálculos se han realizado sobre agregados de átomos (*clusters*) del tipo (HOO-Ti(OSiH₃)(MeOH)) y no tienen en cuenta el efecto estérico de la pared de la zeolita.

El mecanismo c implica la coordinación directa del doble enlace al centro de Ti⁸⁶. Sin embargo, no es muy probable que el Ti(IV) (al igual que otros metales de transición de los grupos IV-VI) se coordine a una olefina en presencia de moléculas oxigenadas como agua, alcoholes, cetonas y similares.

1.4.2. Oxidación de alcoholes

Como ya se ha comentado en el apartado 1.3.5, la interacción entre los centros de Ti y el H₂O₂ en presencia de un disolvente del tipo ROH, da lugar a una estructura cíclica estable (especie VI, Figura 1.13) que constituye la especie activa. Asumiendo esta hipótesis, es posible que en presencia de otros alcoholes se formen estructuras muy similares. Este tipo de estructuras poseen un carácter electrófilo debido a la presencia de una carga parcial positiva sobre el oxígeno más distante del átomo de Ti que además está potenciada por la formación del puente de hidrógeno (Figura 1.16). Sin embargo, la oxidación de alcoholes procede a través de la activación del enlace C-H y, por tanto, el intermedio de reacción debe poseer una estructura que permita entender cómo se debilita este enlace.

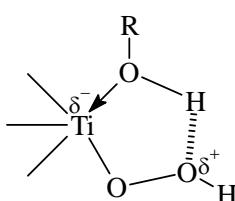


Figura 1.16. Distribución de cargas en la especie cíclica VI formada por la interacción de H₂O₂ y una molécula prótica con el centro de Ti.

En el caso de la oxidación de alcoholes por complejos de W, Jacobson y col.⁸⁷ propusieron la especie VII (Figura 1.17) como posible intermedio en el que la ruptura heterolítica del enlace C-H daría lugar a un ataque nucleofílico del ión hidruro sobre el oxígeno más distante. Análogamente, Maspero y col.⁸⁸ propusieron un intermedio muy

similar (especie VIII, Figura 1.17) para la oxidación de alcoholes con H_2O_2 en la TS-1. Según el mecanismo propuesto, el sustrato alcohólico se coordinaría al Ti formándose una estructura similar a la especie VI que, en el paso previo a la reacción, sufre una reordenación para dar lugar a la especie VIII.

También se ha propuesto un mecanismo radicalario^{88,89} (especie IX, Figura 1.17).

En ambos tipos de mecanismos (especies VIII y IX), la coordinación del alcohol al Ti, previa a la abstracción del hidrógeno, explica las diferencias observadas entre la velocidad de reacción del 2-hexanol y del 3-hexanol en la TS-1⁸⁹, por lo que, hasta el momento, ambos mecanismos son igualmente válidos.

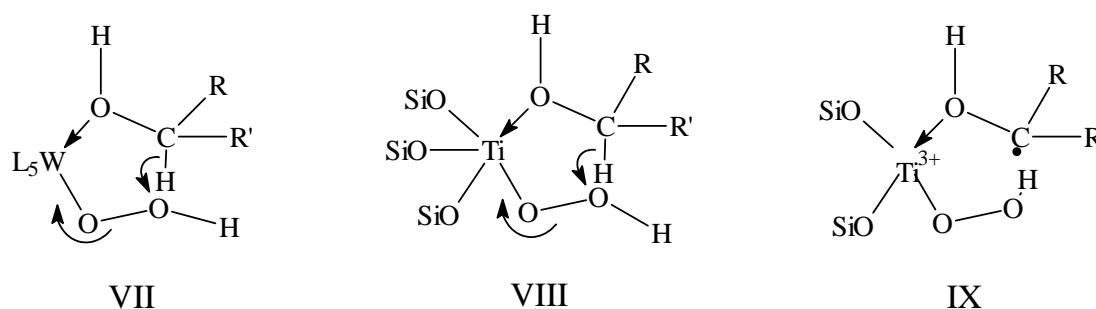


Figura 1.17. Intermedios de reacción propuestos para la oxidación de alcoholes catalizada por complejos de W (especie VII) y TS-1 (especie VIII) en un mecanismo concertado y para oxidaciones en TS-1 según un mecanismo radicalario (especie IX).

1.4.3. Oxidación de alcanos

La oxidación de alcanos requiere condiciones más drásticas que la epoxidación de olefinas y la oxidación de alcoholes por lo que los mecanismos de reacción pueden ser diferentes. Así pues, considerando la inercia de los alcanos, es muy probable que la reacción de oxidación transcurra a través de un mecanismo radicalario^{17,60,90}. Por otra parte, la ausencia de estereoselectividad en la oxidación de *cis*-1,3-dimetilciclopentano con TS-1⁹¹ sugiere que la reacción transcurre a través de radicales. Los radicales formados, sin embargo, tienen un tiempo de vida muy corto o sus movimientos están muy restringidos en la cavidad de la TS-1 ya que no se produce una reordenación de los mismos durante la reacción⁹¹.

Huybrechts y col.⁶⁰ propusieron un mecanismo radicalario para la oxidación de alcanos con H_2O_2 sobre TS-1 (Figura 1.18) muy similar al propuesto por Mimoun⁹² para complejos de vanadio. Sin embargo, el principal inconveniente del mismo radica en la gran estabilidad de los peroxocomplejos cíclicos del Ti(IV) ⁹³ y en que la formación del radical $\text{Ti}^{3+}\text{-OO}^\bullet$ no está muy favorecida ya que implica la reducción del ión Ti^{4+} , lo que no es muy probable debido al bajo potencial redox del par $[\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}]$ (0.06 eV). Sin embargo, si la energía de formación del enlace O-H de la especie TiOOH es alta y comparable a la energía de enlace C-H, este mecanismo aún es factible⁹⁴.

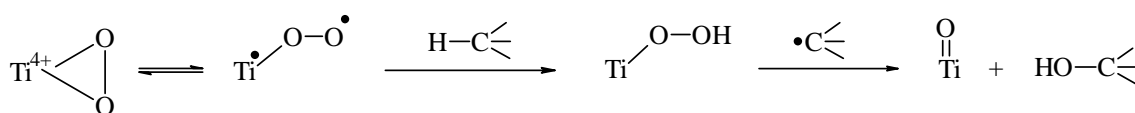


Figura 1.18. Mecanismo propuesto por Huybrechts y col. (ref. 60) para la oxidación homolítica de alcanos con H_2O_2 sobre TS-1.

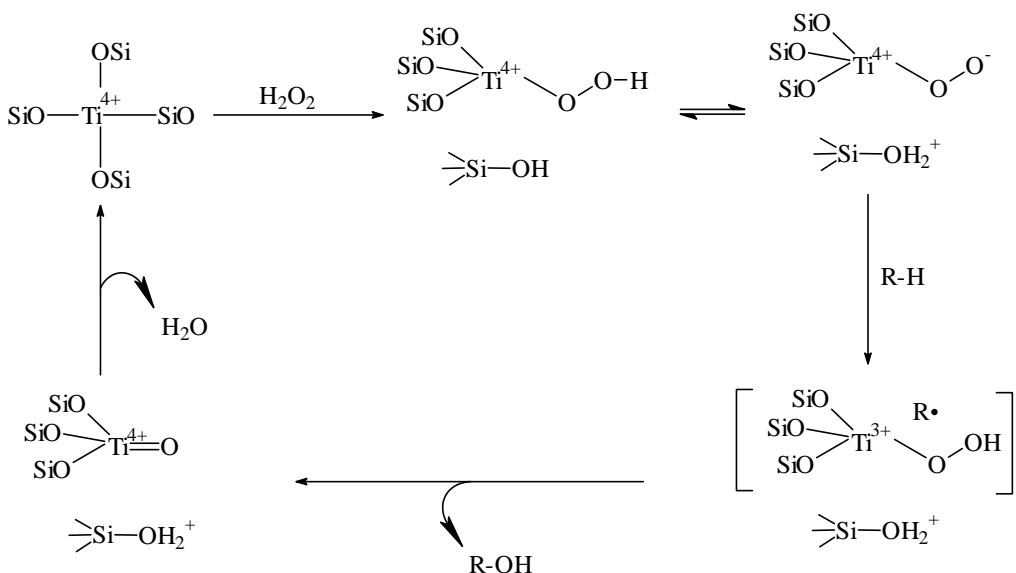


Figura 1.19. Mecanismo radicalario propuesto por Khouw y col. para la oxidación de alcanos.

Por otra parte, dada la inactividad de la Na-TS-1, que se atribuye a la formación de enlaces SiONa , Khouw y col.⁹¹ indican la necesidad de la presencia de un grupo SiOH en la

vecindad del centro de Ti para que exista actividad tanto en epoxidación de olefinas como en la oxidación de alcanos. Aunque la participación de este grupo SiOH en el mecanismo de epoxidación no está definida, sí que es evidente en el mecanismo propuesto por los autores para la oxidación de alcanos (Figura 1.19).

Se han propuesto otros mecanismos concertados por similitud con complejos organometálicos^{60,91} pero los centros metálicos implicados son muy diferentes a los presentes en las zeolitas con Ti. Además, el mecanismo radicalario también es consistente con la baja reactividad observada en los carbonos terminales^{93,95} aunque no explica la total ausencia de actividad de estas posiciones.

2. OBJETIVOS

El objetivo fundamental del presente trabajo es el estudio de la actividad catalítica de los diferentes tamices moleculares de poro grande con titanio sintetizados en nuestro laboratorio con el fin de observar las ventajas que presentan estos materiales frente a la zeolita TS-1 en la oxidación de sustratos de gran tamaño.

En el caso particular de la Ti- β , se plantea el estudio de la influencia de la composición química (relación Si/Al, contenido en Ti) y de las propiedades de adsorción (carácter hidrófilo/hidrófobo) de la zeolita sobre la actividad catalítica de la misma en reacciones de oxidación de diferentes sustratos orgánicos. Paralelamente, se lleva a cabo un estudio sobre otros parámetros que afectan a la reacción química como son la estructura del sustrato, tipo de oxidante, naturaleza del disolventes, concentración de reactivos, etc.

Así mismo, se plantea el estudio de la actividad catalítica de la Ti- β y la Ti-MCM-41 en reacciones de oxidación donde los productos obtenidos sean de gran interés industrial. Este estudio permitirá optimizar las condiciones de reacción con el fin de que estos catalizadores puedan constituir alternativas reales a los procesos industriales actuales.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. REACTIVOS UTILIZADOS

Los reactivos inorgánicos empleados fueron:

- *Gases:* Aire sintético 5.0, 99,999%.
Helio 4.6, >99,996%.
Hidrógeno 5.0, 99,999%.

Todos ellos suministrados por Abelló Linde S.A., Gases Técnicos.

- *Líquidos:* Ácido sulfúrico (95-97%), SCHARLAU.
Agua milliQ, MILLIPORE.
Peróxido de hidrógeno (disolución acuosa al 35% en peso), FLUKA.
- *Sólidos:* Heptamolibdato amónico 99%, MERCK.
Iodato potásico 99,5%, SCHARLAU.
Ioduro de mercurio (II) 99%, PROBUS.
Ioduro potásico 99,5%, PROBUS.
Ioduro sódico anhidro 99%, PROBUS.
Tiosulfato sódico 99,5%, PROBUS.

Los reactivos orgánicos empleados en el presente trabajo se detallan en el apéndice 1.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.2.1. Síntesis de la zeolita Ti- β

Las zeolitas Ti- β se sintetizaron en nuestro laboratorio empleando una disolución de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH) con muy bajo contenido en cationes alcalinos, agua desionizada, tetraetilortotitanato (TEOTi) o tetrabutylortotitanato (TBOTi) como fuente de Ti

y sílice amorfa (Aerosil) o tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de Si. Dependiendo del método de síntesis, la fuente de Al se adiciona directamente al gel de síntesis o bien se incorpora en las semillas de zeolita Al- β .

Los geles de síntesis se prepararon siguiendo diferentes procedimientos que, a continuación, se describen brevemente:

Método 1: Síntesis en medio básico en ausencia de cationes alcalinos^{36,37}. A una disolución de TEAOH en agua se le añaden, de forma sucesiva, la fuente de sílice (sílice amorfa o TEOS) y el TEOTi bajo agitación y a temperatura ambiente. Finalmente se añade una disolución de nitrato de aluminio y agua y la mezcla se deja bajo agitación para permitir la evaporación del etanol producido.

Método 2: Síntesis a partir de un cogel TiO_2/SiO_2 ⁹⁶. Como fuente de Si y Ti se emplea un coprecipitado de TiO_2/SiO_2 . Éste se prepara hidrolizando TEOS en una disolución ligeramente ácida (HCl) a la que, posteriormente y con agitación, se añade una disolución de TBOTi en *iso*-propanol. El pH de la mezcla resultante se incrementa hasta un valor de 6,0 mediante la adición de una base (hidróxido de tetraetilamonio o tetrapropilamonio). Esto provoca la precipitación de un cogel de TiO_2/SiO_2 que se seca a 110°C. Finalmente, el cogel seco se impregna con una disolución que contiene Al y TEAOH.

*Método 3: Síntesis por siembra*⁹⁷. El TEOS se hidroliza en una disolución acuosa de TEAOH y H_2O_2 con agitación. Posteriormente se añade el TEOTi y la mezcla se deja agitando para evaporar el etanol producido en la hidrólisis. Finalmente se añaden las semillas de zeolita Al- β (2,5 - 3 g de cristales de zeolita β por 100 g de SiO_2 en el gel de síntesis) que serán las que determinen el contenido total de Al en la mezcla final.

Método 4: Síntesis en presencia de iones F^- ⁹⁸. En una disolución que contiene TEAOH y H_2O_2 se hidrolizan el TEOS y el TEOTi sucesivamente y se deja evaporar el etanol producido. A la disolución resultante se le adiciona el agua perdida durante la evaporación y la cantidad apropiada de HF.

La cristalización de los distintos geles se llevó a cabo en autoclaves de acero inoxidable, provistos con una funda de teflón, a 135-140°C y con agitación (60 rpm). El sólido obtenido se separó por centrifugación, se lavó hasta $pH \approx 9$, se secó a 100°C y se calcinó a 580°C para eliminar los cationes de tetraetilamonio ocluidos en los canales de la zeolita.

3.2.2. Síntesis del material mesoporoso Ti-MCM-41

Las muestras de Ti-MCM-41 se prepararon según el método descrito en la literatura⁴⁸: a una disolución acuosa de silicato de tetraetilamonio (TMAOH) se le añade una disolución acuosa que contiene un 29% de bromuro de hexadeciltrimetilamonio. Una vez homogeneizada la mezcla anterior se añade sílice amorfa e isopropóxido de titanio de forma sucesiva. El gel así formado se introdujo en un autoclave y se calentó a 100°C durante 48 h en condiciones estáticas.

Después de filtrar el sólido obtenido se lavó, se secó a 100°C y se calcinó a 540°C en flujo de N₂ durante 1 h seguido de 6 h en flujo de aire.

3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se empleó de forma sistemática para identificar las fases cristalinas de los diferentes materiales sintetizados así como para determinar el grado de cristalinidad de los mismos.

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

Las medidas de difracción de rayos X se han llevado a cabo utilizando la radiación K_α del Cu ($\lambda_{K\alpha Cu}=1.5418 \text{ \AA}$) en un difractómetro Philips PW 1830 equipado con una 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 permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma y está conectado a un registrador Philips 8203A. Las condiciones de trabajo fueron en todos los casos de 50KV de tensión y 40 mA de intensidad de corriente.

3.3.2. Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja (IR) es una de las técnicas más útiles para la caracterización de catalizadores sólidos puesto que puede proporcionar información estructural, superficial y relativa a las características ácido/base del material.

En el caso de las zeolitas, la región media del espectro infrarrojo ($250 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) puede dividirse en tres zonas siendo la información que aporta cada una de ellas, diferente:

- Zona entre $250 - 1300 \text{ cm}^{-1}$

En esta zona aparecen las bandas asociadas a vibraciones de la red zeolítica que permiten obtener información acerca de la estructura y de posibles cambios en la composición de la zeolita.

De acuerdo con la correlación FSK (Flanigen-Khatami-Szymanski)⁹⁹ se distinguen dos tipos de vibraciones:

- Vibraciones internas de los tetraedros TO_4 , insensibles a las variaciones de la estructura de la red. Las bandas asociadas a estas vibraciones son las que aparecen a $1150-950 \text{ cm}^{-1}$ (tensión asimétrica), $720-650 \text{ cm}^{-1}$ (tensión simétrica) y $500-420 \text{ cm}^{-1}$ (flexión del enlace T-O-T).
- Vibraciones externas relacionadas con los enlaces entre tetraedros, sensibles a la topología de la red. Las bandas correspondientes son las de tensión asimétrica ($1250-1050 \text{ cm}^{-1}$), tensión simétrica ($820-750 \text{ cm}^{-1}$), vibración del doble anillo ($650-500 \text{ cm}^{-1}$) y vibración de apertura de poro ($420-300 \text{ cm}^{-1}$).

En esta correlación las vibraciones no se asignan específicamente a grupos SiO_4 o AlO_4 sino a grupos TO_4 por lo que las frecuencias de vibración correspondientes son un promedio de la composición de la estructura.

- Zona entre $1300 - 2500 \text{ cm}^{-1}$

En esta zona aparecen, generalmente, las bandas correspondientes a vibraciones de deformación de moléculas orgánicas adsorbidas en la zeolita. Cuando se adsorben moléculas orgánicas básicas, la espectroscopia 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 las zeolitas^{100,101}

La piridina es una molécula básica cuya interacción con los centros ácidos tipo Brönsted da lugar a la formación del ión piridinio HPy^+ y con los centros ácidos tipo Lewis, a la especie Py:L , siendo ambas fácilmente distinguibles por espectroscopia infrarroja.

Tabla 3.1. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de la piridina líquida (Py) y coordinada a los centros Brönsted (HPy^+) y Lewis (Py:L)¹⁰².

Modo vibracional	Py	PyH^+	Py:L
8a $\nu_{\text{cc}(n)}$ (A_1)	1579	1655	1595
8b $\nu_{\text{cc}(n)}$ (B_1)	1572	1627	1575
19a $\nu_{\text{cc}(n)}$ (A_1)	1478	1490	1490
19b $\nu_{\text{cc}(n)}$ (B_1)	1439	1545	1455

De los distintos modos de vibración de la piridina líquida, protonada y coordinada a centros Lewis, el modo 19b (Tabla 3.1) es el que, generalmente, se utiliza para detectar y cuantificar ambos tipos de interacción. Los coeficientes de extinción de Hughes y White¹⁰³ 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 teniendo en cuenta el diámetro de las pastillas autoconsistentes de muestra (13 mm) y el peso de las mismas (10 mg) son:

- a. Piridina adsorbida en centros Brönsted: $\mu\text{mol Py/g} = 548.25 I_{1545}(\text{u.a.})$
 b. Piridina adsorbida en centros Lewis: $\mu\text{mol Py/g} = 262.27 I_{1455}(\text{u.a.})$

- Zona entre $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

En esta zona aparecen las vibraciones de tensión del enlace O-H de los grupos hidroxilo de las zeolitas, que son sensibles a variaciones de la estructura y de la composición. En una zeolita deshidratada pueden distinguirse varios tipos de grupos hidroxilo:

- OH pertenecientes a grupos silanoles terminales o situados en el interior de cavidades grandes, no perturbados por enlaces de hidrógeno o por interacción con la red¹⁰⁴. Las bandas aparecen a $\sim 3740 \text{ cm}^{-1}$.
- OH asociados a átomos de Al en la red (hidroxilos puente). Son grupos con acidez tipo Brönsted 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} .
- OH correspondientes a silanoles internos (grupos SiOH en defectos) que interaccionan con la red o con otros silanoles por enlaces de hidrógeno¹⁰⁴.

Presentan carácter ácido muy débil¹⁰⁵ y dan lugar a bandas muy anchas entorno a 3200-3250 cm⁻¹.

- OH asociados a diferentes tipos de Al extrarred o de sílice-alúmina amorfa, producidos en tratamientos térmicos o hidrotérmicos. La posición de la banda y la acidez del grupo depende de las características concretas de la especie formada¹⁰⁶.

Los espectros de IR se han obtenido en un equipo Nicolet 710 operando con transformada de Fourier. Para la zona 250-1300 cm⁻¹, las muestras se analizaron en estado sólido utilizando la técnica de la pastilla de KBr siendo la concentración de catalizador de un 0.5% en peso. Los estudios de adsorción de piridina se realizaron sobre pastillas autoconsistentes de muestra pura de 10 mg/cm². La muestra fue tratada a 400°C y vacío hasta la total eliminación de agua y material orgánico adsorbido sobre ésta. A continuación se registró el espectro (zona 3300-4000 cm⁻¹) a temperatura ambiente. La adsorción de piridina se realizó a temperatura ambiente y a 5 torr. Una vez alcanzado el equilibrio, las muestras se trataron a 150, 250 y 350°C en vacío durante una hora y el espectro (zonas entre 1300-2500 cm⁻¹ y 3300-4000 cm⁻¹) se registró a temperatura ambiente.

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

La espectroscopia 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) del espectro electromagnético corresponden a transiciones entre los niveles electrónicos de átomos, iones, complejos o moléculas. Las transiciones electrónicas que pueden tener lugar son:

- *Transiciones d-d.* Características de los complejos de metales de transición. Los metales de transición están caracterizados por una configuración electrónica 3dⁿ, 4dⁿ o 5dⁿ. Los iones aislados tienen cinco orbitales *d* degenerados (con la misma energía). En un complejo, la degeneración desaparece debido al campo creado por los ligandos y los cinco orbitales *d* tienen diferentes energías de acuerdo con la simetría del complejo y la naturaleza de los ligandos. En este caso, la radiación incidente provoca transiciones de electrones de un orbital *d* a otro cuando el nivel *d*

no está completamente ocupado ($0 < n < 10$). Las transiciones tienen lugar en la región del visible y son las responsables del color de la mayoría de estos complejos.

- *Transferencia de carga*: Implican transferencias electrónicas desde un orbital ocupado localizado sobre un átomo dador a un orbital no ocupado localizado sobre un átomo aceptor y, al igual que los orbitales moleculares, dependen de la geometría del complejo. Las transferencias de carga que tienen lugar en la esfera de coordinación del metal pueden ser de dos tipos: la transferencia desde un orbital localizado sobre el metal a un orbital localizado sobre el ligando ($M \rightarrow L$) y la transferencia en sentido inverso ($L \rightarrow M$). Las bandas de absorción debidas a estas transiciones se encuentran en la región UV del espectro.
- *Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$* : Implican saltos de electrones π o electrones n entre orbitales moleculares de moléculas orgánicas. Estas transiciones tienen lugar en la región UV. Otras transiciones ($n \rightarrow \sigma^*$ o $\sigma \rightarrow \sigma^*$) se encuentran únicamente en la región del UV lejano.

El ión Ti^{4+} no tiene orbitales d ocupados ($Ti: 4s^2 3d^2$) y únicamente presenta bandas de transferencia de carga $L \rightarrow M$. La posición de las bandas depende de la coordinación de los átomos de Ti. Así, en el espectro de absorción de la Ti-Silicalita se observan bandas a ~ 208 nm y a ~ 230 nm debidas a átomos aislados de Ti en coordinación tetraédrica y coordinación octaédrica, respectivamente¹⁰⁷. Especies poliméricas de Ti correspondientes a titanosilicato amorfo presentan bandas a ~ 270 nm¹⁰⁸, mientras que la anatasa (TiO_2) presenta una banda característica a ~ 330 nm.

En este trabajo se ha empleado la técnica de reflectancia difusa en la región UV-visible para determinar la coordinación del Ti en los catalizadores utilizados así como para confirmar la ausencia o presencia de especies poliméricas de Ti y/o anatasa.

Los espectros de reflectancia difusa en el rango 190-800 nm se obtuvieron en un espectrofotómetro Cary 5 de Varian equipado con una celda "Praying Mantis" de Harrick empleándose como patrón de referencia una zeolita β sin Ti.

3.3.4. Espectroscopia de absorción de rayos X

La espectroscopia de absorción de rayos X proporciona información sobre la estructura local del elemento estudiado. Esta técnica se basa en el aumento abrupto del coeficiente de

absorción de un material (*borde de absorción*) producido cuando la energía del rayo incidente sobrepasa la energía de ligadura de los electrones internos de alguno de los átomos constituyentes del material. 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 algunas decenas de eV por debajo y por encima del borde, y EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) correspondiente al resto del espectro (Figura 3.1).

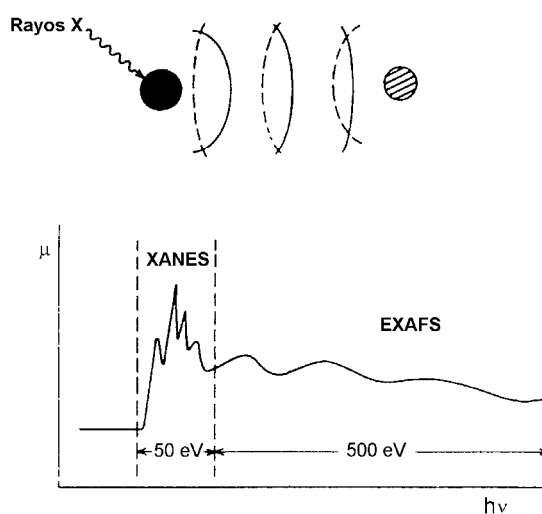


Figura 3.1. La absorción de radiación por parte de un átomo provoca la emisión de un fotoelectrón. Las interferencias entre la onda emitida y las ondas reflejadas por los átomos vecinos provocan las oscilaciones del coeficiente de absorción en el espectro de absorción de rayos X.

En algunos casos (p. 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 electrónicas entre un nivel de energía interno y algún estado discreto desocupado. La aparición de estos picos está relacionada con la simetría del entorno del átomo excitado. Sin embargo, no existe un modelo matemático sencillo para obtener dicha información a partir del espectro XANES por lo que únicamente se obtienen datos cualitativos por comparación con otros espectros de estructuras conocidas.

La ionización de un nivel interno en un átomo por la absorción de un fotón provoca la emisión de un electrón que se propaga como una onda esférica. La dispersión de esta onda por

los átomos próximos al átomo emisor provoca una serie de interferencias que, dependiendo de la longitud de onda del fotoelectrón emitido, la distancia entre el átomo emisor y los átomos vecinos y la diferencia de fase debida al proceso de dispersión, pueden ser constructivas o destructivas. Resultado de estas interferencias son las oscilaciones 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 Ti (4965 eV) se registraron en el EXAFS III del Laboratorio para la Utilización de Radiación Electromagnética (LURE) del CNRS en Orsay (Francia), utilizando la radiación sincrotrón generada en el anillo DCI (1.85 GeV y 250 mA) y un monocromador de Si (311) de doble cristal.

Los espectros XANES se normalizaron a la unidad con respecto al inicio de las oscilaciones EXAFS (45 eV por encima del borde de absorción). Las oscilaciones EXAFS fueron analizadas con el programa desarrollado por Michalowicz¹⁰⁹ para Macintosh.

3.3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite la detección y cuantificación de los elementos químicos presentes en la superficie del catalizador (excepto H) así como la caracterización del estado de oxidación y la coordinación de un elemento determinado.

Esta técnica se basa en el análisis de la distribución de la energía cinética de los fotoelectrones emitidos por una muestra al ser irradiada con una fuente de rayos X de baja energía. El impacto con fotones de frecuencia variable sobre la superficie de una muestra no da lugar a la emisión de fotoelectrones hasta alcanzar una frecuencia umbral. A frecuencias más altas, el exceso de energía de los fotones incidentes es transformado en energía cinética de los fotoelectrones emitidos. Así, aplicando el principio de conservación de la energía puede calcularse la energía de ligadura (E_b) de los electrones emitidos por un átomo determinado según la expresión:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi$$

donde $h\nu$ es la energía de la radiación incidente; E_k , la energía cinética de los electrones emitidos analizados y ϕ , la función de trabajo de espectrómetro (energía mínima necesaria de los electrones para poder ser detectados por el espectrómetro).

El potencial de ionización de un electrón (equivalente a la energía de ligadura) depende del entorno químico del átomo al que pertenece, por tanto la diferencia de energía entre un elemento en estado libre y el mismo elemento como parte de un compuesto observada por XPS proporciona información sobre el estado de oxidación de un elemento determinado así como el número de ligandos que posee y el carácter iónico/covalente del enlace que los une a dicho elemento¹¹⁰.

Por otra parte, el análisis por XPS permite conocer la composición química en la superficie del catalizador ya que la profundidad de escape de los electrones primarios se limita a unas pocas capas y la intensidad de la señal observada es función de los átomos presentes en la muestra. El análisis químico no sólo puede realizarse en la superficie sino también a una profundidad controlada. Esta técnica puede ser: destructiva, mediante decapado (*sputtering*) con Ar^+ de alta energía, o no destructiva, mediante XPS con resolución angular.

El análisis de las muestras por XPS se realizó en un espectrómetro ESCALAB 210 empleando la radiación (no monocromática) K_{α} del Mg (1253.6 eV), con una energía de paso de 50 eV y una potencia media de 240 w (20mA – 12 kV). Para el análisis químico de capas más internas se empleó la técnica de decapado de las muestras empleando un cañón de Ar^+ AG21.

3.3.6. Análisis químico

La composición química de los sólidos calcinados se determinó por espectrometría de absorción atómica. Esta técnica se basa en la medida de la radiación electromagnética absorbida por los átomos en 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 la 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 empleó para cuantificar el Ti y Al presentes en los catalizadores. El Si se determinó por diferencia.

La disgregación del sólido previamente calcinado a 900°C se realizó con una mezcla de HF y HNO₃ (relación 2:1 en peso) en botes de polipropileno durante 12 h y posteriormente se enrasó con agua a 100 ml.

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

3.4. REACCIONES DE OXIDACIÓN

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un matraz de vidrio de 25 ml de capacidad provisto de tres bocas e inmerso en un baño de aceite de silicona. La temperatura del baño se controla mediante un termómetro de contacto y la temperatura interna del medio de reacción mediante un termómetro de mercurio introducido por una de las bocas del matraz. Para evitar al máximo la posible evaporación de los reactivos, en otra de las bocas se acopla un refrigerante por el que pasa una corriente continua de agua cuya temperatura se mantiene por debajo de 5°C. En la tercera boca se acopla un septum a través del cual se extraen muestras a diferentes tiempos de reacción mediante una jeringa.

Tabla 3.2. Condiciones típicas de reacción utilizadas para la oxidación de los diferentes sustratos.

	Sustrato (mmol)	Oxidante (mmol)	Disolvente (g)	Catalizador (mg)	T (°C)
Alcanos	16.5	1.3	11.8	100	60
Olefinas	16.5	4.1	11.8	100	50
Alcoholes	16.5	4.1	11.8	100	65
Terpenos	16.5	19.8	11.8	100	70
Ácidos grasos	1.0	0.25	2.0 ^a	30	50

a. ml

Las condiciones de reacción típicas, a no ser que se indique lo contrario, se especifican en la Tabla 3.2. Inicialmente se introducen en el matraz el sustrato, el disolvente y el oxidante. La mezcla se agita vigorosamente y una vez homogeneizada se extrae una alícuota para determinar la concentración inicial de oxidante. Posteriormente se introduce el catalizador y se sumerge el matraz en el baño de aceite que se encuentra a la temperatura de reacción

(tiempo cero). El catalizador se añade a temperatura ambiente debido a que si se abre el sistema para introducir el sólido cuando la mezcla se encuentra a la temperatura de reacción, hay una fuerte evaporación de los reactivos más volátiles.

Las muestras extraídas a diferentes tiempos de reacción se filtran para separar el catalizador y el líquido se guarda en un vial y bajo refrigeración para su análisis posterior.

3.5. ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE PRODUCTOS

3.5.1. *Análisis de los productos de reacción*

Los análisis de los productos de reacción se realizaron por cromatografía gaseosa. El cromatógrafo de gases empleado fue un Varian 3300 equipado con un detector de ionización de llama (FID). La columna utilizada para la separación de los productos fue una capilar (%5 de metilfenilsilicona, HP-5) de 25 m de longitud.

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

- Gas portador: He
- Presión de He en cabeza de columna: 9 psi (~2 ml/min).
- Relación de split: 50
- Temperatura del inyector: 250°C
- 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 sustrato de partida se detallan en la Tabla 3.3.

En el caso de los ácidos grasos, el análisis de los productos de reacción por cromatografía gaseosa requiere una silylación previa de la muestra. El procedimiento empleado es el siguiente¹¹¹: se toman 10 µl de la muestra de reacción y se adicionan 10 o 70 µl de *N*-metil-*N*-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida dependiendo si la reacción se ha llevado a cabo en acetonitrilo o en metanol. La mezcla se agita vigorosamente y se deja reposar 15 minutos como mínimo para que la reacción tenga lugar.

Los productos se identificaron por espectrometría de masas (GC-MS), comparándose los espectros obtenidos con los de los compuestos puros. El espectrómetro de masas empleado fue un FISIONS MD 800 con un detector de cuadrupolo y acoplado a un cromatógrafo de gases FISIONS GC 8000 equipado con una columna capilar DB5 (J&W Scientific, 60 m).

Tabla 3.3. Programas de temperaturas empleados para los diferentes sustratos.

	temperatura inicial (°C)	tiempo inicial (min)	velocidad (°C/min)	temperatura final (°C)	tiempo final (min)
olefinas	35 ^a	3	10	200	5
alcoholes	50 ^b	3	10	200	5
alcanos	35	3	10	200	5
ácidos grasos	80	0	30	300	10
terpenos	90	8	10	200	10

a. Dependiendo del tamaño de la olefina, la temperatura inicial fue de 35, 50 o 100°C.

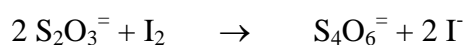
b. Dependiendo del tamaño del alcohol, la temperatura inicial fue de 50, 80 o 100°C.

En algunos casos, con terpenos principalmente, se empleó la espectroscopia infrarroja (IR-GC) con el fin de determinar la presencia o ausencia de grupos hidroxilo y/o grupos carbonilo en los productos de reacción. El análisis se realizó en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 equipado con una columna capilar y con un detector IR modelo 5965A y un detector FID acoplado en serie.

3.5.2. Determinación de la cantidad de hidroperóxido

El hidroperóxido presente en las muestras extraídas se cuantificó por iodometría. Ésta consiste en la valoración con tiosulfato del yodo liberado por la acción reductora del ión yoduro sobre sistemas fuertemente oxidantes.

En el caso del H₂O₂, las reacciones que tienen lugar durante la valoración son:



Dependiendo del tipo de oxidante empleado (H₂O₂ o TBHP), el procedimiento empleado fue diferente:

a. Valoración del H₂O₂^{112,113}:

En un matraz erlenmeyer de 25 ml se introducen ≈ 0.2 g de muestra, 10 g de una disolución acuosa 4N de H_2SO_4 , 1 g de KI y unas gotas de heptamolibdato amónico como catalizador y se valora con una disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentración conocida ($\approx 0.02\text{N}$). Cuando se encuentra próximo el punto final (la disolución toma un color amarillo pálido) se añaden unas gotas de disolución de almidón (2 g/l) como indicador y se sigue valorando hasta el punto final (viraje de azul intenso a incoloro).

b. Valoración del TBHP^{114,115}:

En un matraz erlenmeyer de 250 ml se introduce la muestra (≈ 0.2 g), 25 ml de una disolución al 40% de ácido acético en alcohol *iso*-propílico y 2 g de NaI. La mezcla se calienta a reflujo y se deja hervir al menos durante un minuto. Posteriormente se añaden 100 ml de agua fría y se valora con una disolución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentración conocida hasta que la mezcla se vuelva incolora (punto final).

El porcentaje en peso de hidropéroxido presente en la muestra se calcula a partir de la ecuación:

$$\% \text{oxidante} = 0.5 \frac{M V Pm}{g} 100$$

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

3.6. CÁLCULOS

Los detectores de ionización de llama (FID) producen una señal proporcional a la masa del producto detectado en la muestra analizada, que queda reflejada 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. Dividiendo el área de cada producto (A_j) por su correspondiente factor de respuesta (f_j) se obtiene el área corregida (A_{jc}).

Los factores de respuesta empleados en el análisis cuantitativo de las muestras de reacción se han tomado de la bibliografía¹¹⁶ o bien han sido calculados a partir de los compuestos puros.

Al normalizar todas las áreas corregidas se obtiene directamente la fracción másica de cada producto (ω_j):

$$\omega_j (\%) = \frac{A_{jc}}{\sum A_{jc}} 100$$

y a partir de las fracciones másicas, dividiendo por el peso molecular (Pm_j), se obtienen las fracciones molares (x_j):

$$x_j = \frac{\omega_j / Pm_j}{\sum \omega_j / Pm_j}$$

Puesto que, inicialmente, la fracción molar del compuesto de partida es la unidad y suponiendo que el número total de moles no varía a lo largo de la reacción, la conversión de sustrato (χ_s) se calcula como:

$$\chi_s (\%) = (1 - x_s) 100$$

siendo x_s la fracción molar del sustrato en la muestra analizada.

Generalmente, el oxidante está en defecto con respecto al sustrato por lo que, si todo el oxidante se consumiera en la oxidación del sustrato, existe una conversión máxima que se define como:

$$\chi_{max} (\%) = \frac{\text{moles iniciales de oxidante}}{\text{moles iniciales de sustrato}} 100$$

y se calcula a partir de las cantidades de sustrato y oxidante introducidas inicialmente en el matraz.

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

$$S_i (\%) = \frac{\text{moles producto } i}{\text{moles sustrato convertidos}} = \frac{x_i}{1 - x_s} 100$$

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

$$\mathcal{X}_{\text{oxidante}} (\%) = 100 \left(1 - \frac{(\% \text{oxid})_t}{(\% \text{oxid})_{t=0}} \right)$$

La selectividad con respecto al oxidante se define como:

$$S_{\text{oxidante}} (\%) = \frac{\text{moles oxidante consumidos en la oxidación del sustrato}}{\text{moles totales de oxidante consumido}} = \frac{n_{s0} \mathcal{X}_s}{n_{\text{oxid}0} \mathcal{X}_{\text{oxid}}} 100$$

donde n_{s0} y $n_{\text{oxid}0}$ 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 de Ti, a un tiempo de reacción dado que, en nuestro caso, ha sido el tiempo inicial de la reacción. Así, el TON se ha calculado según la ecuación:

$$TON = \frac{\text{moles sustrato convertidos}}{\text{moles Ti} \cdot t} = \frac{r_0}{n_{Ti}}$$

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

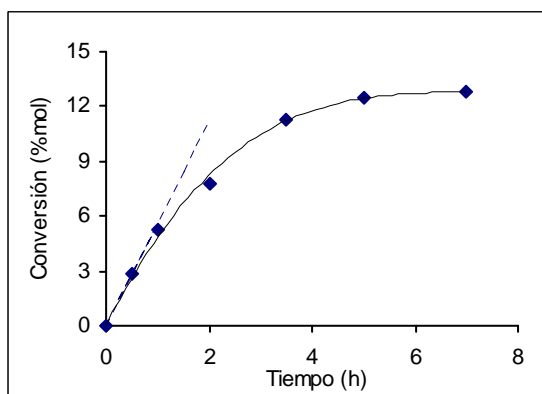


Figura 3.2. Conversión de 1-hexeno en la reacción de epoxidación con H_2O_2 sobre una zeolita Ti- β .

A tiempos de reacción cortos la cinética de la reacción puede considerarse de 1^{er} orden y los puntos de la representación $\chi_s = f(t)$ (Figura 3.2), para aquellos valores de $\chi_s < 10\%$ de la conversión máxima, pueden ajustarse a una recta que pasa por el origen y cuya pendiente es $d\chi/dt$. La velocidad inicial r_0 se calcula entonces como

$$r_0 = -\frac{dn_s}{dt} = n_{s0} \frac{d\chi_s}{dt}$$

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

4. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA ZEOLITA Ti-β

El estudio de la actividad de la zeolita Ti-β como catalizador de oxidación se ha realizado empleando sustratos de diferente naturaleza: olefinas, alcoholes y alcanos. En cada uno de ellos se ha estudiado la influencia tanto de las propiedades del catalizador (composición química, propiedades hidrófilas/hidrófobas) como de los parámetros propios de la reacción química (estructura del sustrato, tipo de oxidante, disolventes, concentración de reactivos, temperatura, ...). En una primera parte del trabajo, y con el objeto de poder comparar la actividad de diferentes catalizadores, se han empleado moléculas modelo que no presentan ningún tipo de restricciones estéricas en su difusión a través de los canales de la zeolita Ti-β. Las moléculas test elegidas son: 1-hexeno en el caso de las olefinas, ciclohexanol en el caso de los alcoholes y ciclohexano para el estudio de reactividad de alcanos.

4.1. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS

4.1.1. La zeolita Ti-β como catalizador de epoxidación: comparación con la TS-1

La principal limitación de la TS-1 como catalizador en la epoxidación de olefinas proviene del tamaño de éstas y de sus correspondientes epóxidos, ya que deben de ser lo suficientemente pequeños ($<5.5 \text{ \AA}$) como para poder difundir sin problemas a través del sistema de canales de esta zeolita. De hecho, Romano y col.¹¹⁷ ya observaron que la actividad de la TS-1 en la oxidación de ciclohexeno era del orden de 30 veces inferior a la del 1-hexeno. En este sentido, el mayor diámetro de poro de la zeolita Ti-β con respecto a la TS-1 permitiría la oxidación de sustratos más voluminosos.

El efecto del tamaño de poro sobre la reactividad de las zeolitas con Ti, TS-1 y Ti-β, se estudió utilizando olefinas de diferente tamaño y empleando H₂O₂ como agente oxidante.

La composición química de las diferentes zeolitas empleadas en este estudio se detalla en la Tabla 4.1. Las zeolitas Ti-β utilizadas fueron sintetizadas en medio básico en ausencia de cationes alcalinos, según se describe en el apartado 3.2.1 de la parte experimental. Todas

las muestras calcinadas presentan la banda a 960 cm^{-1} en el espectro de infrarrojo característica de las Ti-zeolitas y el espectro en la región UV-Visible muestra bandas entre 205 y 230 nm atribuidas a Ti en posiciones de red con una coordinación entre 4 y 6⁷⁴, no observándose bandas a 270 y 330 nm correspondientes a titanosilicatos amorfos o anatasa, respectivamente.

Tabla 4.1. Composición química de las zeolitas empleadas.

Catalizador	Composición química	
	% TiO ₂	Si/Al
EURO TS-1 ^a	3.21	∞
BA1	7.98	120
BA2	5.97	106
BA3	3.03	52

a. Muestra suministrada por el Profesor P.A. Jacobs y utilizada como referencia en cuatro laboratorios europeos (ref. 118).

Los resultados obtenidos en la epoxidación de las diferentes olefinas con H₂O₂ sobre TS-1 y Ti-β empleando metanol como disolvente se presentan en la Tabla 4.2.

Como puede observarse, la zeolita Ti-β es un catalizador activo en la epoxidación de olefinas utilizando H₂O₂ como oxidante. Además, esta zeolita de poro grande permite la oxidación de sustratos más voluminosos para los que la TS-1 es prácticamente inactiva.

Tabla 4.2. Epoxidación de diferentes olefinas con H₂O₂ sobre las zeolitas TS-1 y Ti-β.

Olefina	Catalizador	t _{reacción} (h)	Actividad (mol/mol Ti)	Selectividad H ₂ O ₂ (%)	Selectividad a productos (% molar)		
					Epóxido	Glicol	Metilglicoléter
1-hexeno ^a	EURO TS-1	3.0	27	80	96	-	4
	BA1	3.0	10	80	12	8	80
Ciclohexeno ^a	EURO TS-1	3.0	0.6	-	100	-	-
	BA2	3.5	12	83	-	-	100
1-dodeceno ^b	EURO TS-1	3.5	58	68	77	23	-
	BA3	3.5	69	87	-	100	-
Ciclododeceno ^b	EURO TS-1	4.0	3	26	66	34	-
	BA3	3.5	16	71	80	20	-

a. 33 mmol olefina, 0.257 g H₂O₂ (35% en peso), 23.6 g MeOH, 200 mg catalizador, T = 25°C.

b. 33 mmol olefina, 0.822 g H₂O₂ (35% en peso), 23.6 g EtOH, 200 mg catalizador, T = 80 °C.

A pesar de que en las condiciones de reacción estudiadas, la zeolita TS-1 es más activa que la Ti-β en la oxidación de olefinas lineales relativamente pequeñas (1-hexeno), este orden se invierte al aumentar la longitud de la cadena lineal (1-dodeceno). Puesto que, aparentemente, la principal diferencia entre ambas zeolitas, además del tamaño de poro, es la presencia de Al en la red de las muestras de Ti-β utilizadas, la mayor actividad de la TS-1 frente a la Ti-β en la oxidación de sustratos pequeños podría atribuirse a una influencia negativa del Al sobre los centros de Ti de la zeolita Ti-β¹¹⁹. No obstante, estos resultados también podrían sugerir que la reactividad intrínseca de los átomos de Ti en la Ti-β es menor que en la TS-1 como consecuencia de las diferencias estructurales entre ambas zeolitas. Estos aspectos se discutirán más adelante. Por otra parte, la actividad de la TS-1 cae drásticamente en la oxidación de olefinas cíclicas mientras que la actividad de la zeolita Ti-β es prácticamente la misma tanto para 1-hexeno como para ciclohexeno. Sin embargo, no ocurre lo mismo en las olefinas de mayor peso molecular, donde la actividad de la zeolita Ti-β disminuye considerablemente al pasar de 1-dodeceno a ciclododeceno (Tabla 4.2). Este hecho parece indicar que, incluso en los canales de la zeolita de poro grande Ti-β, existen restricciones estéricas para la molécula de ciclododeceno.

Con el fin de comprobar si la disminución de actividad se debe a restricciones estéricas impuestas por el tamaño de poro de las zeolitas, se ha estudiado la difusión de distintas olefinas a través de las estructuras MFI y BEA mediante el programa gráfico de simulación molecular Insigth II de Biosym para Silicon Graphics. Con el programa de minimización de energía se ha calculado la conformación zeolita/reactante correspondiente al mínimo de las interacciones electrostáticas y de Van der Waals para la difusión de la molécula a través de los canales de la zeolita.

Los resultados obtenidos muestran que el 1-hexeno, una molécula lineal relativamente pequeña, puede penetrar fácilmente a través del sistema de canales de ambas zeolitas, mientras que la molécula de 1-dodeceno, aunque puede desplazarse a través de los canales rectilíneos de la estructura MFI (Figura 4.1), tiene grandes dificultades para difundir los canales sinuosos de dicha estructura debido a la aparición de interacciones repulsivas con las paredes de la zeolita. Por el contrario, esta molécula no presenta problemas de difusión en los canales de mayor tamaño de la estructura BEA. Ello implica que no todos los centros de Ti de la TS-1 son accesibles para esta molécula y explicaría el cambio en el orden de reactividad entre TS-1 y Ti-β al pasar de 1-hexeno a 1-dodeceno (Tabla 4.2).

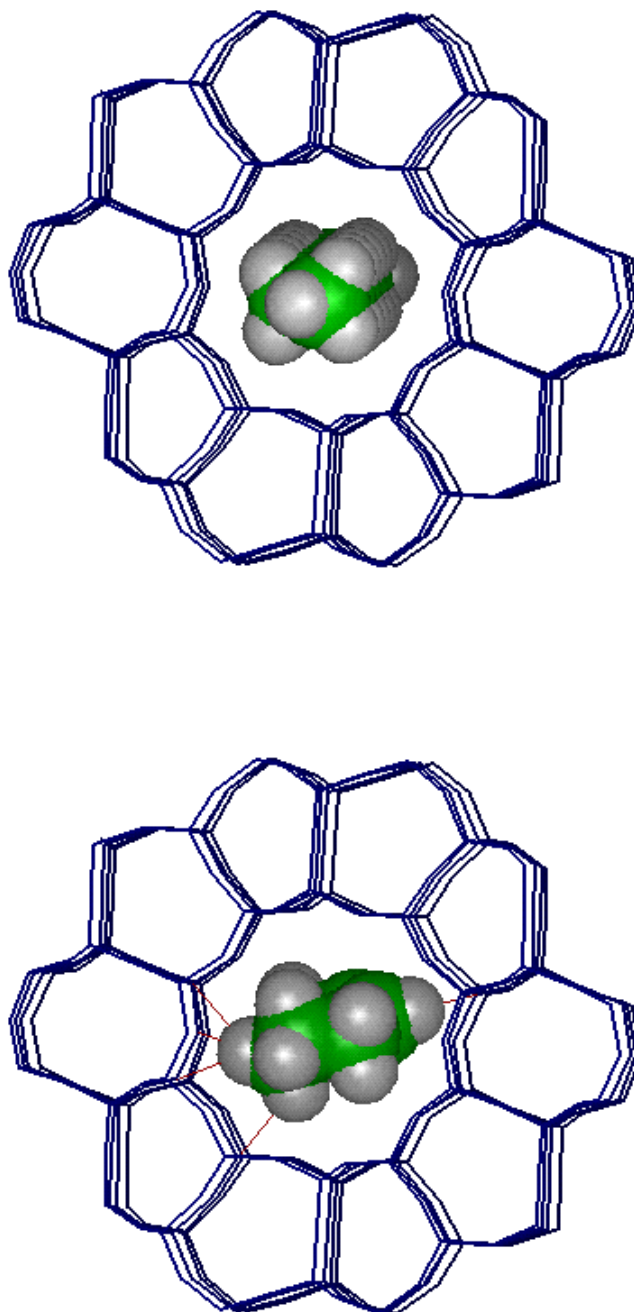


Figura 4.1. Difusión de la molécula de 1-dodeceno (arriba) y ciclohexeno (abajo) por el interior de los canales rectilíneos de la estructura MFI. Las líneas rectas que unen la zeolita y la molécula representan la existencia de interacciones entre la pared de la zeolita y la molécula.

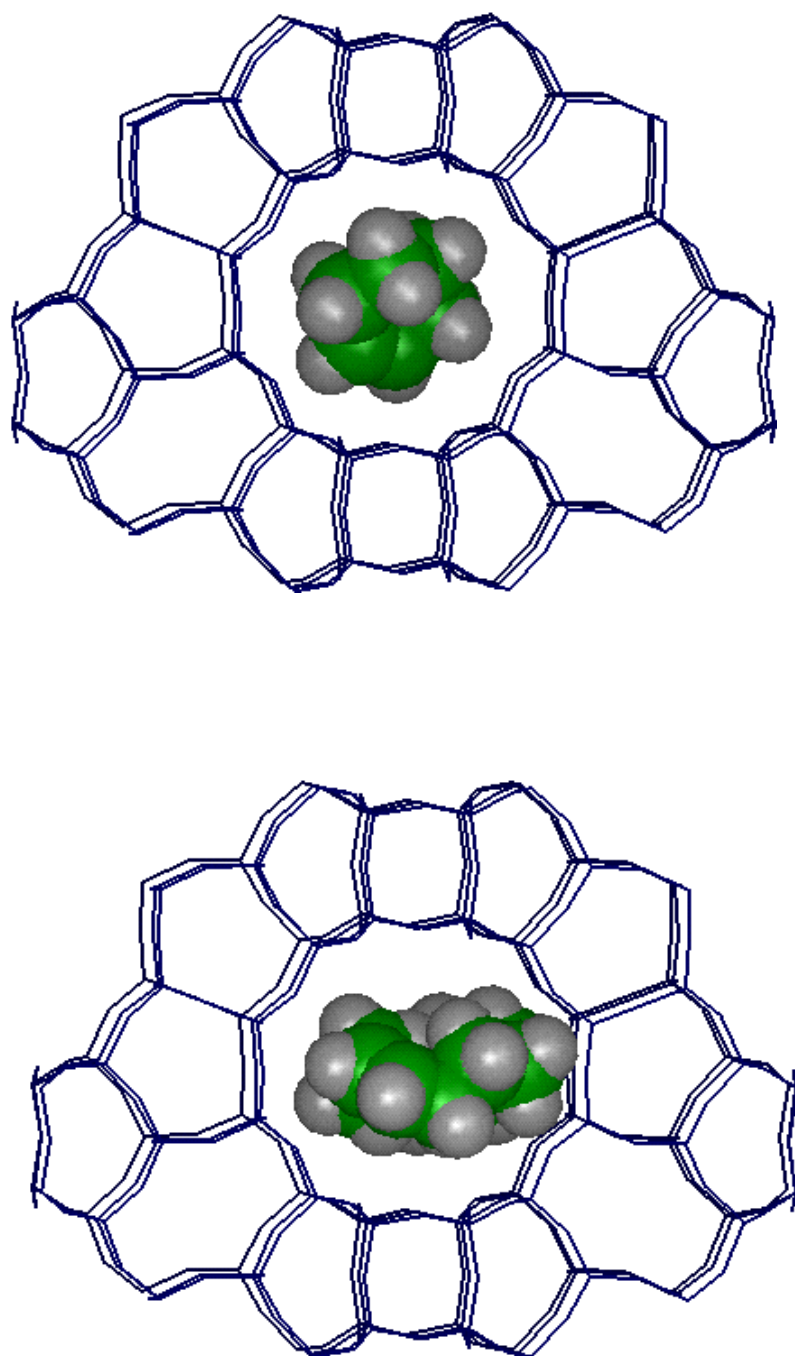


Figura 4.2. Representación de la molécula de ciclohexeno (arriba) y de ciclododeceno (abajo) en el interior de la cavidad de la estructura BEA. Aunque la molécula de ciclododeceno puede acomodarse en el interior de la cavidad originada en el cruce de canales, su difusión a través de los canales está fuertemente impedida.

Con respecto a las olefinas cíclicas, la difusión del ciclohexeno a través de la estructura MFI está fuertemente impedida (Figura 4.1) lo que concuerda con la baja actividad de la TS-1 para esta molécula. En el interior de la estructura BEA, por el contrario, no existe ningún tipo de impedimento estérico para acomodar esta molécula (Figura 4.2), lo que confirma el resultado experimental de que la actividad de la zeolita Ti- β es muy similar para el 1-hexeno y el ciclohexeno (Tabla 4.2).

Por otra parte, aunque la molécula de ciclododeceno puede acomodarse fácilmente en el interior de las cavidades de la estructura BEA (Figura 4.2), su difusión a través de los canales está fuertemente impedida. Por tanto, la disminución de actividad de la Ti- β observada en esta molécula podría deberse a que únicamente son accesibles los centros de Ti localizados en las cavidades de la superficie externa correspondientes al final de los canales.

La selectividad con respecto al H_2O_2 es muy similar en ambas zeolitas cuando el sustrato es pequeño, tal y como se observa en la Tabla 4.2 para el 1-hexeno, mientras que para moléculas de mayor tamaño la selectividad es mayor en la Ti- β . Además, se observa que la selectividad con respecto al oxidante disminuye al aumentar el tamaño del sustrato. Las reacciones de oxidación de la olefina y de descomposición del H_2O_2 en H_2O y O_2 son reacciones competitivas de forma que, al disminuir la velocidad de oxidación de la olefina (debido bien a problemas difusionales bien a una menor reactividad intrínseca del propio sustrato), se favorece la reacción de descomposición y, consecuentemente, disminuye la selectividad con respecto al H_2O_2 .

En cuanto a la distribución de los productos obtenidos, el epóxido es el producto mayoritario en la oxidación de olefinas con TS-1, mientras que en las muestras de Ti- β utilizadas en este estudio, los productos mayoritarios son, excepto en el caso del ciclododeceno, los resultantes de la apertura del anillo del epóxido por la adición de una molécula prótica (agua o el alcohol empleado como disolvente) según el esquema presentado en la Figura 4.3.

Un anillo de epóxido no puede tener ángulos de enlace normal sp^3 de 109° sino que los ángulos internucleares son de 60° , lo que origina una gran tensión en el anillo¹²⁰. Esto, unido a la polaridad del enlace C-O, contribuye a la alta reactividad de los epóxidos comparada con

la de otros éteres. La reacción característica de los epóxidos es la apertura del anillo, que puede ocurrir bajo condiciones alcalinas o ácidas.

En zeolitas, los centros de los tetraedros TO_4 están ocupados por átomos de silicio o aluminio en una relación Si/Al que puede variar entre 1 y ∞ . La diferente valencia del Si(IV) y el Al(III) da lugar a la aparición de una carga negativa en la red cristalina por cada átomo de aluminio que se incorpora. Durante la síntesis del material estas cargas negativas suelen estar compensadas por cationes inorgánicos (alcalinos o alcalinotérreos) o cationes orgánicos. El intercambio de estos cationes de compensación por protones o la descomposición térmica del compuesto orgánico da lugar a la aparición de centros ácidos de tipo Brønsted¹²¹ (Figura 4.4), cuya fortaleza ácida es comparable a la del ácido sulfúrico¹²². Por otra parte, la fortaleza ácida de estos centros se incrementa a medida que disminuye el contenido de Al en la zeolita, hasta alcanzar un valor máximo cuando todos los centros de Al están aislados, es decir, no tienen ningún átomo de Al en su segunda esfera de coordinación (centros ONNN).

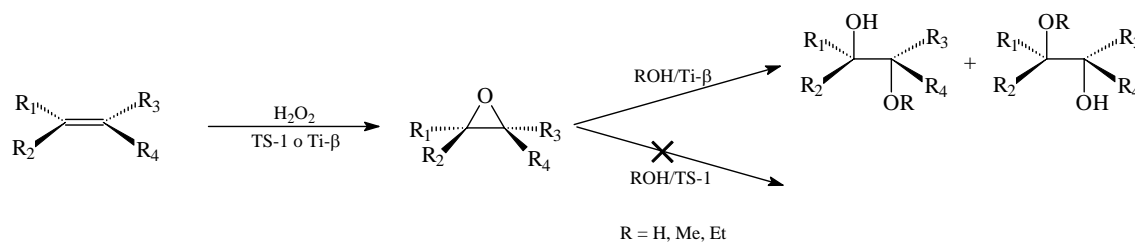


Figura 4.3. Epoxidación de olefinas sobre Ti-β y TS-1 empleando alcoholes como disolventes.

En el caso de la Ti-β, la apertura del epóxido se produciría, en principio, sobre los centros ácidos Brønsted asociados a los átomos de Al presentes en las muestras de la Tabla 4.2. Este mismo efecto se ha observado cuando elementos trivalentes tales como Al, Ga o Fe se introducen en la estructura de la Ti-silicalita¹²³.

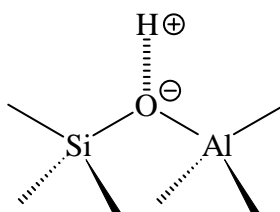


Figura 4.4. Representación de los centros ácidos tipo Brønsted debidos a la sustitución isomórfica de átomos de Si por átomos de Al en zeolitas.

La presencia de átomos de Al en zeolitas con Ti da lugar a la aparición de catalizadores bifuncionales con propiedades ácidas debidas a los átomos de Al y propiedades redox debidas a los átomos de Ti. Existen algunos procesos, como la obtención de éteres cíclicos a partir de linalool^{124,125}, donde esta característica es importante pero, en general, la presencia de Al afecta negativamente tanto a la actividad de estos materiales como catalizadores de oxidación^{126,127} como a la distribución de productos^{123,128,129}.

En el caso particular de la epoxidación de olefinas, la presencia de Al en la zeolita Ti- β disminuye la selectividad de este catalizador con respecto a la obtención del epóxido que es el producto deseado. Así pues, sería interesante obtener la zeolita Ti- β sin Al. Sin embargo, en las condiciones de síntesis en medio básico en ausencia de iones alcalinos^{35,37}, método por el que se han obtenido las muestras de Ti- β de la Tabla 4.2, no es posible obtener la zeolita Ti- β sin Al ya que es necesaria la presencia de elementos trivalentes (Al, B, Ga, ...) para que se produzca la nucleación¹³⁰, por lo que el valor límite de la relación Si/Al en el sólido final que puede alcanzarse por este método es de 150¹³¹.

Todo lo expuesto anteriormente centró el interés de nuestro laboratorio en la obtención de la zeolita Ti- β sin Al por síntesis directa y con un procedimiento fácilmente reproducible. Con este fin se fueron desarrollando diferentes métodos de síntesis¹³². A continuación se describen brevemente la características del material obtenido por estos nuevos procedimientos así como su actividad catalítica en la epoxidación de olefinas.

4.2.1. Nuevos métodos de síntesis de la zeolita Ti- β : implicaciones sobre la actividad y selectividad.

La síntesis a partir de un cogel SiO₂/TiO₂ permite obtener la zeolita Ti- β con altos rendimientos y en la que la cantidad de Al presente en el sólido final puede reducirse hasta un valor límite en la relación Si/Al de 300^{38,96}. Una vez calcinadas las muestras de Ti- β obtenidas por este método presentan la banda característica a 960 cm⁻¹ en el espectro de infrarrojo y no se detectan bandas correspondientes a Ti extrarred (270 y 330 nm) en la región UV-Visible. Estos resultados, junto con otros datos de caracterización complementarios, indican que en estas muestras el Ti se encuentra formando especies tetraédricas aisladas en la red de la zeolita Ti- β .

Como puede observarse en la Tabla 4.3, la selectividad a epóxido en la oxidación de 1-hexeno con H₂O₂ de una Ti-β obtenida por el método de cogel y con una relación Si/Al = 300 ha mejorado sensiblemente con respecto a la de una zeolita Ti-β de relación 123 obtenida en medio básico y en ausencia de alcalinos. Además, también se observa un aumento de la actividad en la muestra con menor contenido en Al, lo que parece indicar que el Al no sólo disminuye la selectividad a epóxido sino que también afecta negativamente a la actividad del Ti.

Sin embargo, a pesar de que mediante este procedimiento de síntesis se ha reducido considerablemente el contenido en Al de la Ti-β, la apertura del epóxido aún sigue produciéndose en gran extensión y, por tanto, será necesario reducir aún más el contenido en Al de esta zeolita para mejorar la selectividad a epóxido.

Tabla 4.3. Influencia del método de síntesis en la actividad y selectividad de la zeolita Ti-β durante la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ y metanol como disolvente^a.

Muestra	Método de síntesis	Composición química		TON (mol/mol Ti h)	Selectividad epóxido ^b (%)
		Si/Al	%TiO ₂		
BA4	m. básico sin alcalinos	123	4.77	14.9	14.6
BC1	cogel	300	4.69	20.8	25.9
BS1	siembra	∞	2.50	28.6	75.4
BF1	fluoruros	∞	2.52	32.2	96.4

a. Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental.

b. Datos al 25% de la conversión máxima de 1-hexeno.

El método de siembra se desarrolló tras la observación de que la zeolita Ti-β continúa creciendo tras la total incorporación del Al¹³⁰. De este modo, empleando semillas de zeolita Al-β, la zeolita Ti-β sin Al puede crecer sobre éstas y el contenido total de Al en el sólido final estará determinado por el Al presente en las mismas. Por tanto, si se emplean semillas desaluminizadas, el contenido final de Al puede reducirse a nivel de trazas (Si/Al > 1000)³⁹. Más recientemente, van der Waal y col.¹³³ también han sintetizado la zeolita Ti-β sin Al empleando semillas de B-β desboronizadas e hidróxido de di(ciclohexilmetil)dimetil amonio como director de estructura.

Los cristales obtenidos por este método de síntesis están constituidos por dos zonas con diferente composición química (Figura 4.5)¹³¹: una zona interior constituida por Al y Si y una

zona exterior formada por Ti y Si. Dado que el tamaño de cristal de las semillas de zeolita β es inferior a $0.05 \mu\text{m}$ y el del sólido final es de unos $0.5 \mu\text{m}$, la zona formada exclusivamente por Si y Ti puede llegar a constituir hasta el 90% del total de la masa del cristal.

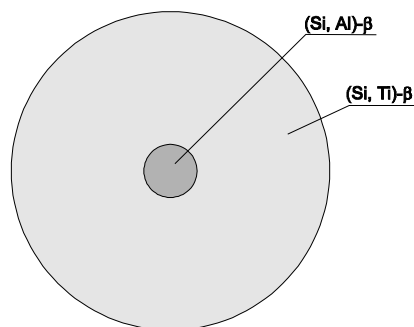


Figura 4.5. Representación esquemática de la composición química de la zeolita Ti- β preparada por el método de siembra

Cuando se comparan los resultados obtenidos en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 en metanol sobre una Ti- β sin Al sintetizada por el método de siembra con los obtenidos con muestras sintetizadas por los procedimientos anteriores (Tabla 4.3) se observa, no sólo una mejoría en la selectividad a epóxido, sino también una mayor actividad catalítica por centro de Ti.

Los resultados de la Tabla 4.3 muestran una tendencia a aumentar la actividad catalítica de la zeolita Ti- β a medida que disminuye el contenido en Al de la misma, o lo que es lo mismo, que la presencia de Al en la estructura de la zeolita Ti- β tiene un efecto negativo sobre la actividad del Ti. Este efecto se estudiará con más detalle más adelante.

La síntesis en presencia de iones F^- ha permitido obtener la zeolita Ti- β sin Al directamente sin necesidad de siembra^{40,98}. Por otra parte, los materiales sintetizados por este procedimiento presentan un carácter fuertemente hidrófobo^{134,135} debido, principalmente, a la baja concentración de defectos de conectividad (grupos Si-O $^-$ o Si-OH) en la estructura cristalina.

Todas las zeolitas sintetizadas en medio básico (en ausencia de alcalinos, a partir del cogel o por siembra) contienen un gran número de defectos de conectividad cuya presencia,

además de causar una baja estabilidad térmica, confiere un considerable carácter hidrófilo a estos materiales¹³⁴ incluso en ausencia de Al. En las reacciones de oxidación se combinan compuestos muy polares (H₂O₂) con otros de carácter apolar (alcanos, alquenos, aromáticos,...) para dar lugar a otros compuestos de polaridad intermedia (alcoholes, cetonas, epóxidos,...) por lo que el carácter hidrófilo/hidrófobo del catalizador puede ser un factor muy importante ya que determinará la concentración de unos reactivos u otros en las proximidades de los centros activos.

Al comparar los resultados obtenidos en la reacción de epoxidación de 1-hexeno sobre dos muestras de Ti-β sin Al y con exactamente el mismo contenido en Ti (Tabla 4.3) se observa que la Ti-β sintetizada en presencia de fluoruros (BF1) no sólo es más activa que la muestra obtenida por el método de siembra (BS1) sino que la primera es mucho más selectiva al epóxido. No obstante, la selectividad a epóxido en la muestra BF1 disminuye por debajo del 100% para conversiones de sustrato superiores al 30% con respecto del máximo (Figura 4.6).

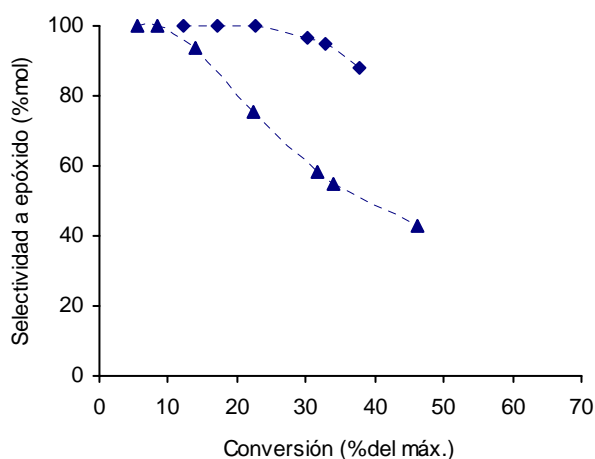


Figura 4.6. Selectividad a epóxido de la zeolita Ti-β sin Al obtenida por diferentes métodos de síntesis: (Δ) muestra BS1 y (◊) muestra BF1. Condiciones experimentales: ver procedimiento experimental.

Este hecho parece indicar que, además de los centros ácidos asociados a la presencia de átomos de Al en la red, en la zeolita Ti-β existen otros centros ácidos capaces de catalizar la reacción de apertura del epóxido. Por tanto, con el fin de determinar qué otras especies

podrían ser capaces de catalizar la ruptura del anillo oxirano, se ha realizado un estudio más detallado sobre esta reacción cuyos resultados se detallan en el siguiente apartado.

4.1.2. Apertura del epóxido: naturaleza de las especies ácidas presentes en zeolitas con Ti y sin Al.

La observación de reacciones secundarias durante las oxidaciones catalíticas sobre zeolitas con Ti que, normalmente, eran catalizadas por ácidos sugirió, desde un principio, la presencia de centros ácidos en este tipo de catalizadores^{63,86,117,123}. La presencia de estos centros se atribuye a:

- la presencia de metales trivalentes tales como Al^{3+} , Fe^{3+} , B^{3+} , Ga^{3+} , ... que dan lugar a centros ácidos tipo Brönsted^{86,136};
- la formación de un complejo por la interacción de una molécula de H_2O_2 y una molécula prótica con el centro de Ti durante la reacción y que puede actuar como un centro ácido tipo Brönsted^{63,82} (ver Figura 1.14);
- la coordinación insaturada de los iones Ti^{4+} , por lo que éstos actuarían como centros ácidos tipo Lewis^{137,138,139}.

Así mismo hay que tener en cuenta que los grupos SiOH , cuya concentración aumenta al disminuir el contenido en Al, también son centros ácidos aunque de carácter muy débil¹⁰⁵.

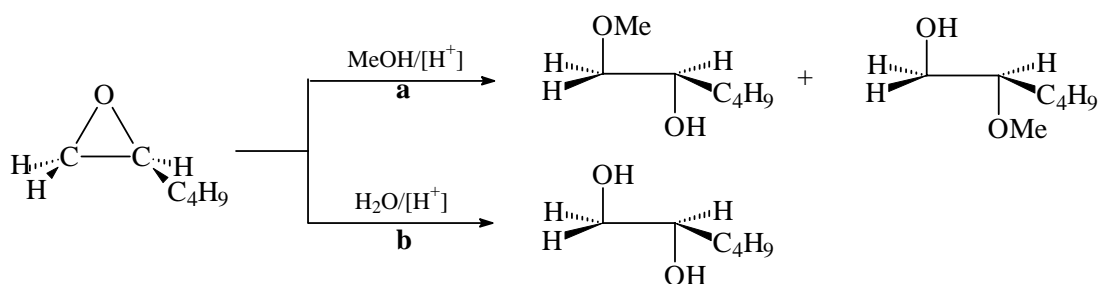


Figura 4.7. Apertura del epóxido de 1-hexeno por adición de una molécula prótica.

Con el objeto de determinar la naturaleza de los centros ácidos responsables de la apertura del epóxido en Ti-zeolitas que no contienen aluminio se ha llevado a cabo una serie de experimentos utilizando el epóxido de 1-hexeno como sustrato y metanol como

disolvente¹. En estas condiciones los productos principales son los resultantes de la adición de una molécula de metanol al epóxido, según se muestra en la reacción **a** de la Figura 4.7.

El agua es más nucleófilo que el metanol y, por tanto, la formación de glicoles (reacción **b** de la Figura 4.7) debería estar más favorecida que la formación de metoxialcoholes; sin embargo, la baja concentración de agua con respecto al metanol en las condiciones de reacción utilizadas, hace que la primera reacción sea muy lenta y únicamente se observe la formación de glicoles a tiempos de reacción largos (altas conversiones del sustrato).

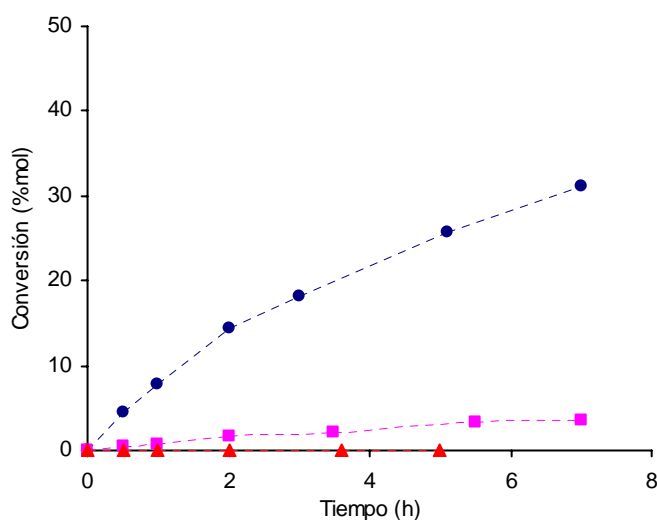


Figura 4.8. Influencia del contenido en Al de la zeolita β en la reacción de apertura del epóxido. (•) Si/Al = 20; (◻) Si/Al = 700; (◻) Si/Al = ∞ .

En la Figura 4.8 se representan los datos obtenidos durante la reacción del 1,2-epoxihexano con H_2O_2 sobre la zeolita β sin Ti en metanol. Como puede observarse, y tal y como se ha indicado en apartados anteriores, la acidez asociada a los átomos de Al presentes en la zeolita cataliza la reacción de apertura del epóxido incluso cuando la concentración de Al es muy baja (Si/Al = 700). Únicamente en la muestra puramente silíceas (Si/Al = ∞) no se observa la formación de los metoxialcoholes.

El hecho de que la zeolita β puramente silíceas sea inactiva frente a la reacción de apertura del anillo del epóxido es, por otra parte, muy significativo. Esta muestra, sintetizada en medio básico (método de siembra) y sometida posteriormente a un tratamiento de

¹ 16.5 mmol epóxido, 11.8 g metanol, 4.1 mmol H_2O_2 , 100 mg catalizador, T = 50°C.

desaluminización¹⁴⁰, posee una alta concentración de grupos SiOH tal y como puede apreciarse en el espectro de infrarrojo de la misma (Figura 4.9) donde, además de la banda a 3736 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H en grupos SiOH terminales o situados en el interior de cavidades grandes, puede observarse una banda a 3530 cm^{-1} correspondiente a grupos SiOH internos (defectos de conectividad) que interaccionan con otros SiOH mediante puentes de H. Así pues, la falta de actividad de la zeolita β puramente silíceo demuestra que la acidez asociada a los grupos SiOH no es suficiente como para que la reacción tenga lugar.

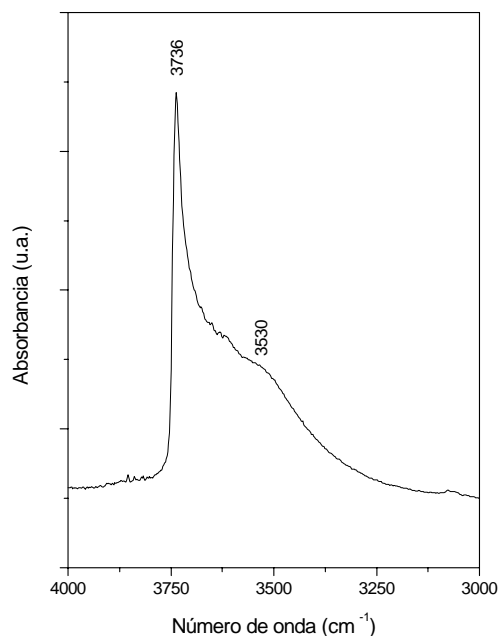


Figura 4.9. Espectro de infrarrojo de la muestra de zeolita β puramente silíceo en la zona de absorción de los grupos SiOH.

De los resultados anteriores puede deducirse que, en las zeolitas Ti- β que no contienen Al, las especies ácidas responsables de la apertura del epóxido deben estar relacionadas con los centros de Ti.

Bellussi y col.⁶³ observaron que la TS-1, en presencia de H_2O_2 en disoluciones acuosas o alcohólicas, catalizaba la reacción de apertura del *trans*-2,3-epoxibutano. Estos autores propusieron diferentes estructuras para los centros responsables de la acidez en esta zeolita concluyendo que la más probable consistía en la formación de una estructura cíclica de cinco

miembros formada por la interacción de una molécula de H_2O_2 y una molécula de disolvente (generalmente un alcohol) con un átomo de $\text{Ti}^{63,82}$. Debido a la estabilización de esta especie cíclica mediante la formación de un puente de hidrógeno con la molécula de metanol adsorbida al átomo de Ti, el protón del grupo hidroperoxo es bastante ácido^{82,141} (ver apartado 1.3.5, pág. 19). Al igual que en la TS-1, es presumible que en la zeolita Ti-β y en presencia de H_2O_2 se formen especies ácidas similares que catalizarían la reacción de apertura del epóxido.

Los datos obtenidos durante la reacción de apertura del 1,2-epoxihexano sobre diferentes zeolitas con Ti y sin Al (Tabla 4.4) en metanol y en presencia de H_2O_2 se representan en la Figura 4.10. Como puede observarse, todas las Ti-zeolitas sin Al empleadas catalizan la reacción de apertura del 1,2-epoxihexano en presencia de H_2O_2 . Además, la velocidad de la reacción depende del catalizador empleado siendo el orden observado: $\text{BS1} > \text{BF2} > \text{TS_A}$.

Tabla 4.4. Método de síntesis y composición de las Ti-zeolitas sin Al empleadas en el estudio de la naturaleza de las especies ácidas responsables de la apertura del epóxido.

Catalizador	Muestra	Método de síntesis	%TiO ₂
Ti-β	BS1	siembra	2.50
	BF2	fluoruros	3.04
TS-1	TS_A	cogel (ref.142)	3.22

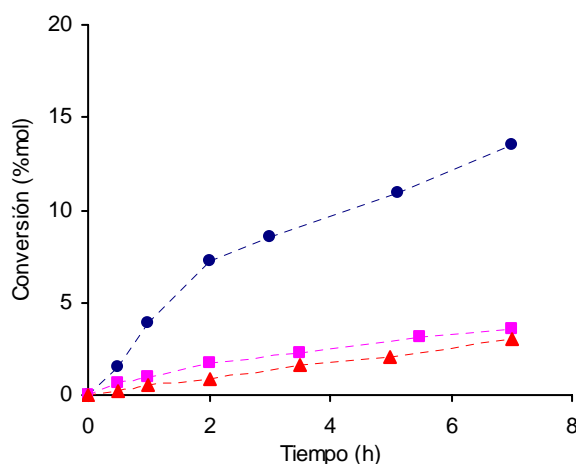


Figura 4.10. Actividad de las zeolitas Ti-β sin Al y TS-1 en la reacción de apertura del epóxido de 1-hexeno en metanol y en presencia de H_2O_2 . (●) BS1; (▼) BF2; (◄) TS_A.

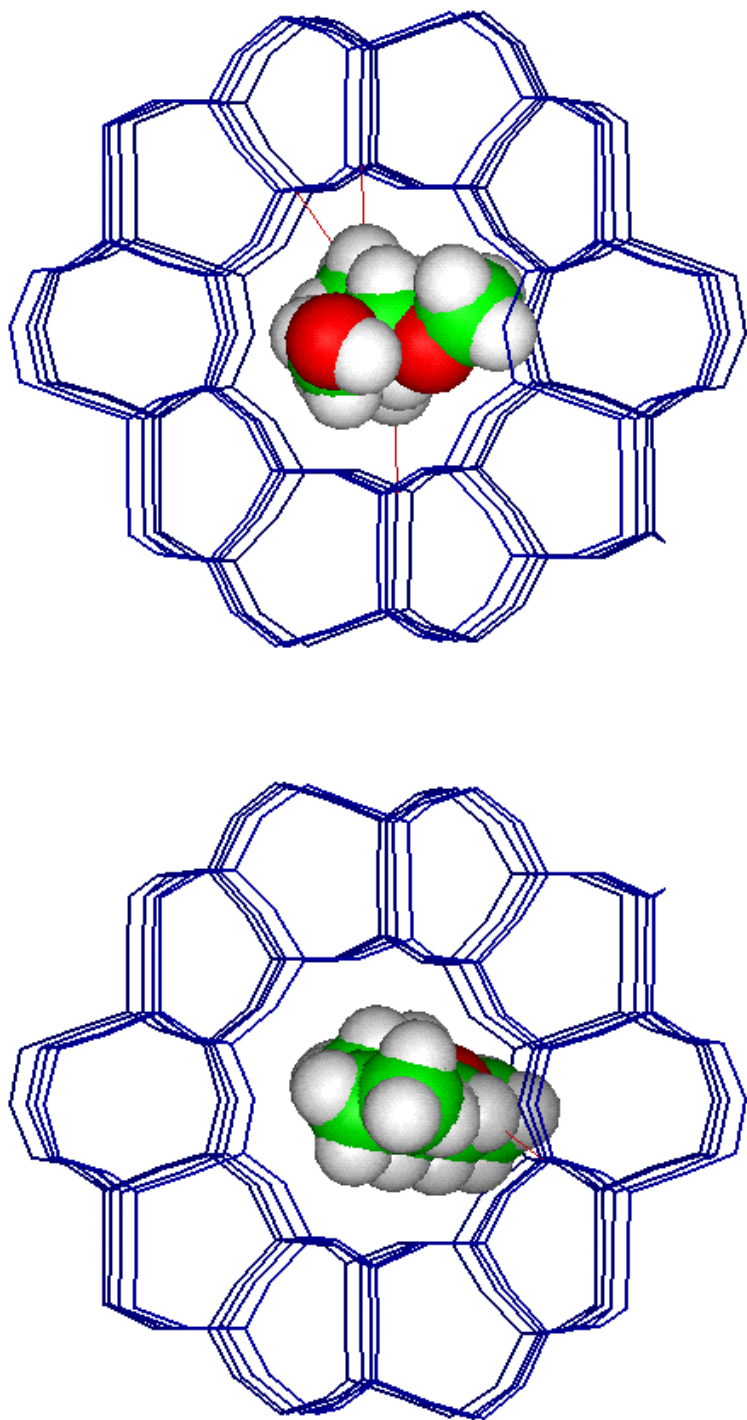


Figura 4.11. Representación de los productos de apertura del epóxido de 1-hexeno con metanol en el interior de la cavidad de la estructura MFI. Las líneas rectas que unen la zeolita y la molécula representan la existencia de interacciones entre la pared de la zeolita y la molécula.

En el caso de la TS-1, la baja velocidad de apertura del epóxido podría atribuirse, entre otras causas, a efectos estéricos ya que, según ha podido apreciarse a través del programa Insigth II de Biosym, los metoxialcoholes son moléculas voluminosas que presentan interacciones con las paredes de la zeolita (Figura 4.11) y, por tanto, su formación en el interior de los canales de la estructura MFI así como su difusión a través de los mismos está fuertemente impedida.

En el caso de las muestras de Ti- β , dado que poseen un contenido en Ti muy similar (Tabla 4.4), las diferencias de actividad podrían ser debidas bien a diferentes propiedades de adsorción de cada catalizador o bien a diferencias en la acidez de las especies formadas en cada catalizador. Así, la mayor actividad de la muestra BS1 con respecto a la muestra BF2 podría deberse, en principio, al carácter hidrófilo de la primera que favorecería la difusión del H_2O_2 aumentando su concentración alrededor de los átomos de Ti y, por tanto, el número de especies ácidas.

Cuando la reacción se lleva a cabo en ausencia de H_2O_2 (Figura 4.12) también se observa la formación de metoxialcoholes y, aunque la velocidad de reacción es menor que en presencia de H_2O_2 (Figura 4.10), el orden de actividad es el mismo ($BS1 > BF2 \geq TS_A$). En estas condiciones los únicos centros presentes que pueden catalizar esta reacción son los átomos de Ti incorporados en la estructura de la zeolita.

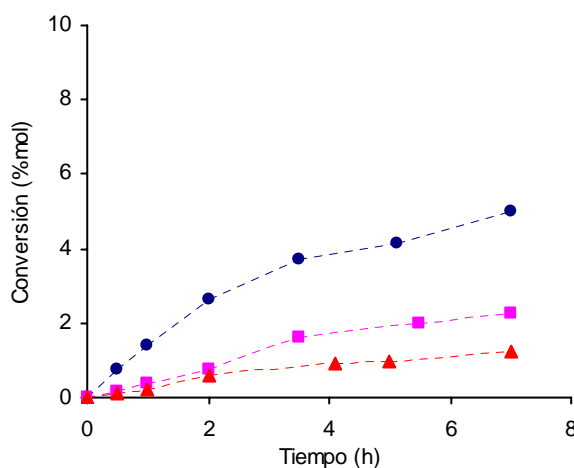


Figura 4.12. Actividad de las zeolitas Ti- β sin Al y TS-1 en la reacción de apertura del 1,2-epoxihexano en metanol y en ausencia de H_2O_2 : (●) BS1; (▼) BF2; (◄) TS_A.

En los últimos años se ha estudiado la acidez de catalizadores con Ti empleando técnicas como la espectroscopia infrarroja^{138,143,144}, volumetría y microcalorimetría^{137,139,145} de adsorción de base débiles (CO) y fuertes (NH₃, piridina, CD₃CN, ...).

En el caso particular de la zeolita TS-1, el espectro de piridina adsorbida muestra bandas a 1605, 1490 y 1445 cm⁻¹ asociadas a adsorciones sobre centros Lewis^{137,138}, no observándose la banda a 1545 cm⁻¹ correspondiente a la protonación de la piridina sobre centros Brönsted. La presencia de centros Lewis en Ti-silicalitas ha sido confirmada mediante otras técnicas^{139,145}. Además, estas zeolitas (TS-1 y TS-2), en ausencia de H₂O₂, han demostrado ser catalizadores eficientes en reacciones típicamente catalizadas por ácidos Lewis como son la reacción de Mukaiyama¹⁴⁶ y la adición de Michael¹⁴⁷. También en el espectro de absorción de CO de la zeolita Al,Ti-β se han observado bandas correspondientes a centros ácidos Brönsted y Lewis¹⁴⁸. Así mismo, la zeolita Ti-β sin Al es capaz de catalizar la reducción de compuestos carbonilos (reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley) y la oxidación de alcoholes (oxidación de Oppenauer), conocidas como reacciones MPVO y que transcurren a través de un complejo donde tanto el carbonilo como el alcohol se coordinan a un centro metálico que actúa como un ácido Lewis^{149,150}.

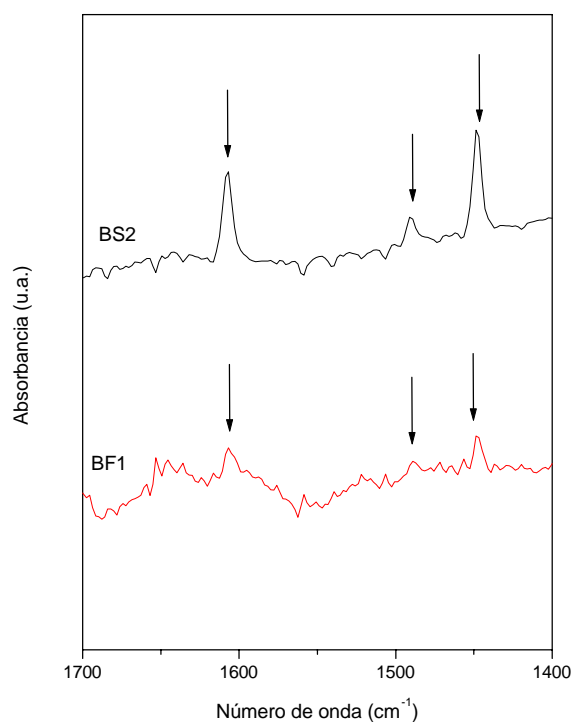


Figura 4.13. Espectros IR en la región 1350-1700 cm⁻¹ de diferentes Ti-β sin Al obtenidos tras la desorción de piridina a 150°C.

La naturaleza real de los centros ácidos en zeolitas con Ti aún permanece desconocida. Algunos autores^{138,144} han asociado la acidez Lewis observada en diferentes titanosilicatos a la presencia de átomos de Ti(IV) en posiciones de red tetraédricas ya que éstos poseen una gran tendencia a ampliar su esfera de coordinación actuando, consecuentemente, como ácidos Lewis. Sin embargo, otros¹³⁷ la asocian con la presencia de iones Ti^{4+} en defectos de estructura.

En nuestro caso se ha determinado la acidez de las muestras de Ti- β de la Tabla 4.4 mediante la técnica de adsorción/desorción de piridina. Los espectros IR de estas muestras en la región $1350-1700\text{ cm}^{-1}$ obtenidos a una temperatura de desorción de la piridina de 150°C se muestran en la Figura 4.13.

En el espectro de la muestra BS2 (Ti- β hidrófila sintetizada en medio básico por el método de siembra) aparecen tres bandas a 1607 , 1490 y 1447 cm^{-1} asociadas a piridina quimisorbida sobre centros Lewis^{121,151} y que coinciden con las observadas por otros autores en Ti-silicalitas^{137,138}. En la muestra BF1 (Ti- β hidrófoba sintetizada en presencia de fluoruros) también se observan estas bandas aunque su intensidad es menor. En el espectro de piridina de la zeolita β puramente silíceo (no mostrado) no se observa ninguna de las bandas anteriores, lo que parece indicar que los centros de adsorción de la piridina son los átomos de Ti incorporados en la red.

Como se ha comentado anteriormente, aún no se conoce la naturaleza exacta de los centros Lewis en las zeolitas con Ti por lo que las diferencias en la intensidad de las bandas IR de la Figura 4.13 puede tener diferentes interpretaciones. Una de ellas consistiría en relacionar la aparición de las bandas con la presencia de átomos de Ti en defectos de estructura. Estos átomos serían más accesibles a las moléculas de piridina que los átomos de Ti incorporados tetraédricamente en la red ya que son más flexibles y no se encuentran apantallados por los átomos de oxígeno. Por tanto, la mayor intensidad de las bandas IR de la muestra BS2 indicaría una mayor concentración de Ti en defectos en comparación con la muestra BF1. Otra posible interpretación consistiría en relacionar la intensidad de las bandas con la fortaleza ácida de los centros presentes en la zeolita. Puesto que el contenido en Ti de las dos Ti- β es muy similar, la mayor intensidad de las bandas IR de la muestra BS2 indicaría que los centros presentes en esta muestra poseen un mayor carácter ácido Lewis que los centros de la muestra BF1.

La presencia de átomos de Ti en defectos podría explicar los resultados obtenidos durante la apertura del epóxido de 1-hexeno en ausencia de H_2O_2 ya que, en principio, éstos son más accesibles y cuanto mayor fuera su concentración en la zeolita, la apertura del anillo se produciría en mayor extensión. Sin embargo, las posibles diferencias en la concentración de Ti en defectos de estructura entre las dos muestras de Ti- β no explicaría la diferente actividad para la apertura del epóxido en presencia de H_2O_2 . En este caso, es muy probable que sea la acidez asociada a la especie VI (Figura 1.14, pág.21) la responsable de la apertura del epóxido y la accesibilidad a estas especies sería muy similar en ambas zeolitas.

En cambio, si se considera que los centros Lewis de la muestra BS2 poseen un mayor carácter ácido que los centros de la muestra BF1 pueden explicarse los resultados obtenidos en la apertura del epóxido tanto en ausencia como en presencia de H_2O_2 .

Se conocen tres mecanismos por los que una molécula prótica puede reaccionar con un epóxido¹⁵²:

1. Catálisis por ácidos Brönsted: la protonación del oxígeno del anillo oxirano favorece el posterior ataque del alcohol.
2. Catálisis por ácidos Lewis: muy similar al anterior pero en lugar de una protonación se forma un enlace oxígeno-metal débil que activa el anillo del epóxido¹⁵³.
3. Catálisis básica: un ión hidróxido o alcóxido ataca uno de los carbonos del anillo oxirano.

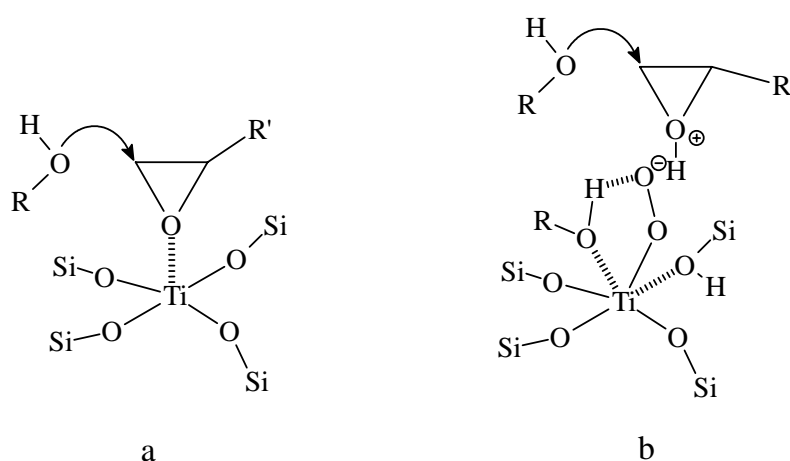


Figura 4.14. Posibles mecanismos de apertura del epóxido sobre zeolitas con Ti en ausencia (a) y presencia (b) de H_2O_2 .

En ausencia de H₂O₂, es muy probable que la apertura del epóxido se produzca a través del mecanismo 2 donde el Ti(IV) incorporado en la red de la zeolita actúa como un ácido Lewis (Figura 4.14.a). Además, el orden de acidez de las muestras de la Tabla 4.4 (BS2 > BF1), determinado por espectroscopia IR de adsorción de piridina, coincide con el orden de actividad observado en la apertura del epóxido con metanol en ausencia de H₂O₂ (Figura 4.12).

Por otra parte, en presencia de H₂O₂, la apertura del epóxido sobre zeolitas con Ti es más probable que transcurra a través del mecanismo 1 (Figura 4.14.b). En este caso, la diferente acidez Lewis de las muestras BS2 y BF1, también explicaría el orden de actividad encontrado cuando la reacción entre el 1,2-epoxihexano y el metanol se lleva a cabo en presencia de H₂O₂ ya que cuanto mayor sea la acidez Lewis del Ti, mayor será la acidez del “protón” del grupo hidroperoxo coordinado al átomo metálico (ver Figura 1.14 en página 21).

4.1.3. Influencia de la composición química del catalizador

4.1.3.1. Contenido en Al

Se ha llevado a cabo un estudio sistemático sobre la influencia del contenido en Al en la actividad catalítica de la zeolita Ti-β para la oxidación de 1-hexeno con H₂O₂. Para ello se utilizaron varias muestras de zeolita Ti-β sintetizadas en presencia de F⁻ con un contenido en Ti similar (~1.5% TiO₂) y distinta relación Si/Al. La composición química de las muestras de Ti-β empleadas en este estudio se presenta en la Tabla 4.5. Las reacciones se llevaron a cabo empleando dos disolventes diferentes (metanol y acetonitrilo) ya que la naturaleza prótica/aprótica del mismo es otro factor que determina la actividad del catalizador, como veremos en apartados posteriores.

Tabla 4.5. Composición química de las muestras empleadas en el estudio de la influencia del contenido en Al sobre la actividad catalítica de la Ti-β^a.

Muestra	Composición química		Átomos T por celda unidad (T/c.u.)	
	Si/Al	%TiO ₂	Al	Ti
BF3	38	1.17	1.63	0.56
BF4	68	1.60	0.92	0.77
BF5	117	1.52	0.54	0.73
BF6	569	1.47	0.11	0.71
BF7	∞	1.40	0.00	0.68

a. Muestras sintetizadas por el método de fluoruros.

En la Figura 4.15 se muestra la variación del turnover (TON) en función del número de átomos de aluminio por celda unidad en las zeolitas Ti- β para los dos disolventes utilizados. En ella se observa un comportamiento algo distinto para el metanol y el acetonitrilo, aunque la tendencia general es una disminución del TON con el contenido en Al de la zeolita. En el caso del acetonitrilo, el TON disminuye ligeramente con la introducción de Al y apenas varía hasta un contenido de 1 Al/c.u. aproximadamente disminuyendo bruscamente para contenidos mayores de Al. En metanol, por el contrario, el TON disminuye bruscamente para contenidos muy bajos de Al (alrededor de 0.1 Al/c.u.) mientras que para contenidos mayores de Al la disminución del TON es más suave.

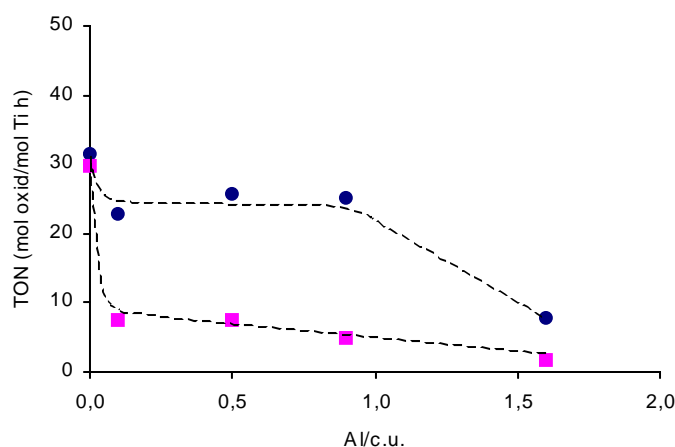


Figura 4.15. Influencia del contenido el Al sobre la actividad de la zeolita Ti- β en la epoxidación de 1-hexeno en metanol (v) y acetonitrilo (λ).

El efecto negativo del Al sobre la actividad de la zeolita Ti- β podría deberse bien a la formación de pares Ti-O-Al que ocasionaría una disminución del carácter electrófilo de la especie activa, a una mayor adsorción de reactivos y productos de reacción sobre los centros de Al o a cambios en la electronegatividad de la red de la zeolita debido a la incorporación de Al. A continuación se discute cada una de estas hipótesis con más detalle:

a. Formación de pares Ti-O-Al

Durante el proceso de síntesis de la zeolita Ti- β se ha observado una competencia entre los átomos de Ti y Al por su incorporación a la red de la zeolita^{130,154}; si existiera alguna tendencia por parte de ambos átomos a incorporarse en la red formando pares Ti-O-Al, no se

observaría dicha competencia. Además, el bajo contenido tanto en Ti como en Al de las muestras de Ti-β de la Tabla 4.5 hace que la probabilidad de que existan pares Ti-O-Al en una distribución al azar de Ti y Al sea muy pequeña. No obstante, aún suponiendo que los átomos de Al se encontraran próximos a los de Ti, esto no explicaría alguno de los datos experimentales de la Figura 4.15. Por ejemplo: en la muestra BF4 (0.92 Al/c.u., 0.77 Ti/c.u.) cada átomo de Ti se vería afectado por un Al mientras que en la muestra BF6 (0.11 Al/c.u., 0.71 Ti/c.u.) cada átomo de Al afectaría a uno de cada siete átomos de Ti. Esto implicaría que la muestra BF6 sería 7 veces más activa que la BF4 y, experimentalmente, ambas tienen una actividad muy similar. Esta hipótesis podría explicar la diferencia de actividad entre los casos extremos ($\text{Si/Al} = \infty$, $\text{Si/Al} = 38$) pero no es aplicable a los casos intermedios donde las diferencias de actividad son muy pequeñas.

b. Adsorción de moléculas polares

En principio, un aumento del contenido en Al de la zeolita Ti-β conllevaría un aumento en la hidrofilia de la misma y esto provocaría una mayor adsorción de moléculas polares presentes en el medio de reacción (agua, H_2O_2 , productos de reacción, disolventes,...).

La mayor adsorción de H_2O_2 sobre los centros ácidos del catalizador daría lugar a una mayor descomposición del oxidante disminuyendo, consecuentemente, la velocidad de oxidación del sustrato. Sin embargo, esta explicación únicamente sería válida para la muestra con mayor contenido en Al (muestra BF3) donde, además de una baja actividad de oxidación, se observa baja selectividad con respecto al H_2O_2 (Tabla 4.6). En las demás muestras que contienen Al la actividad en metanol es muy similar a la de la muestra BF3 mientras que las selectividades con respecto al H_2O_2 son superiores al 90% (Tabla 4.6).

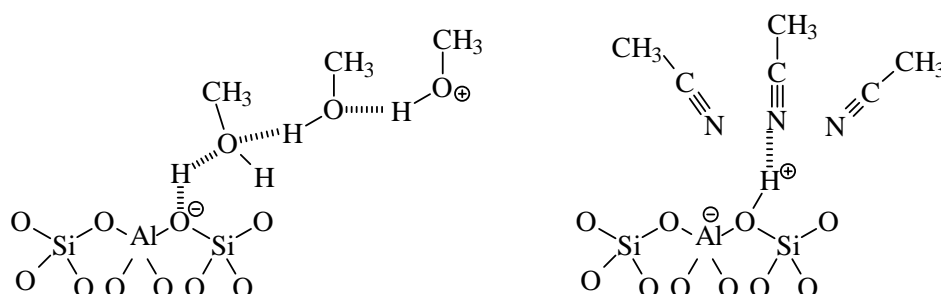


Figura 4.16. Interacción de las moléculas de metanol (izquierda) y acetonitrilo (derecha) con los centros Brønsted asociados a átomos de Al.

Un estudio sobre la interacción entre alcoholes y los centros Brönsted en la ZSM-5¹⁵⁵ revela que el metanol forma un ión CH_3OH_2^+ estable y que, al menos seis moléculas de metanol se unen a esta especie a través de puentes de H. En la zeolita Ti- β con Al, presumiblemente, se formarán el mismo tipo de especies (Figura 4.16) y la unión de diferentes moléculas de metanol por puentes de H bloquearía la difusión de los diferentes reactivos hacia los centros de Ti. Este hecho explicaría las diferencias de actividad entre metanol y acetonitrilo ya que las moléculas de este último disolvente no pueden formar puentes de hidrógeno (Figura 4.16). Así mismo podría explicar la caída de actividad con el contenido en Al usando metanol como disolvente pero no la disminución de actividad observada en acetonitrilo para la muestra con mayor contenido en Al

c. Electronegatividad de la red

El Al es un elemento más electropositivo que el Si y, consecuentemente, su introducción en la estructura de la zeolita provoca una disminución en la electronegatividad media de la red.

En cierto sentido, la red de la zeolita actúa como un gran ligando del Ti y una disminución en la electronegatividad de los ligandos se traduce en una mayor densidad electrónica alrededor de los centros de Ti. Asumiendo que la epoxidación de olefinas con H_2O_2 en zeolitas con Ti se realiza a través de un ataque electrófilo de la especie activa al doble enlace de la olefina⁸², un aumento en la densidad electrónica del Ti disminuiría el carácter electrófilo de dicha especie y, como consecuencia, la actividad del catalizador sería menor.

Sin embargo, este efecto únicamente es perceptible cuando el Al se encuentra próximo a los átomos de Ti (Ti-O-Si-O-Al o Ti-O-Si-O-Si-O-Al) por lo que esta hipótesis sólo podría justificar los resultados obtenidos a altos contenidos en Al donde la probabilidad de que un átomo de Al se sitúe próximo a un átomo de Ti es mayor.

En principio, ninguna de las tres hipótesis planteadas hasta el momento explica por sí sola la influencia del contenido en Al sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti- β en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 . Puesto que la formación de pares Ti-O-Al es improbable, es posible que los resultados experimentales se deban a una contribución de los otros dos efectos mencionados.

En lo que respecta a la distribución de productos (Tabla 4.6), el epóxido es el único producto que se observa con todos los catalizadores cuando la reacción se lleva a cabo empleando acetonitrilo como disolvente. En metanol, la selectividad a epóxido disminuye a medida que aumenta la cantidad de Al en la zeolita debido a un aumento en la velocidad de apertura del epóxido por adición de una molécula de metanol.

En ambos disolventes, la selectividad con respecto al H₂O₂ es muy elevada (Tabla 4.6) siendo superior al 90% en todos los casos a excepción de la muestra con mayor contenido en Al donde la selectividad baja a un 60%.

Tabla 4.6. Epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ sobre Ti-β: influencia del contenido en Al.

Catalizador	CH ₃ CN ^a			MeOH ^b		
	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Selectividad (%)		Conversión H ₂ O ₂ (%)	Selectividad (%)	
		Epóxido	H ₂ O ₂		Epóxido	H ₂ O ₂
BF3	19.8	100.0	66	12.4	0.9	62
BF4	31.1	100.0	97	18.0	2.8	90
BF5	30.0	100.0	100	18.4	2.0	92
BF6	30.5	100.0	98	23.7	20.8	92
BF7	30.2	100.0	99	20.4	50.3	98

a. Datos al 30% de la conversión máxima.

b. Datos al 20% de la conversión máxima.

4.1.3.2. Contenido en Ti

El estudio de la influencia del contenido en Ti sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti-β sin Al se llevó a cabo con dos series de muestras: una, sintetizada en medio básico por el método de siembra (Ti-β(OH)), donde todas las muestras poseen un gran número de defectos de conectividad presentando un relativamente fuerte carácter hidrófilo, y otra sintetizada por el método de fluoruros (Ti-β(F)), donde las muestras presentan un mayor carácter hidrófobo. Además, el estudio se realizó empleando dos disolventes diferentes, metanol y acetonitrilo.

En principio, cabría esperar que la actividad catalítica por centro de Ti (TON) en la zeolita Ti-β permaneciera constante al aumentar el contenido en Ti de la misma, al menos hasta un cierto contenido en Ti a partir del cual quizás no todo el Ti se encontrara incorporado

en la red de la zeolita. Sin embargo, en la Figura 4.17 puede observarse que inicialmente, tanto en metanol como en acetonitrilo, la actividad por Ti aumenta con el contenido en Ti hasta alcanzar un valor a partir del cual el TON permanece constante. En el caso de las Ti- β (F) la actividad en metanol disminuye a altos contenidos en Ti mientras que en acetonitrilo esta disminución únicamente se observa en la muestra de mayor contenido en Ti. La menor actividad en la muestra con un 9.67% en TiO₂ podría atribuirse a que no todo el Ti se encuentra incorporado en la red sino que parte se ha depositado en forma de anatasa, tal y como lo demuestra la aparición de una banda de absorción a 330 nm en el espectro de reflectancia difusa en la región UV-visible de la misma (Figura 4.18).

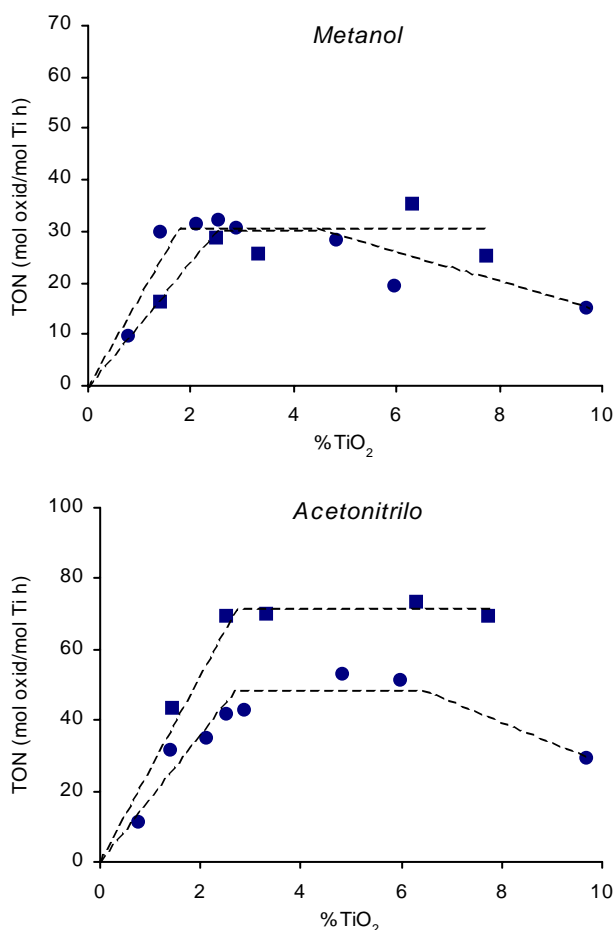


Figura 4.17. Influencia del contenido de Ti en la actividad catalítica de la zeolita Ti- β durante la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂: (●) Ti- β (F); (◻) Ti- β (OH).

En la zeolita TS-1 también se ha observado un comportamiento muy similar al de la Ti- β , es decir, un aumento del TON con el contenido en Ti hasta un determinado valor a partir

del cual la actividad disminuye (Tabla 4.7). Al igual que ocurría con la zeolita Ti-β, la disminución de actividad en la muestra con mayor contenido en Ti se debe a la presencia de anatasa en la misma.

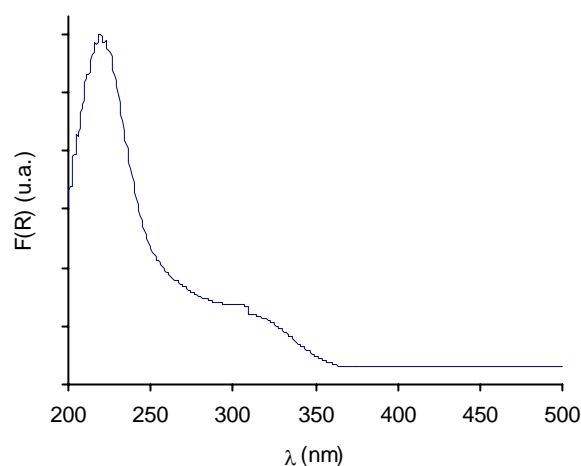


Figura 4.18. Espectro de reflectancia difusa en la región UV-visible de las muestra de Ti-β(F) con mayor contenido en Ti (9.67%TiO₂).

Tabla 4.7. Influencia del contenido en Ti en la actividad catalítica de la zeolita TS-1 en la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ en presencia de metanol como disolvente.

Muestra ^a	%TiO ₂	TON (mol oxidados/mol Ti h)
TS_B	2.18	95
TS_A	3.22	135
TS_C ^b	4.22	74

a. Sintetizadas por el método del cogel (ref.142).

b. Parte del Ti se encuentra incorporado en forma de anatasa.

Existen varias hipótesis que podrían justificar el aumento del TON observado a bajos contenidos en Ti. Una de ellas explicaría este comportamiento por la existencia de un gradiente de Ti a lo largo de los cristales de forma que, en los catalizadores con menor contenido en Ti, éste se encontraría localizado en el interior del cristal y, por problemas de difusión de los reactivos, sería menos accesible. Otra posible hipótesis considera que el incremento del carácter hidrófilo de la zeolita al aumentar el contenido en Ti de la misma favorezca una mayor concentración de los reactivos polares (H₂O₂, principalmente) en las

proximidades de los centros de Ti con lo que, consecuentemente, aumentaría la actividad del catalizador. Por último, cabe la posibilidad de que la incorporación del Ti en la estructura de la zeolita no se produzca de forma estadística sino que existan unas posiciones preferentes de forma que, a medida que se incorpora más Ti, éste ocupe posiciones más activas. Cada una de estas hipótesis se discute a continuación con más detalle:

a. *Presencia de gradientes de Ti a lo largo del cristal de la zeolita*

El análisis por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) ha confirmado la existencia de un gradiente de concentración de Ti en las muestras de Ti- β (OH), sintetizadas en medio básico por el método de siembra¹³². Sin embargo, en las muestras sintetizadas por el método de fluoruros no se aprecia ninguna variación significativa en el contenido en Ti a lo largo del cristal¹³² y, por tanto, esta hipótesis no sería válida. Por otra parte, tampoco es muy probable que la reacción de epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 sobre Ti- β esté controlada por la difusión de los reactivos. Estudios llevados a cabo sobre la TS-1, han demostrado que para que la reacción no esté controlada por la difusión, el tamaño de partícula debe ser inferior a $0.3 \mu m$ en el caso de la hidroxilación de fenol¹⁵⁶ y de $0.1 \mu m$ en la oxidación de 2-octanol¹⁵⁷. Puesto que la Ti- β posee un mayor diámetro de poro y dado que el tamaño del sustrato es menor, puede suponerse que el tamaño de partícula crítico para esta zeolita es superior por lo que todas las muestras empleadas en este estudio, con un tamaño de cristal medio de $0.15 \mu m$ para las Ti- β sintetizadas por siembra y entre 0.2 y $0.5 \mu m$ para las muestras sintetizadas por fluoruros, estarían por debajo de dicho límite.

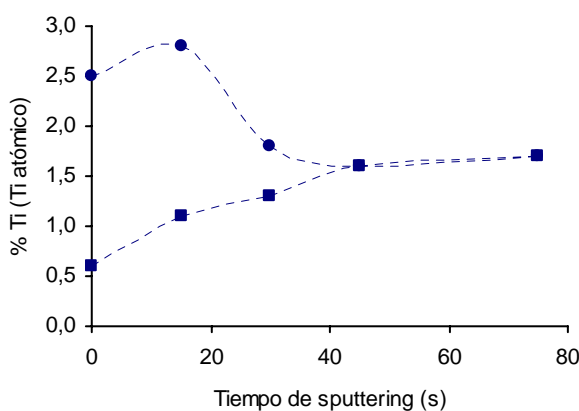


Figura 4.19. Perfil de concentraciones de Ti en la muestra BF8 antes (●) y después (◻) del tratamiento con H_2O_2 . Velocidad de decapado (*sputtering*) = 3 \AA/s .

Los análisis por XPS también han mostrado que, en todos los casos, al aumentar el contenido global de Ti, aumenta el porcentaje de Ti presente en la superficie externa del catalizador¹³² por lo que otra posible explicación al comportamiento observado en la Figura 4.17 sería que los átomos de Ti situados en la superficie externa, con una coordinación diferente a la de los átomos de Ti situados en el interior de los canales, fuesen intrínsecamente más activos. Para comprobar esta hipótesis se trató una muestra sin calcinar² con una disolución acuosa de H₂O₂ concentrada con el fin de extraer todo el Ti presente en la superficie externa. Posteriormente esta muestra se calcinó y se comprobó su actividad catalítica en la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ en metanol.

Aunque el porcentaje de Ti extraído tras el tratamiento es muy pequeño (un 2.5% con respecto al contenido en TiO₂ de la muestra original), el análisis por XPS de las muestras antes y después del tratamiento con H₂O₂ (Figura 4.19) demuestra que en la muestra lavada se ha extraído gran parte del Ti superficial. Sin embargo, al comparar la actividad catalítica de la muestra lavada con H₂O₂ con la obtenida antes del tratamiento (Figura 4.20) se observa que apenas existen diferencias, por lo que la hipótesis planteada tampoco sería válida en este caso. Además, estos resultados demuestran que la reacción de epoxidación ocurre principalmente sobre los centros de Ti situados en el interior de los canales de la zeolita

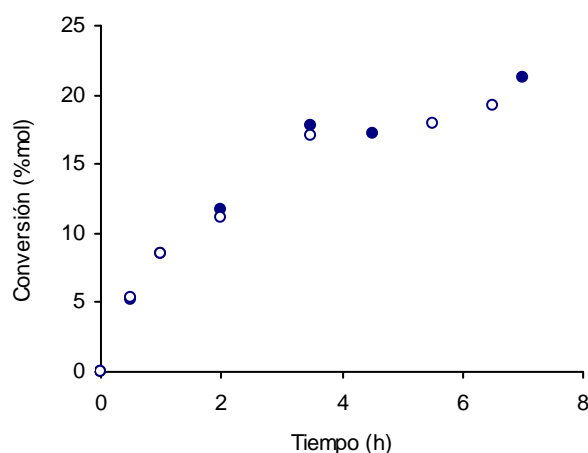


Figura 4.20. Actividad de la zeolita Ti-β (muestra BF8) en la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ en metanol antes (●) y después (○) de ser sometida a un lavado superficial con H₂O₂.

² Muestra BF8 (síntesis en presencia de fluoruros): 4.83%TiO₂, Si/Al = ∞.

b. Aumento de la hidrofilia de la zeolita Ti- β con el contenido en Ti

La técnica de microcalorimetría de adsorción ha demostrado que la zeolita β pura sílice sintetizada en presencia de iones fluoruro es un material con un fuerte carácter hidrófobo^{132,134}, observándose un aumento en el calor de adsorción de agua a medida que aumenta el contenido en Ti de dicha zeolita¹³⁴, lo que indica que la incorporación sucesiva de átomos de Ti da lugar a un incremento en la hidrofilia de la misma. Este aumento de hidrofilia con el contenido en Ti favorecería una mayor concentración de H₂O₂ en el interior de los canales de la zeolita que, consecuentemente, aumentaría la actividad del catalizador en reacciones de oxidación. Sin embargo, este incremento de actividad debería ser mucho más marcado en las Ti- β (F) que en las Ti- β (OH) ya que estas últimas, dada la alta concentración de grupos SiOH, poseen un carácter hidrófilo incluso a muy bajo contenido en Ti¹³⁴. En la Figura 4.17 puede observarse que en metanol el incremento de actividad con el contenido en Ti es mayor en la serie de fluoruros que en la de siembra tal y como cabría esperar según la hipótesis anterior; sin embargo, en acetonitrilo el comportamiento observado es el contrario por lo que esta hipótesis tampoco explicaría satisfactoriamente todos los resultados obtenidos experimentalmente.

c. Heterogeneidad de los centros de Ti

Recientes estudios teóricos sobre la acidez Lewis de zeolitas con Ti y sin Al¹⁵⁸ han demostrado que la acidez Lewis del Ti varía dependiendo de la posición que éste ocupe en la estructura de la zeolita. Esto sugiere que la actividad del Ti también podría depender de la posición en que se incorpore a la red de la zeolita. Por tanto, cabe la posibilidad de que la incorporación del Ti no se produzca aleatoriamente de forma que, a medida que se incorpora más Ti, éste ocupe posiciones de red más activas.

Cálculos realizados por Njo y col.¹⁵⁹ sobre la incorporación de Ti en la estructura MFI concluyen que el Ti se distribuye en todas las posiciones de red existiendo dos posiciones preferentes y que, además, la presencia de Ti en la red condiciona la incorporación de nuevos átomos de Ti, es decir, que la incorporación de Ti no se produce de forma aleatoria.

Sin embargo, la comprobación de la hipótesis planteada es muy difícil dada la complejidad de los cálculos teóricos que ello requiere. Por otra parte, es posible que los resultados de la Figura 4.17 se deban a una contribución de varios factores como los ya mencionados.

4.1.3.2.1. Influencia del contenido en Ti sobre la selectividad de la zeolita Ti-β

El contenido en Ti del catalizador no sólo afecta a la actividad del mismo sino también a su selectividad (Figura 4.21). Como se vio en el apartado 4.1.2, en ausencia de Al los centros ácidos asociados al Ti son los responsables de la apertura del epóxido durante la epoxidación de olefinas con H₂O₂ por lo que, en principio, al aumentar el contenido en Ti de la zeolita Ti-β la selectividad a epóxido debería disminuir.

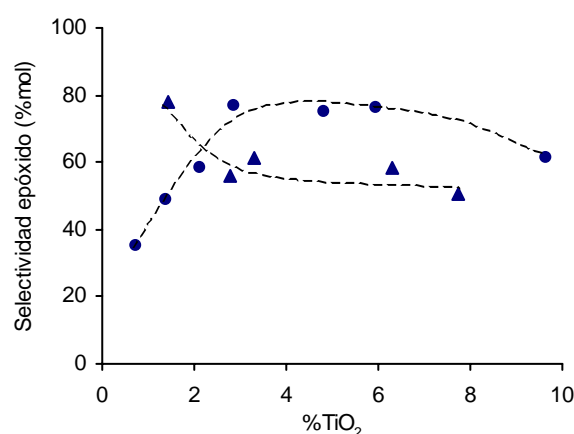


Figura 4.21. Influencia del contenido en Ti sobre la selectividad a epóxido durante la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ sobre Ti-β en metanol: (●) Ti-β(F); (◄) Ti-β(OH). Datos obtenidos al 25% de la conversión de 1-hexeno con respecto del máximo.

En el caso de las Ti-β(OH), tal y como era de esperar según el razonamiento anterior, la selectividad a epóxido disminuye al aumentar el contenido en Ti (Figura 4.21), especialmente para bajos contenidos; sin embargo, en el caso de las Ti-β(F) el comportamiento es diferente: inicialmente, la selectividad a epóxido aumenta con el contenido en Ti y a altos contenidos en Ti, donde se observa la presencia de anatasa, la selectividad a epóxido disminuye. Esto podría indicar que, a bajos contenidos en Ti, en las Ti-β(F) existen otros factores que determinan la selectividad de la reacción como pueden ser las propiedades hidrófilas/hidrófobas del catalizador.

La evolución de los diferentes productos de reacción con la conversión de sustrato que se obtiene durante la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ sobre Ti-β (Figura 4.22) es una distribución característica de dos reacciones en serie¹⁶⁰ cuyo esquema de reacción se muestra

en la Figura 4.23. El hecho de que los productos de apertura se observen como productos secundarios indica que el epóxido, una vez formado, se desorbe saliendo al exterior de los poros de la zeolita para luego readsorberse y reaccionar en el interior de los canales.

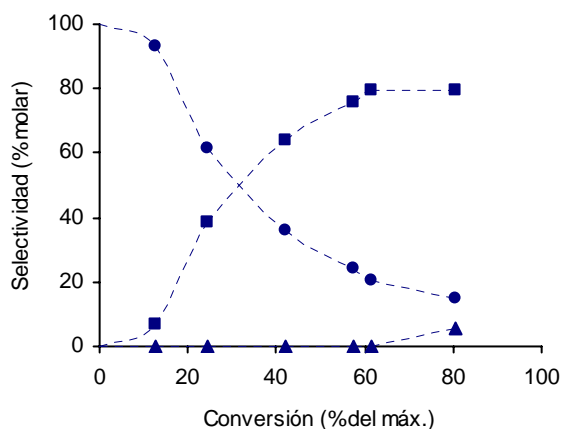


Figura 4.22. Selectividad a los diferentes productos obtenidos durante la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 sobre Ti- β (muestra BS4) en metanol en función de la conversión de sustrato: (Δ) epóxido; (∇) metoxialcohol (σ) glicol.

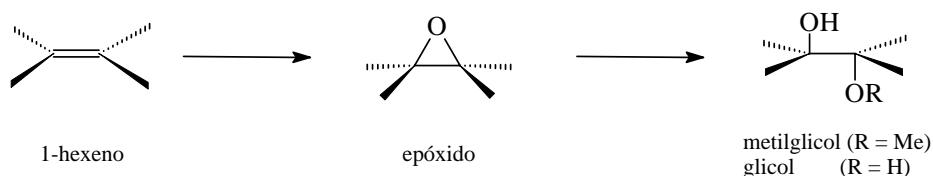


Figura 4.23. Esquema de reacción que tiene lugar durante la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 sobre la zeolita Ti- β en metanol.

Estudios de adsorción sobre diferentes zeolitas¹⁶¹ concluyen que la velocidad de difusión de moléculas polares sobre superficies hidrófobas es mucho más elevada que sobre superficies hidrófilas debido al mayor número de centros de adsorción en este último caso. A muy bajos contenidos en Ti las Ti- β (F) poseen un marcado carácter hidrófobo, por lo que tanto la velocidad de difusión del epóxido hacia el interior de los canales como la velocidad de difusión de los productos de apertura hacia el exterior estaría más favorecida que en las Ti- β (OH), lo que podría explicar el hecho de que la reacción de apertura en las primeras se

produzca en mayor extensión (Figura 4.21). A medida que aumenta el contenido en Ti en las Ti-β(F) disminuye el carácter hidrófobo de las mismas y los procesos de difusión anteriores serían más lentos, con lo que la reacción de apertura estaría menos favorecida y la selectividad a epóxido aumentaría, tal y como se observa experimentalmente en la Figura 4.21.

Por último hay que destacar que el contenido en Ti no afecta prácticamente a la selectividad con respecto al H₂O₂ obteniéndose valores entre el 95 y el 100% para casi todos los catalizadores empleados tanto en acetonitrilo como en metanol.

4.1.4. Estudio de los parámetros de la reacción química

4.1.4.1. Estructura de la olefina

Los resultados obtenidos en la epoxidación de diferentes olefinas sobre Ti- β ³ empleando H₂O₂ como oxidante se presentan en las Figura 4.24 y Figura 4.25. Como puede observarse, la reactividad de la olefina en la epoxidación con H₂O₂ depende de su propia estructura. Como ya se ha indicado en la introducción (apartado 1.4.1, pág. 21), el mecanismo más probable para la epoxidación de olefinas catalizada por zeolitas con Ti consiste en un ataque electrofílico de la especie activa (especie VI, Figura 1.13) sobre el doble enlace y, por tanto, cabría esperar una mayor reactividad de la olefina cuanto mayor sea la densidad electrónica del mismo.

En las olefinas lineales con el doble enlace situado en la posición terminal, la reactividad del sustrato disminuye al aumentar la longitud de la cadena (Figura 4.24.a). En principio, la reactividad que cabría esperar para estas tres olefinas (1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno) debería ser muy similar por lo que es posible que el orden de reactividad observado se deba a un aumento de problemas de difusión a través de los canales de la zeolita al pasar de 1-hexeno a 1-deceno. Sin embargo, si la tendencia observada se debiese únicamente a efectos estéricos, cabría esperar una mayor disminución de actividad en la TS-1 al pasar de 1-hexeno a 1-deceno que en la Ti- β y no es eso lo que se observa experimentalmente (Tabla 4.8). Por tanto, la menor actividad del 1-octeno y del 1-deceno también podría atribuirse a la reactividad intrínseca de estas moléculas.

La influencia de la posición del doble enlace en la cadena carbonada se representa en la Figura 4.24.b, siendo el orden de reactividad observado: 2-hexeno > 1-hexeno \geq 3-hexeno. A medida que el doble enlace se encuentra en posiciones más internas de la cadena carbonada aumenta la densidad electrónica del mismo debido al efecto electrodonante de los grupos alquilo que lo rodean, lo que explicaría la mayor reactividad del 2-hexeno respecto al 1-hexeno. Sin embargo, según esto, la reactividad del 3-hexeno debería ser muy similar a la del 2-hexeno, mientras que experimentalmente se observa una disminución de reactividad al pasar del 2-hexeno al 3-hexeno. Puesto que ambas moléculas poseen la misma longitud, la menor reactividad del 3-hexeno no se debería a problemas de difusión sino que debe de estar relacionada con efectos estéricos que impidan la aproximación del sustrato a la especie activa

³ Muestra BA5, sintetizada por el método convencional: Si/Al = 152, 3.28% TiO₂

(Figura 4.26). En la molécula de 2-hexeno, el doble enlace está rodeado por un grupo $-\text{CH}_3$ y otro $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y, puesto que el volumen del segundo es mayor que el del primero, es de suponer que la aproximación de esta molécula a la especie activa se producirá por el extremo que presente menos interacciones con las pared de la zeolita, es decir, por el correspondiente al grupo $-\text{CH}_3$. En el 3-hexeno, con dos grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ alrededor del doble enlace, ambos extremos presentan la misma dificultad en la aproximación de la olefina a la especie activa. Como, además, los grupos $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ son más voluminosos que el grupo $-\text{CH}_3$, la aproximación del 3-hexeno a la especie activa presentará mas dificultades que el 2-hexeno y su reactividad será menor, tal y como se ha observado experimentalmente.

Las olefinas ramificadas (Figura 4.25.a) reaccionan del orden de 1.5 veces más rápido que las correspondientes olefinas lineales (Figura 4.24.a). Este resultado contrasta con el observado en la TS-1, donde la actividad disminuye considerablemente para las olefinas ramificadas y cíclicas (Tabla 4.8) debido a problemas de difusión o impedimentos estéricos en la formación del intermedio de reacción. Por otra parte, el ligero aumento de reactividad del 2-metil-2-penteno con respecto al 4-metil-1-penteno (Figura 4.25.a) podría atribuirse a que la mayor proximidad del grupo $-\text{CH}_3$ favorece una mayor densidad electrónica en el doble enlace de la primera molécula.

Tabla 4.8. Velocidad inicial de reacción para la epoxidación de diferentes olefinas con H_2O_2 sobre TS-1 y Ti-β.

Olefina	$r_0 \cdot 10^3$ (moles olefina oxidados/g h)	
	TS-1	Ti-β
1-hexeno	48.2	22.0
1-octeno	37.4	15.5
1-deceno	31.0	13.3
2-hexeno	110.5	23.4
3-hexeno	- ^a	18.7
2-metil-2-penteno	14.0	36.0
4-metil-1-penteno	- ^a	32.0
ciclohexeno	- ^a	36.7
1-metilciclohexeno	0.0	27.0

a. No determinado.

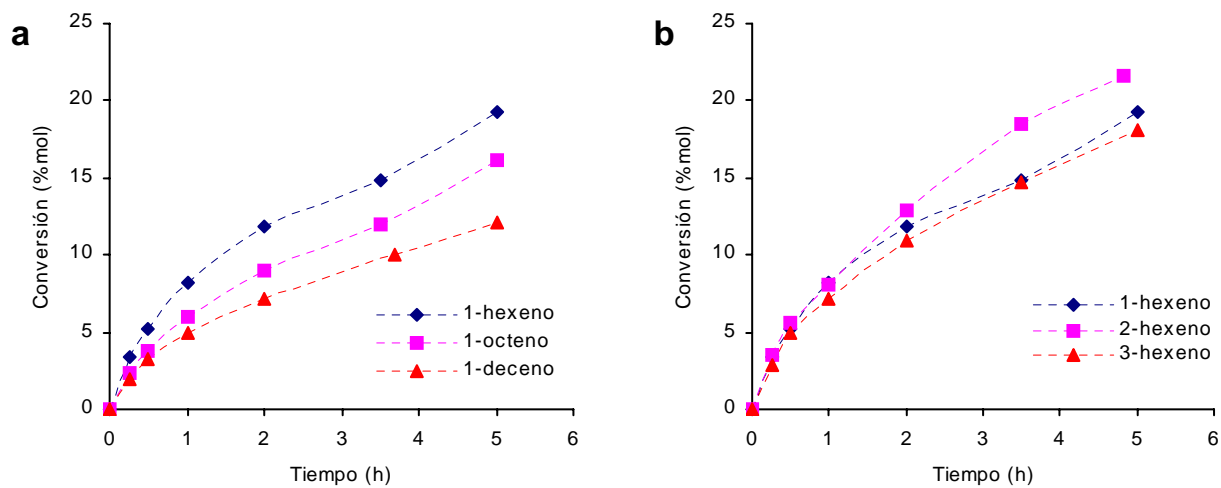


Figura 4.24. Epoxidación de olefinas lineales con H_2O_2 sobre $Ti-\beta$ en metanol: a. Influencia de la longitud de la cadena lineal; b. influencia de la posición del doble enlace.

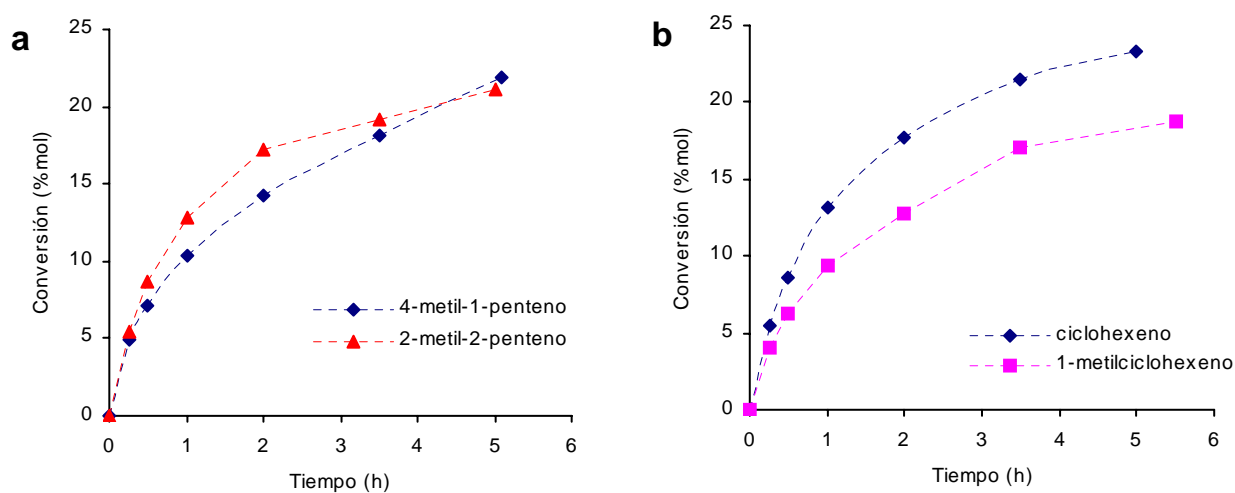


Figura 4.25. Epoxidación de olefinas ramificadas (a) y cíclicas (b) con H_2O_2 sobre $Ti-\beta$ empleando metanol como disolvente.

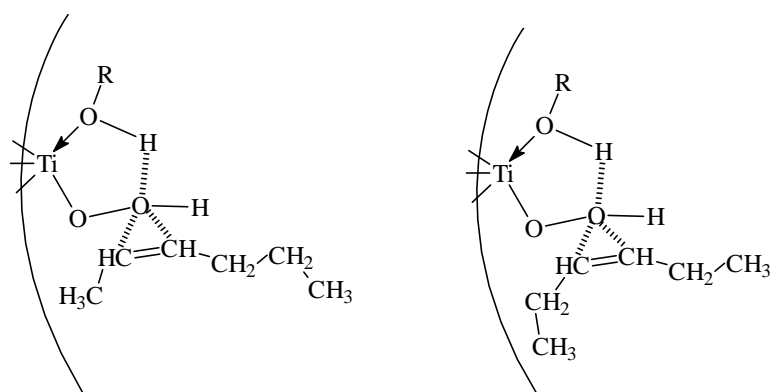


Figura 4.26. Interacción de la molécula de 2-hexeno (izquierda) y 3-hexeno (derecha) con la especie activa durante la reacción de epoxidación con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti.

El ciclohexeno reacciona más rápido que el 3-hexeno (Figura 4.25.b) evidenciando la mayor reactividad de las olefinas cíclicas con respecto a las lineales que presenten un doble enlace igualmente sustituido (Figura 4.24.b). Sin embargo, la reactividad del 1-metilciclohexeno es inferior al ciclohexeno en contra de lo que cabría esperar, lo que indica la aparición de problemas difusionales o de aproximación al centro activo para esta molécula.

En resumen, el orden de reactividad observado en la Ti- β es: ciclohexeno \approx 2-metil-2-penteno > 4-metil-1-penteno > 1-metilciclohexeno > 2-hexeno > 1-hexeno > 3-hexeno > 1-octeno > 1-deceno; mientras que en el caso de la TS-1 el orden observado es: 2-hexeno \gg 1-hexeno > 1-octeno > 1-deceno > 2-metil-2-penteno $\gg \gg$ 1-metilciclohexeno. Este resultado pone de manifiesto, una vez más, las ventajas de la zeolita Ti- β como catalizador de oxidación de olefinas cíclicas y ramificadas.

Por otra parte, la estructura de la olefina no sólo afecta a la reactividad de la misma frente a la oxidación con H_2O_2 sino que también influye en la velocidad de apertura del epóxido por adición de una molécula prótica (metanol o agua). Así, en el caso de las olefinas lineales, la ruptura del anillo oxirano se produce en mayor extensión a medida que aumenta la longitud de la cadena (Figura 4.27.a), mientras que la velocidad de apertura disminuye a medida que el doble enlace se sitúa en posiciones más internas de la cadena carbonada (Figura 4.27.b).

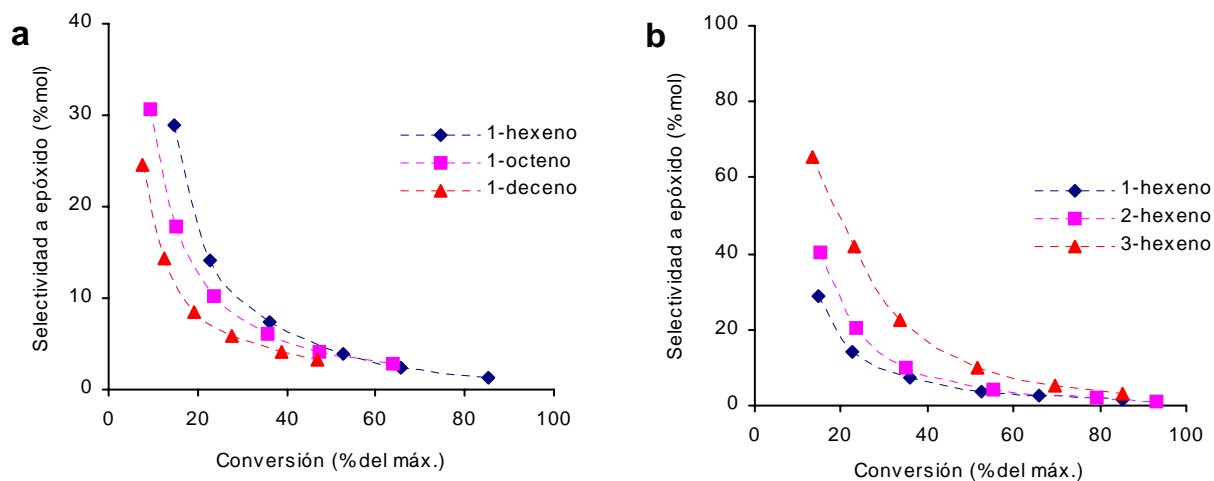


Figura 4.27. Selectividad a epóxido en función de la conversión durante la epoxidación de olefinas lineales sobre Ti- β con H_2O_2 empleando metanol como disolvente.

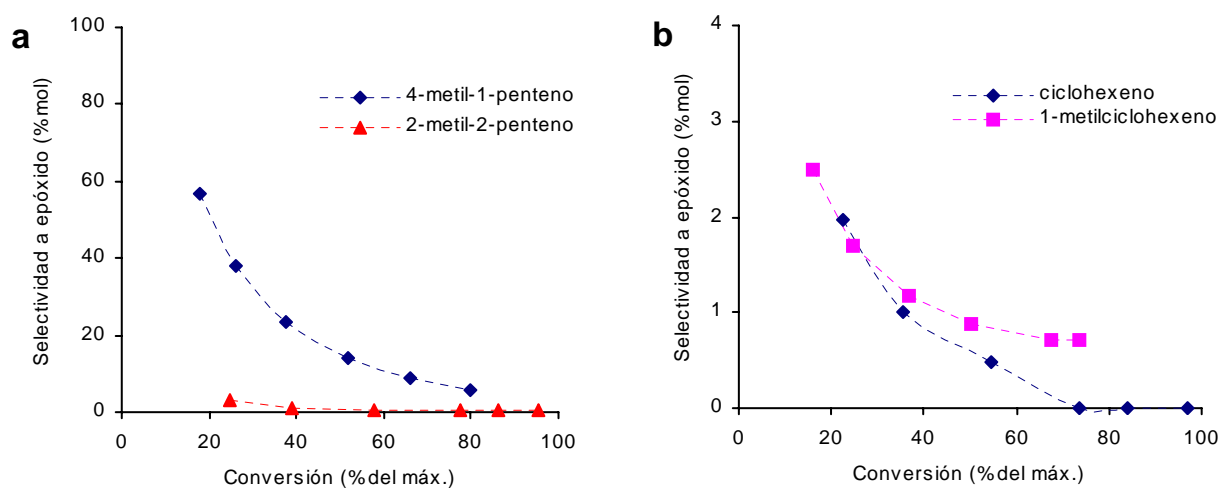


Figura 4.28. Selectividad a epóxido en función de la conversión durante la epoxidación de olefinas ramificadas (a) y cíclicas (b) con H_2O_2 sobre Ti- β en metanol.

Tabla 4.9. Oxidación de diferentes olefinas sobre Ti-β con H₂O₂ en metanol.

Olefina	Selectividad epóxido ^a (%mol)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Selectividad H ₂ O ₂ (%)
1-hexeno	7.3	38.4	94
2-hexeno	9.7	35.0	100
3-hexeno	22.7	36.4	96
1-octeno	6.1	45.2	79
1-deceno	4.1	54.5	71
2-metil-2-penteno	1.0	36.1	97
4-metil-1-penteno	23.2	37.3	93
ciclohexeno	1.0	39.7	90
1-metilciclohexeno	1.2	39.8	93

a. Datos al 35% de la conversión máxima.

Por lo que respecta a las olefinas ramificadas, la velocidad de la reacción de apertura depende de la posición del grupo metilo con respecto al doble enlace (Figura 4.28.a). Cuando el grupo -CH₃ se encuentra alejado del doble enlace (4-metil-1-penteno), la velocidad de ruptura del anillo es mucho menor que cuando se encuentra próximo al doble enlace (2-metil-2-penteno). En el caso de las olefinas cíclicas, la velocidad de apertura del epóxido es muy elevada (Figura 4.28.b).

Por último, hay que destacar las altas selectividades a H₂O₂ obtenidas en la epoxidación de las diferentes olefinas (Tabla 4.9). Únicamente en el caso de las olefinas menos reactivas la selectividad es inferior al 90% ya que la menor velocidad de oxidación favorece la descomposición del H₂O₂.

4.1.4.2. Tipo de oxidante

La epoxidación de olefinas con catalizadores de metales de transición (grupos IV-VI) se realiza, normalmente, empleando hidroperóxidos orgánicos como agentes oxidantes¹⁶². Sin embargo, el hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP) no es efectivo en reacciones de oxidación catalizadas por la TS-1. El diámetro de poro de esta zeolita impone serias restricciones estéricas en la aproximación del sustrato a la especie activa formada por la interacción de una molécula de TBHP con un centro de Ti, mucho más voluminosa que la formada por la interacción de H₂O₂³. El mayor diámetro de poro de la zeolita Ti-β, no sólo permite oxidar

sustratos más voluminosos que la Ti-Silicalita, si no que, además, permite emplear otros oxidantes de mayor tamaño que el H_2O_2 como son los hidroperóxidos orgánicos. El interés industrial en el uso de estos compuestos como oxidantes radica en que, al formar una única fase tanto con sustratos como con productos, no es necesaria la presencia de un disolvente por lo que el volumen de reactor necesario disminuye considerablemente. Además, a pesar de que en general el coste de los hidroperóxidos orgánicos es mayor que el del H_2O_2 , algunos hidroperóxidos se obtienen como productos secundarios de otros procesos industriales por lo que sus costes se reducen considerablemente. El hidroperóxido de cumeno, por ejemplo, se emplea como producto de partida en la producción industrial de fenol y acetona. Estos dos productos son relativamente baratos por lo que para que el proceso sea rentable el precio del hidroperóxido de cumeno debe ser menor. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el contenido en oxígeno activo por kg de reactivo es mucho mayor en el caso del H_2O_2 que en el del hidroperóxido de cumeno (ver Tabla 1.3, pág. 6).

En la Tabla 4.10 se presentan los resultados obtenidos en la epoxidación de 1-hexeno sobre Ti- β y Ti-silicalita empleando hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP) como oxidante.

Como puede observarse, la Ti- β es, en este caso, mucho más activa que la TS-1. Aunque en la cavidad de la zeolita TS-1 hay espacio suficiente para la molécula de TBHP⁹¹, la aproximación de la olefina a la especie *terc*-butilperoxo (especie X, Figura 4.29), mucho más voluminosa que la que se formaría con H_2O_2 (especie V, Figura 4.29), está fuertemente restringida³. Así, aunque la TS-1 cataliza la reacción de formación de TBHP a partir de *terc*-butanol y H_2O_2 , no puede catalizar epoxidaciones con este oxidante.

Tabla 4.10. Oxidación de 1-hexeno con TBHP sobre TS-1 y Ti- β ^a.

Catalizador	Conversión olefina (%molar)	Selectividad a epóxido (%molar)	Selectividad de TBHP (%)
TS-1	0.1	100	100
Ti- β ^b	8.4	100	100
Ti- β ^{b,c}	2.8	23.8	100

a. 25 mmol 1-hexeno, 6.3 mmol TBHP, 10 g CH_3CN , 300 mg catalizador, $T = 50^\circ\text{C}$, $t = 5$ h.

b. Muestra BA5 (sintetizada en medio básico sin cationes alcalinos): Si/Al = 152, 3.28% TiO_2 .

c. Empleando metanol como disolvente.

Cuando la reacción de epoxidación de 1-hexeno con TBHP se lleva a cabo empleando metanol como disolvente, no sólo disminuye la actividad de la Ti-β sino que, además, se produce la ruptura del anillo del epóxido por adición de una molécula de disolvente debido a la presencia de Al en el muestra de Ti-β empleada.

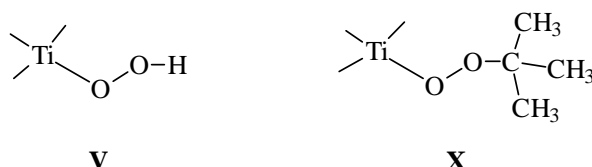


Figura 4.29. Interacción de H₂O₂ (especie V) y TBHP (especie XI) con los centros de Ti.

Al igual que con H₂O₂, se ha llevado a cabo un estudio sobre la oxidación de diferentes olefinas con TBHP catalizadas por Ti-β. Debido a la baja actividad obtenida en metanol (Tabla 4.10), se empleó acetonitrilo como disolvente.

Tabla 4.11. Oxidación de olefinas con TBHP sobre Ti-β y acetonitrilo como disolvente^a.

Olefina	$r_0 \cdot 10^3$ (moles olefina oxidados/g h)	Selectividad a epóxido (% mol)	Conversión TBHP (%)	Selectividad TBHP (%)
1-hexeno	5.83	100.0	33.1	99
1-octeno	3.06	100.0	17.9	98
1-deceno	2.20	100.0	15.0	98
2-hexeno	8.25	100.0	49.0	98
4-metil-1-penteno	2.88	100.0	23.3	94
ciclohexeno	12.64	99.6	36.1	92
1-metilciclohexeno	6.44	89.3	29.3	86

a. 25 mmol olefina, 6.3 mmol TBHP, 10 g acetonitrilo, 300 mg catalizador (muestra BA5), 50°C.

Las velocidades iniciales así como la conversión de TBHP y las selectividades a epóxido y TBHP al cabo de 5 h de reacción se recogen en la Tabla 4.11. El orden de reactividad de las diferentes olefinas es muy similar al observado con H₂O₂ (ciclohexeno > 2-hexeno > 1-metilciclohexeno > 1-hexeno > 1-octeno > 4-metil-1-penteno > 1-deceno)

aunque con TBHP las olefinas ramificadas (4-metil-1-penteno y 1-metilciclohexeno) son bastante menos reactivas que las correspondientes olefinas lineales, a diferencia de lo que ocurría con H_2O_2 (Tabla 4.8).

Este hecho sugiere la existencia de mayores restricciones estéricas en el interior de los canales de la Ti- β al emplear TBHP como oxidante, lo cual confirma la formación de un intermedio de reacción más voluminoso en el caso del TBHP que en el del H_2O_2 (Figura 4.29). Además, el menor carácter electrofílico de la especie X debido al efecto electrodonante de los grupos $-CH_3$ explicaría también las menores velocidades de reacción obtenidas en las oxidaciones con TBHP al compararlas con las obtenidas con H_2O_2 .

Por otra parte, el epóxido es prácticamente el único producto observado en la oxidación de olefinas con TBHP en acetonitrilo catalizada por Ti- β . Además, las selectividades con respecto al oxidante son superiores al 90% para todas las olefinas estudiadas excepto para el metilciclohexeno, mientras que con H_2O_2 la selectividad disminuía para las olefinas menos reactivas (Tabla 4.9).

4.1.4.3. Naturaleza del disolvente

En las reacciones en fase líquida, dentro de la catálisis heterogénea, la elección del disolvente es determinante ya que factores como la solubilidad de los reactivos, polaridad, reactividad y acidez del disolvente, así como la quimisorción competitiva entre disolvente y reactivos tienen gran influencia tanto en la actividad como en la selectividad del catalizador¹⁶³. En el caso de la TS-1 se ha demostrado que la naturaleza del disolvente determina en gran medida tanto la velocidad de reacción como la distribución de productos. Así, el metanol y otros disolventes próticos aumentan la actividad catalítica de la TS-1 en la epoxidación de propileno¹⁶⁴ y otras olefinas de bajo peso molecular⁸². También es el metanol el mejor disolvente para la oxidación de alcoholes⁸⁹ con TS-1, mientras que en la oxidación de alcoholes alílicos los mejores resultados tanto de actividad como de selectividad se obtienen con acetona y acetonitrilo¹⁶⁵. En el caso de la hidroxilación de fenol, los disolventes preferidos son agua y acetona¹⁶⁶. Estos resultados sugieren que el papel del disolvente no es simple y que al efecto observado contribuyen varios de los factores mencionados anteriormente.

En este apartado se ha estudiado la influencia de la naturaleza del disolvente sobre la actividad catalítica de la Ti-β durante la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂. Para ello se seleccionaron disolventes próticos y apróticos cuyas propiedades físicas se detallan en la Tabla 4.12. Además, todos los disolventes seleccionados tienen en común el formar una única fase con el 1-hexeno y el H₂O₂, por lo que en este estudio no interfieren los problemas asociados a la transferencia de masa entre dos fases líquidas no miscibles.

Tabla 4.12. Propiedades físicas de los diferentes disolventes empleados¹⁶⁷.

Disolventes		Temperatura de ebullición (°C)	pK _a	ε ^a	μ ^b (D)
<i>Próticos</i>	Metanol	64.7	15.5 ^c	32.7	1.70
	Etanol	78.3	15.9	24.5	1.69
	<i>terc</i> -Butanol	82.2	18.0	10.9	1.66
<i>Apróticos</i>	Acetonitrilo	81.6		37.5	3.92
	Acetona	56.3		20.7	2.88
	Metil etil cetona (MEK)	79.6		18.5	2.72
	Tetrahidrofurano (THF)	66.0		7.6	1.60

a. Constante dieléctrica.

b. Momento dipolar.

c. Valores de pK_a en disolución acuosa diluida. En estado puro los alcoholes son ácidos aún más débiles.

Tabla 4.13. Composición química de los catalizadores empleados en el estudio sobre la influencia de los disolventes en la epoxidación de 1-hexeno sobre Ti-zeolitas empleando H₂O₂ como agente oxidante.

Catalizador	Método de síntesis	Composición química	
		Si/Al	%TiO ₂
BF5	fluoruros	117	1.52
BF10	fluoruros	∞	2.12
BA6	m. básico sin alcalinos	156	4.00
BS2	siembra	∞	2.78

Por otra parte, ya hemos comentado que las propiedades de adsorción del catalizador están condicionadas por el carácter hidrófilo/hidrófobo del mismo y, dependiendo de esta característica, el efecto del disolvente puede ser diferente. Por ello, en este estudio se

emplearon zeolitas Ti- β con y sin Al que fueron sintetizadas por diferentes procedimientos y que presentan diferente hidrofobia (Tabla 4.13). En este caso, las muestras sintetizadas en medio básico (muestras BA6 y BS2) poseen un mayor carácter hidrófilo que las muestras obtenidas en presencia de fluoruros (muestras BF5 y BF10). Por otra parte, las muestras que contienen Al (muestras BA6 y BF5) son más hidrófilas que las muestras sin Al (BS2 y BF10).

4.1.4.3.1. Disolventes próticos

La influencia de la polaridad (constante dieléctrica) de los disolventes próticos en la actividad catalítica de las diferentes zeolitas empleadas se muestra en la Figura 4.30. Como puede observarse, en las Ti- β sintetizadas en medio básico (muestras BA6 y BS2) la actividad catalítica tiende a aumentar a medida que se incrementa la constante dieléctrica del disolvente empleado, mientras que en las muestras sintetizadas en presencia de fluoruros (BF6 y BF10) esta tendencia no es tan marcada. En el caso de la TS-1 la disminución de actividad al aumentar el tamaño del alcohol empleado como disolvente se ha atribuido más a factores estéricos de formación y aproximación del sustrato a la especie activa que a factores electrónicos⁸². En el caso de la zeolita Ti- β , sin embargo, es posible suponer que no existen dichos factores estéricos debido al mayor diámetro de poro de su estructura y, por tanto, la ligera disminución de actividad al pasar de metanol a *tert*-butanol debería atribuirse a una disminución del carácter electrófilo de la especie activa VI debido al aumento del carácter electrodonante del alcohol a medida que se incrementa el número de carbonos del mismo.

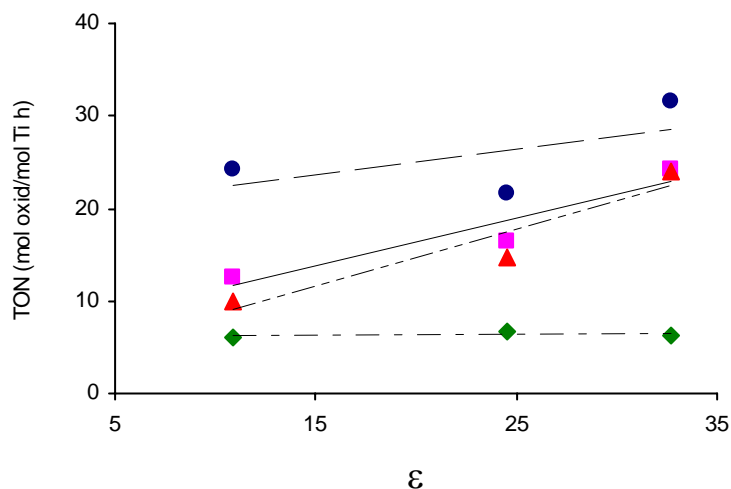


Figura 4.30. Influencia de la polaridad del disolvente prótico en la actividad catalítica de zeolitas Ti- β durante la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 : (●) muestra BF10; (∇) muestra BS2; (∆) muestra BF5 y (◻) muestra BA6.

No obstante, esto no explicaría completamente la ligera variación de actividad observada en las muestras sintetizadas en presencia de fluoruros (muestras BF6 y BF10) lo que indicaría que el carácter hidrófilo/hidrófobo del catalizador también es un factor importante. En las Ti-β(F), con carácter hidrófobo, la adsorción de los alcoholes más polares (metanol) será muy baja disminuyendo así la concentración de reactivos en las proximidades de los centros de Ti y, por tanto, la actividad del catalizador será menor de lo que cabría esperar conforme al carácter electrófilo de la especie activa.

Cuando se emplean alcoholes como disolventes, como ya se ha visto anteriormente, la selectividad a epóxido disminuye a medida que avanza la reacción de epoxidación de 1-hexeno debido a la ruptura del anillo oxirano por la adición de una molécula de alcohol. La velocidad de esta reacción secundaria disminuye en el orden: MeOH > EtOH > *t*-BuOH (Figura 4.31), observándose la misma tendencia en todos los catalizadores empleados.

Como se ha comentado anteriormente, al pasar de metanol a *terc*-butanol la especie activa es menos electrófila y ello puede implicar que la acidez del protón del grupo hidroperoxo sea menor, explicando así el orden de selectividad observado. Sin embargo, no hay que olvidar que a medida que aumenta el tamaño del alcohol, las restricciones estéricas para la formación de los productos de apertura en el interior de los canales de la zeolita son cada vez mayores y esto también contribuiría a que la selectividad a epóxido aumentara al pasar de metanol a *terc*-butanol.

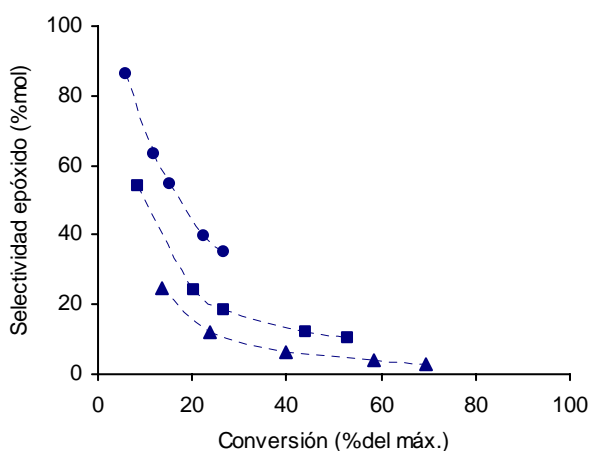


Figura 4.31. Influencia de los disolventes práticos en la selectividad a epóxido durante la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ sobre Ti-β (muestra BA6): (●) *terc*-butanol; (∇) etanol y (◐) metanol.

Tabla 4.14. Selectividad respecto a H₂O₂ de los diferentes catalizadores en la epoxidación de 1-hexeno^a.

Disolvente	Catalizador				
	BF10	BS2	BF5	BA6	TS_B
Metanol	100.0	97.1	100.0	97.4	100.0
Etanol	89.3	73.8	85.0	80.7	75.4
<i>t</i> -Butanol	86.9	62.9	49.6	55.7	76.3

a. Datos al 20% de la conversión máxima.

Hay que destacar que únicamente en el caso del etanol se han observado productos correspondientes a la oxidación del propio disolvente, aunque la extensión de esta reacción es despreciable frente a la oxidación de la olefina en todos los catalizadores empleados.

Por otra parte, la velocidad de descomposición del H₂O₂ también depende del alcohol empleado como disolvente, observándose en todos los catalizadores una disminución en la selectividad con respecto al H₂O₂ en el orden : MeOH > EtOH > *t*-BuOH (Tabla 4.14), siendo esta disminución mucho más notable cuanto mayor es el carácter hidrófilo de la zeolita empleada.

4.1.4.3.2. Disolventes apróticos

Cuando la reacción de epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ se lleva a cabo en disolventes apróticos también se observa un aumento de la actividad catalítica de las diferentes zeolitas a medida que aumenta la constante dieléctrica del disolvente empleado (Figura 4.32), siendo el orden de actividad obtenido: tetrahydrofurano (THF) < metil etil cetona (MEK) < acetona << acetonitrilo. Así mismo, el aumento de actividad con la polaridad del disolvente también es más marcado en las zeolitas con mayor carácter hidrófilo, como son las Ti-β sintetizadas en medio básico (BA6 y BS2) y la Ti-β(F) con Al (muestra BF5), que en la que posee un mayor carácter hidrófobo (muestra BF10).

En el caso de los disolventes apróticos, asumiendo que éstos no se coordinan a los átomos de Ti para formar complejos estables mediante enlaces de H, es posible suponer que las especies activas (especies XI, Figura 4.33) tendrían una estructura muy similar a las especies VI donde una molécula de agua se coordina al Ti en lugar de una molécula de alcohol.

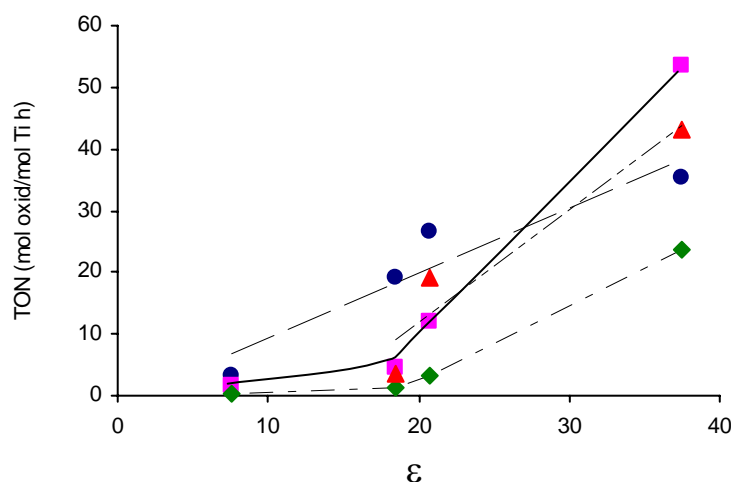


Figura 4.32. Influencia de la polaridad de los disolventes apróticos en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti: (●) muestra BF10; (▼) muestra BS2; (▲) muestra BF5 y (◊) muestra BA6.

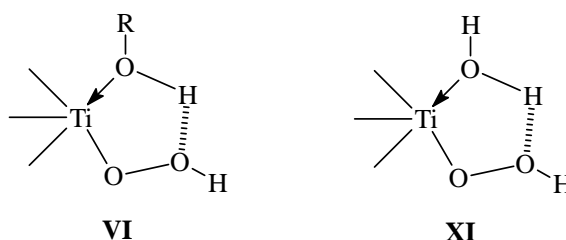


Figura 4.33. Especies activas propuestas para la epoxidación de olefinas con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti en disolventes próticos (especie VI) y disolventes apróticos (especie XI).

En el medio de reacción se encuentran moléculas polares (H_2O_2 , H_2O) con moléculas apolares (olefinas) de forma que la presencia de un disolvente es necesaria para favorecer la miscibilidad entre todas ellas. En este sentido, los resultados de la Figura 4.32 parecen indicar que a medida que aumenta la polaridad del disolvente aprótico empleado se favorece una mayor concentración de reactivos en el interior de los canales de la zeolita y, por tanto, aumenta la actividad catalítica de la misma.

No obstante, también hay que tener en cuenta que, excepto cuando se emplea acetonitrilo, también se han observado productos correspondientes a la oxidación del propio

disolvente y aunque, como en el caso de las cetonas, la extensión de esta reacción sea muy baja en todos los catalizadores empleados, este hecho puede contribuir a disminuir la actividad en la epoxidación de la olefina. Además, las cetonas también pueden coordinarse a los átomos de Ti^{149,150} lo que contribuiría a disminuir la actividad del catalizador.

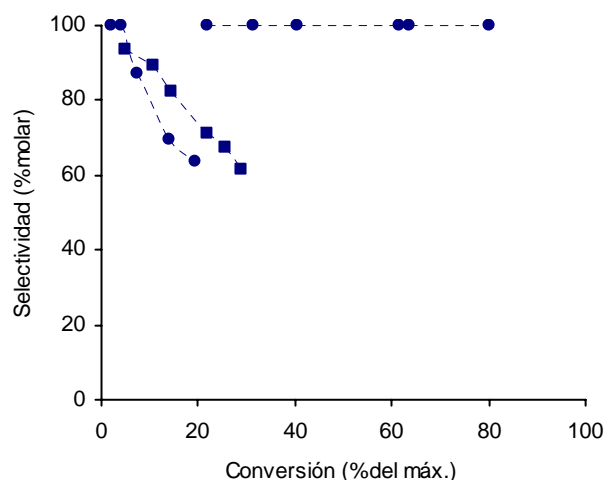


Figura 4.34. Selectividad a epóxido durante la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ sobre Ti-β (muestra BS2) en: (●) acetonitrilo; (∇) acetona y (σ) metil etil cetona.

Tal y como se observa en la Figura 4.34, la selectividad a epóxido es del 100% cuando se emplea acetonitrilo como disolvente debido al carácter básico del mismo. Sin embargo, cuando se emplean cetonas, se observa la aparición de cetales. La formación de cetales es una reacción catalizada por ácidos¹²⁰ que tiene lugar por la interacción de una molécula de disolvente con el glicol formado por la adición de una molécula de agua al epóxido (Figura 4.35). Esta misma reacción se ha observado en la epoxidación de 1-octeno con H₂O₂ sobre TS-1 en acetona⁸⁶.

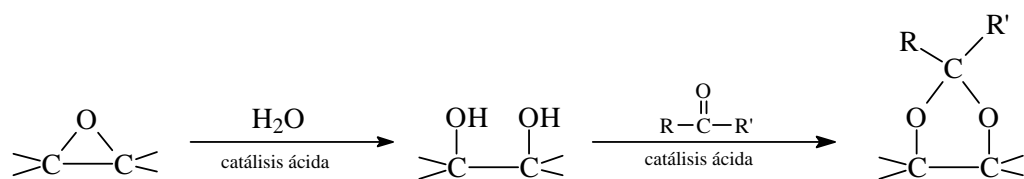


Figura 4.35. Formación de cetales a partir de epóxidos.

La formación de cetales en la Ti-β se produce en mayor extensión en las muestras que contienen Al (muestras BA6 y BF5) debido a la acidez Brønsted asociada a estos átomos. En ausencia de Al, como se ha visto en el apartado 4.1.2, la zeolita Ti-β también presenta centros ácidos relacionados con los átomos de Ti. En presencia de H₂O₂ y en disolventes alcohólicos, la estabilización de la especie activa por la formación de un enlace de H con la molécula de disolvente coordinada al Ti incrementaba la acidez del protón del grupo hidroperoxo unido al Ti. En el caso de los disolventes apróticos, de forma análoga, la acidez necesaria para catalizar la reacción provendría de las especies XI formadas por la interacción de una molécula de agua y otra de H₂O₂ con los centros de Ti de la zeolita.

La descomposición de H₂O₂, como era de esperar, también depende del disolvente empleado (Tabla 4.15). En este caso, el aumento de la velocidad de descomposición del oxidante podría relacionarse con la disminución de actividad en la reacción de epoxidación, ya que ésta coincide con el orden de selectividad con respecto al H₂O₂ (acetonitrilo > acetona > MEK > THF).

Tabla 4.15. Selectividad respecto a H₂O₂ de los diferentes catalizadores durante la epoxidación de 1-hexeno en disolventes apróticos^a.

Disolvente	Catalizador				
	BF10	BS2	BF5	BA6	TS_B
Acetonitrilo	100.0	84.3	100.0	75.3	76.6
Acetona	100.0	78.7	15.0	78.1	79.8
Metil etil cetona	79.6	67.3	14.9	26.0	67.3
THF	24.5	29.1	- ^b	- ^c	22.0

a. Datos al 20% de la conversión máxima.

b. Por debajo del límite de detección.

c. No determinado.

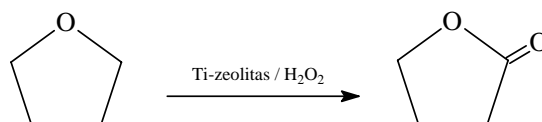


Figura 4.36. Formación de γ -butirolactona por oxidación de tetrahidrofurano con H₂O₂.

Por último, hay que decir que las bajas selectividades a H_2O_2 y la baja actividad en la epoxidación de 1-hexeno obtenidas en THF se deben a que éste no es un disolvente inerte en las condiciones de reacción empleadas, observándose la formación de γ -butirolactona como producto de oxidación del mismo²³ (Figura 4.36).

4.1.4.3.3. Comparación entre disolventes próticos y apróticos

Cuando se compara la actividad por centro de Ti (TON) obtenida en metanol y en acetonitrilo para las diferentes zeolitas con Ti (Tabla 4.16) puede observarse que para todas las muestras de Ti- β la actividad catalítica es mayor en acetonitrilo que en metanol, mientras que para la TS-1 la actividad es mayor en metanol.

Tabla 4.16. Actividad de las diferentes zeolitas con Ti obtenida durante la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 en metanol y acetonitrilo^a.

Catalizador	Muestra	TON (mol/mol Ti h)	
		Metanol	Acetonitrilo
Ti- β	BF10	31.5	35.3
	BS2	24.2	53.4
	BF5	6.2	23.6
	BA6	24.0	43.1
TS-1	TS_B	94.5	39.1

a. Condiciones de reacción: ver parte experimental.

Además, las diferencias de actividad entre metanol y acetonitrilo son mucho mayores en el caso de las Ti- β con carácter hidrófilo (muestras BS2, BA6 y BF5) que en la Ti- β con carácter hidrófobo (muestra BF10). Estas diferencias se ven de forma más patente en la Figura 4.17 (pág. 72) donde se compara la actividad catalítica de zeolitas Ti- β sin Al y distinto carácter hidrófilo/hidrófobo en la epoxidación de 1-hexeno en metanol y en acetonitrilo.

El diferente comportamiento de la zeolita Ti- β en metanol y acetonitrilo no puede atribuirse a diferencias de polaridad entre ambos disolventes ya que ambos poseen una constante dieléctrica muy similar. Así pues, las diferencias deben estar relacionadas bien con la capacidad de ambos disolventes para modificar las propiedades hidrófilas/hidrófobas del catalizador o bien con la diferente interacción de las moléculas de disolvente con los centros activos del catalizador.

En un catalizador hidrófobo, las moléculas de metanol interaccionarían con las paredes del mismo de forma que el grupo –OH quedaría orientado hacia el centro de los canales. Esto modificaría las propiedades del catalizador confiriéndole un mayor carácter hidrófilo que aumentaría la concentración de las moléculas más polares (H₂O₂ y H₂O) en el interior de los canales de la zeolita. En un catalizador hidrófilo el efecto sería el contrario ya que el grupo –CH₃ sería el que estaría orientado hacia el interior de los canales. Esta característica de modificar las propiedades de la superficie del catalizador podría justificar la escasa diferencia de actividad entre Ti-β(OH) y Ti-β(F) en metanol, pero no las diferencias de actividad en acetonitrilo o entre ambos disolventes para un mismo catalizador. Por tanto, la explicación debe estar relacionada con la naturaleza de las especies activas formadas en uno u otro disolvente.

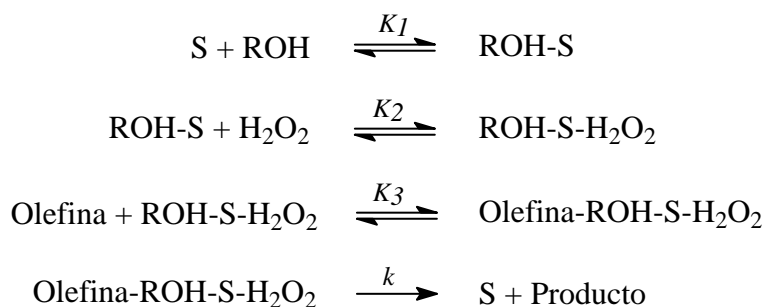
Según el mecanismo propuesto, la epoxidación de olefinas transcurre a través de un ataque electrófilo de la especie activa al doble enlace y, por tanto, la actividad del catalizador dependerá del mayor o menor carácter electrófilo de las especies formadas. En el caso de disolventes alcohólicos, las especies formadas consisten, probablemente, en una estructura cíclica donde una molécula de alcohol se coordina al centro de Ti (especie VI, Figura 4.33). En el caso de disolventes apróticos, es lógico suponer que las especies activas sean muy similares donde una molécula de agua es la que se coordina al Ti en lugar de la molécula de alcohol (especie XI, Figura 4.33). Puesto que el agua es menos electrodonante que el metanol, es lógico suponer que las especies XI son más electrófilas que las especies VI y, en consecuencia, su actividad en la epoxidación de olefinas sería mayor. Cuando la reacción se lleva a cabo en metanol también hay agua en el medio de reacción y, en principio, también podrían formarse especies del tipo XI; sin embargo, aunque la constante de adsorción del agua debe ser similar o ligeramente superior a la del alcohol, en las condiciones de reacción utilizadas la concentración de agua es mucho menor que la de metanol y, por tanto, las especies mayoritarias en este disolvente serán del tipo VI.

El comportamiento de la TS-1, por el contrario, es muy diferente: la actividad por centro de Ti en metanol es muy elevada y siempre superior a la de la Ti-β, mientras que en acetonitrilo la actividad disminuye considerablemente siendo incluso inferior a la de algunas muestras de Ti-β (Tabla 4.16). El diferente comportamiento de la zeolita Ti-β y la TS-1 en metanol y acetonitrilo no puede atribuirse a la presencia de átomos de Al o a un mayor carácter hidrófilo de la primera ya que, como se observa en la Tabla 4.16, el comportamiento

general de las diferentes muestras de Ti- β es muy similar entre ellas, sino que debe estar relacionado con propiedades intrínsecas del Ti que vendrán determinadas por la estructura de la zeolita.

4.1.4.4. Cinética de la reacción de epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ sobre Ti- β

A partir del mecanismo propuesto para la oxidación de olefinas con H₂O₂ en zeolitas con Ti (ver apartado 1.4.1, pág. 21) y teniendo en cuenta las etapas de adsorción de los diferentes reactivos, la reacción global de epoxidación de olefinas se desarrollaría según el siguiente esquema:



donde S representa a los centros activos accesibles del catalizador. ROH representa, en el caso de que la reacción de epoxidación se lleve a cabo en disolventes próticos (metanol), a la propia molécula de disolvente mientras que cuando se empleen disolventes apróticos (acetonitrilo), ROH representaría a las moléculas de agua que se coordinan a los centros de Ti.

Suponiendo que la etapa controlante del proceso es la reacción química superficial, la aplicación del formulismo de Langmuir-Hinselwood¹⁶⁸ da lugar a la siguiente ecuación cinética general:

$$r = \frac{k K_1 K_2 K_3 [S_0] [\text{ROH}] [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{Olefina}]}{1 + K_1 [\text{Solv}] (1 + K_2 [\text{H}_2\text{O}_2] (1 + K_3 [\text{Olefina}]))} \quad (1)$$

donde [S₀] es la concentración inicial de centros activos en el catalizador y que es directamente proporcional a la cantidad de catalizador empleado; [Olefina], [H₂O₂] y [ROH], son las concentraciones de olefina, oxidante y alcohol (o agua), respectivamente; *k* es la constante cinética de la reacción química y *K_i* las constantes de equilibrio de los diferentes procesos de adsorción.

Para determinar la validez de la ecuación (1), se ha realizado un estudio cinético, tanto en metanol como en acetonitrilo, de la epoxidación de 1-hexeno sobre Ti-β empleando H₂O₂ como oxidante. El catalizador empleado fue una zeolita Ti-β sin Al sintetizada por el método de fluoruros (muestra BF2) con un contenido en Ti del 3.04% (expresado como TiO₂) en peso.

4.1.4.4.1. Concentración de catalizador

La epoxidación de 1-hexeno se llevó a cabo manteniendo constantes las concentraciones iniciales de sustrato, disolvente y oxidante (H₂O₂) y variando la cantidad de catalizador. A partir de los datos de conversión obtenidos se han calculado las velocidades iniciales de reacción a diferentes concentraciones de catalizador y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.37. En dicha figura puede observarse claramente que, tanto en metanol como en acetonitrilo, la reacción de epoxidación de 1-hexeno es de 1^{er} orden con respecto a la concentración de catalizador, tal y como se refleja en la ecuación cinética general (1).

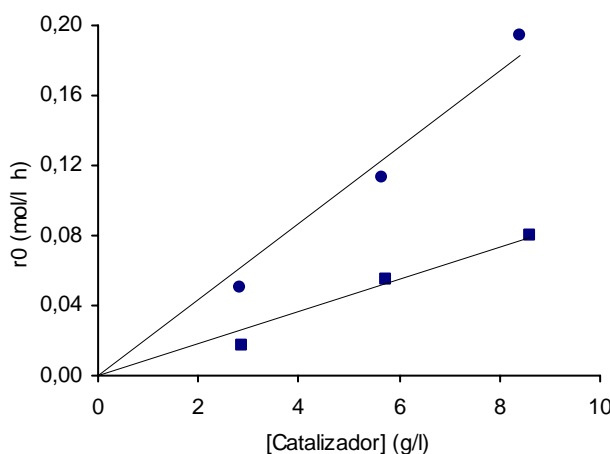


Figura 4.37. Influencia de la concentración de catalizador en la velocidad inicial de epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ sobre Ti-β: (●) acetonitrilo; (◻) metanol. [1-hexeno]₀ = 0.95 mol/l, [H₂O₂]₀ = 0.24 mol/l, [disolvente] = 680 g/l, 50°C.

4.1.4.4.2. Concentración de olefina

El orden de reacción con respecto a la concentración inicial de 1-hexeno se determinó llevando a cabo reacciones en un exceso de H₂O₂, manteniendo constante la concentración de disolvente y agua y variando la concentración inicial de olefina. En estas condiciones, puede

considerarse que las concentraciones de H_2O_2 y de disolvente permanecen constantes a lo largo de la reacción y la ecuación (1) puede simplificarse a la siguiente expresión:

$$r_0 = \frac{x [\text{Olefina}]_0}{y + z [\text{Olefina}]_0} \quad (2)$$

donde x , y y z son constantes que vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$x = k K_1 K_2 K_3 [\text{S}_0] [\text{ROH}]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0$$

$$y = 1 + K_1 [\text{ROH}]_0 (1 + K_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0)$$

$$z = K_1 K_2 K_3 [\text{ROH}]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0$$

De la ecuación (2) puede deducirse que, dependiendo de los valores relativos de los parámetros y y $z[\text{Olefina}]_0$, o lo que es igual, de las constantes de adsorción de 1-hexeno, ROH y H_2O_2 , la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 sobre Ti- β tendrá un orden de reacción con respecto a la concentración de olefina entre cero y uno.

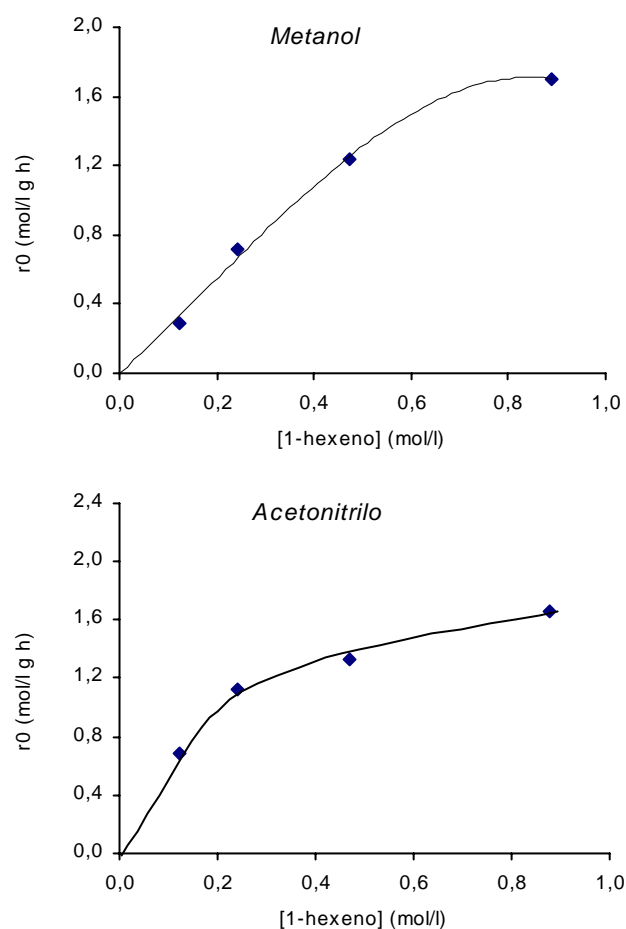


Figura 4.38. Influencia de la concentración inicial de 1-hexeno en la velocidad inicial de reacción. $[\text{Catalizador}] = 6 \text{ g/l}$, $[\text{Disolvente}]_0 = 680 \text{ g/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.14 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 4 \text{ mol/l}$, 50°C .

En la Figura 4.38 puede observarse que, a bajas concentraciones iniciales de olefina, la reacción de epoxidación es de orden uno, mientras que a mayores concentraciones el orden de reacción tiende a cero. Aunque la tendencia es la misma en ambos disolventes, el cambio de orden uno a orden cero en acetonitrilo tiene lugar a concentraciones de olefina más bajas que en metanol. Esto indica, según la ecuación (2), que en el caso del acetonitrilo el término $z[\text{Olefina}]_0$ se hace mucho mayor que la constante y a concentraciones de olefina más bajas. Suponiendo que las constantes de adsorción son similares en ambos disolventes y que la constante de adsorción del agua no es muy superior a la del alcohol, este comportamiento puede ser debido a que en metanol $[\text{ROH}]_0 = [\text{MeOH}]_0 \approx 21 \text{ mol/l}$ mientras que en acetonitrilo $[\text{ROH}]_0 = [\text{H}_2\text{O}]_0 = 4 \text{ mol/l}$ lo cual hace que se cumpla que $z[\text{Olefina}]_0 >$ y para concentraciones de olefina más bajas que en metanol.

4.1.4.4.3. Concentración de H_2O_2

Considerando que las concentraciones iniciales de catalizador, disolvente, agua y olefina se mantienen constantes durante toda la reacción, la ecuación (1) puede simplificarse a la siguiente expresión:

$$r_0 = \frac{m [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{n + p [\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad (3)$$

donde m , n y p son constantes que vienen dadas por:

$$m = k K_1 K_2 K_3 [\text{S}_0] [\text{ROH}]_0 [\text{1-hexeno}]_0$$

$$n = 1 + K_1 [\text{ROH}]_0$$

$$p = K_1 K_2 [\text{ROH}]_0 (1 + K_3 [\text{1-hexeno}]_0).$$

Por tanto, dependiendo de los valores de las constantes de los diferentes equilibrios de adsorción planteados, el orden de reacción con respecto a la concentración de H_2O_2 para la epoxidación de 1-hexeno sobre Ti-β variará entre 0 y 1.

Efectivamente, en acetonitrilo, a bajas concentraciones de H_2O_2 la epoxidación de 1-hexeno es de orden uno con respecto al H_2O_2 (Figura 4.39) mientras que a altas concentraciones, el orden de reacción es cero. En metanol, por el contrario, en el rango de concentraciones estudiado, la epoxidación de 1-hexeno es de 1^{er} orden. Realizando las mismas suposiciones que en el apartado anterior, también en este caso los resultados podrían

explicarse en función de la diferente concentración de ROH en el medio de reacción en ambos disolventes ($[\text{MeOH}]_0 \approx 21 \text{ mol/l}$ y $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.9 \text{ mol/l}$).

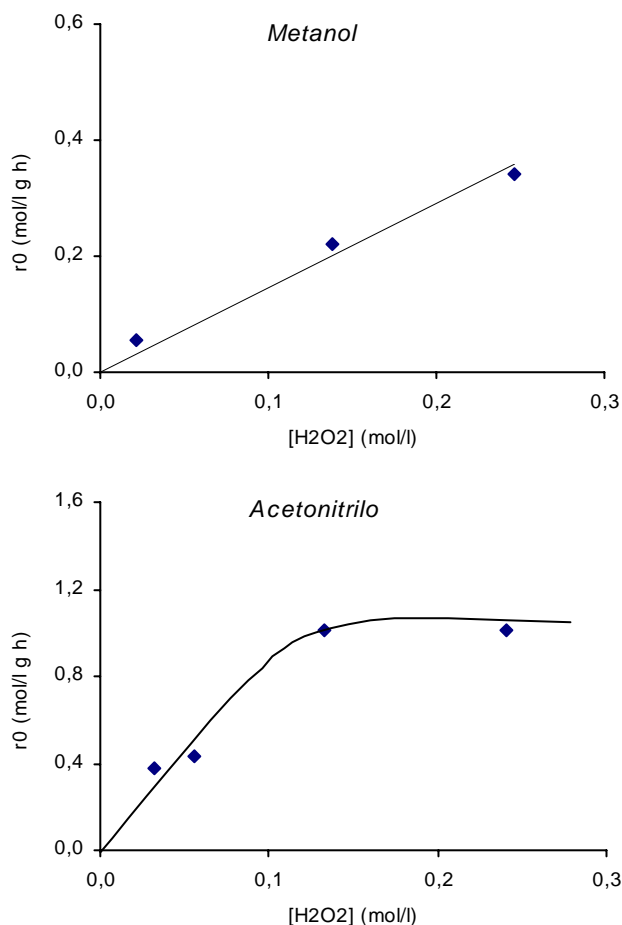


Figura 4.39. Velocidad inicial de epoxidación de 1-hexeno en función de la concentración inicial de H_2O_2 . [Catalizador] = 6 g/l, [disolvente] = 680 g/l, [1-hexeno] = 0.95 mol/l, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.9 \text{ mol/l}$, 50 °C.

4.1.4.4.4. Concentración de agua

Cuando la reacción de epoxidación de olefinas se lleva a cabo en metanol es muy improbable que las moléculas de agua compitan con el alcohol por coordinarse en los centros activos del catalizador debido, principalmente, a que la concentración de agua en las condiciones de reacción empleadas es muy inferior a la de metanol. Por ello, el estudio sobre la influencia de la concentración de agua en el medio de reacción se ha llevado a cabo únicamente en acetonitrilo. Por otra parte, en presencia de agua, el carácter

hidrófilo/hidrófobo del catalizador puede ser de gran importancia, por lo que este estudio se realizó sobre dos zeolitas Ti-β sin Al con diferentes propiedades de adsorción.

Manteniendo constantes las concentraciones iniciales de catalizador, olefina, disolvente y H₂O₂, la ecuación (1) puede simplificarse obteniendo la siguiente expresión:

$$r_0 = \frac{a [\text{H}_2\text{O}]_0}{1 + b [\text{H}_2\text{O}]_0} \quad (4)$$

donde las constantes a y b vienen dadas por las expresiones:

$$a = k K_1 K_2 K_3 [\text{S}_0] [\text{H}_2\text{O}_2]_0 [\text{1-hexeno}]_0$$

$$b = 1 + K_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 (1 + K_3 [\text{1-hexeno}]_0).$$

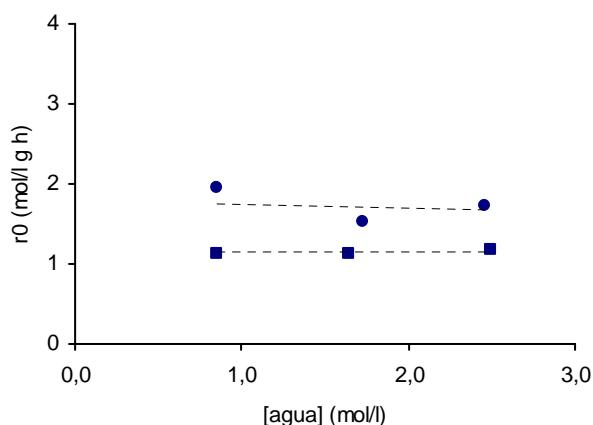


Figura 4.40. Efecto de la concentración inicial de agua sobre la velocidad de reacción en la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ en acetonitrilo sobre Ti-β: (●) Ti-β con carácter hidrófobo (muestra BF2); (■) Ti-β con carácter hidrófilo (muestra BS1). [Catalizador] = 6 g/l, [disolvente] = 680 g/l, [1-hexeno] = 0,95 mol/l, [H₂O₂] = 0,24 mol/l, 50 °C.

El efecto de la concentración de agua sobre la velocidad de epoxidación de 1-hexeno sobre la zeolita Ti-β con mayor carácter hidrófobo⁴ se representa en la Figura 4.40 donde puede observarse que el orden aparente de la reacción es cero. Este mismo comportamiento se observa cuando la epoxidación se lleva a cabo empleando como catalizador una Ti-β con un

⁴ Muestra BF2 (síntesis en presencia de iones fluoruro): 3,04%TiO₂, Si/Al = ∞.

fuerte carácter hidrófilo⁵ (Figura 4.40). En el rango de concentraciones estudiado, la concentración de agua es muy superior a la concentración de Ti en el catalizador por lo que los centros se encuentran saturados y por ello el orden de reacción aparente es cero.

4.1.4.5. Influencia de la temperatura de reacción

La reacción de epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂ se llevó a cabo a tres temperaturas diferentes para los dos disolventes empleados (30, 50 y 60°C)⁶. Manteniendo constantes las concentraciones de todos los reactivos y teniendo en cuenta la expresión de la ecuación cinética general (ecuación (1)), es posible calcular, partir de las velocidades iniciales de reacción, las constantes cinéticas de 1^{er} orden (k) para cada temperatura (Tabla 4.17).

El valor de la constante cinética en función de la temperatura de reacción viene dado por la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_{act}}{RT}}$$

donde A es el factor preexponencial independiente de la temperatura; E_{act} , la energía de activación del proceso, R , la constante cinética de los gases y T , la temperatura expresada en grados Kelvin.

Tabla 4.17. Constantes cinéticas de 1^{er} orden calculadas a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	k (h ⁻¹)	
	Metanol	Acetonitrilo
30	0.0129	0.0371
50	0.0576	0.1061
60	0.0736	0.1404

A partir de los valores de k de la Tabla 4.17, al representar $\ln k$ frente a $1/T$ (Figura 4.41) se obtiene una recta de cuya pendiente puede calcularse la energía de activación aparente del proceso.

⁵Muestra BS1 (síntesis en medio básico por el método de siembra): 2.50% TiO₂, Si/Al = ∞.

⁶ Condiciones de reacción: [1-hexeno] = 0.95 mol/l; [H₂O₂] = 0.25 mol/l; [disolvente] = 680 g/l; [catalizador] = 6 g/l.

En el caso del metanol se obtiene que la energía de activación aparente es de 50.6 kJ/mol y en el caso del acetonitrilo, de 38.1 kJ/mol. La pequeña diferencia en la energía de activación aparente en ambos disolventes (12.5 kJ/mol = 3 kcal/mol) indica que el mecanismo por el que transcurre la reacción de epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 en ambos disolventes es muy similar.

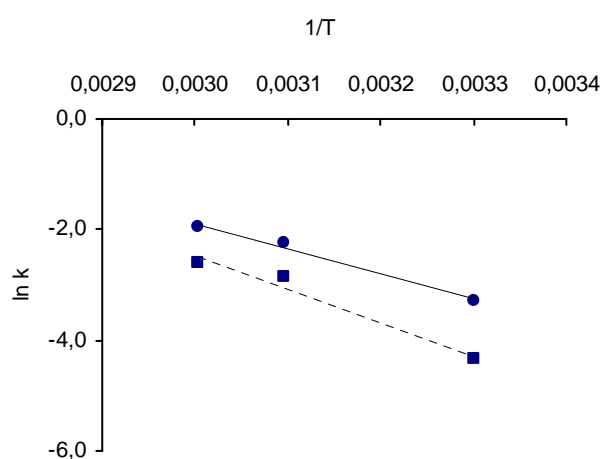


Figura 4.41. Representación de la ecuación de Arrhenius: (●) acetonitrilo; (◻) metanol.

Esto podría confirmar la suposición de que en el caso de disolventes apróticos, las especies activas formadas (especies XI, Figura 4.33) poseen una estructura similar a la de las especies formadas en disolventes próticos (especies VI, Figura 4.33) donde una molécula de agua sustituye a la molécula de alcohol.

4.2. OXIDACIÓN DE ALCOHOLES

4.2.1. La zeolita Ti- β como catalizador de oxidación de alcoholes

Como ya se ha comentado anteriormente, la aplicación de la zeolita TS-1 como catalizador está limitada a la oxidación de moléculas relativamente pequeñas que no presenten problemas de difusión a través de su sistema de canales. En el caso particular de los alcoholes, se ha observado que la velocidad de oxidación del 2-metil-1-propanol en la TS-1 es tres veces inferior a la del 1-propanol, mientras que la del ciclohexanol es 30 veces inferior⁸⁹. Este hecho se ha tomado como evidencia de que la reacción transcurre en el interior de los canales de la zeolita^{117,clxix}. En este sentido, las ventajas de la aplicación de la zeolita Ti- β en la oxidación de alcoholes son evidentes, ya que al poseer un diámetro de poro mayor que el de la TS-1 permitiría la oxidación de sustratos alcohólicos más voluminosos.

Los resultados obtenidos durante la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ sobre TS-1 y Ti- β a 80°C y empleando *tert*-butanol como disolvente se presentan en la Figura 4.42 y en la Tabla 4.18. Como puede observarse, la actividad de la Ti- β es mucho mayor que la de la TS-1 ya que la molécula de ciclohexanol, cuya estructura es muy similar a la de la molécula de ciclohexeno, no presenta ninguna dificultad en su difusión a través del sistema de canales de la estructura BEA.

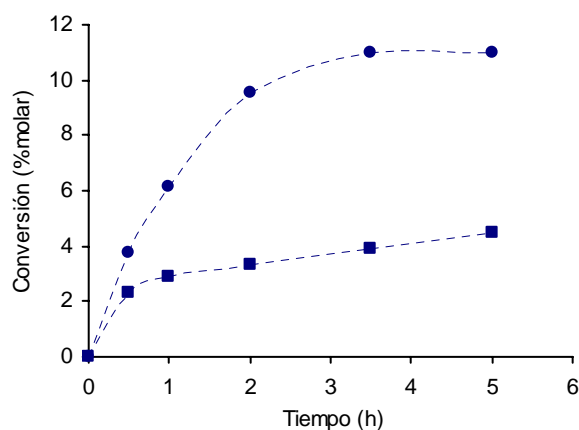


Figura 4.42. Oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ a 80°C sobre zeolitas con Ti empleando *tert*-butanol como disolvente: (●) Ti- β (muestra BA6); (◻) EURO TS-1. Condiciones de reacción: 16.5 mmol ciclohexanol, 11.8 g *t*BuOH, 4.1 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 80°C.

Tanto en el caso de la zeolita Ti-β como en el de la TS-1, el producto mayoritario obtenido es la cetona correspondiente al ciclohexanol, la ciclohexanona. Sin embargo, a diferencia de la TS-1, la selectividad de la Ti-β a este producto es inferior al 100%. Esto se debe a que la muestra de Ti-β empleada tiene una relación Si/Al = 156 y la acidez asociada a los átomos de Al presentes en la estructura de la zeolita cataliza una reacción secundaria entre el alcohol y el disolvente que da lugar a la formación de un éter (Figura 4.49).

Tabla 4.18. Oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ sobre zeolitas con Ti en *terc*-butanol^{a,b}.

Catalizador	Conversión ciclohexanol (% molar)	Selectividad ciclohexanona (% molar)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Selectividad H ₂ O ₂ (%)
EURO TS-1	4.55	100.0	43.6	39.5
BA6	11.0	74.4	91.8	52.2

- a. Condiciones de reacción: ver pie Figura 4.44.
b. Datos al cabo de 5 h de reacción.

Por otra parte, la baja velocidad de oxidación de ciclohexanol en la TS-1 favorece una mayor descomposición de H₂O₂ por lo que la selectividad con respecto al H₂O₂ en esta zeolita es menor que en la Ti-β.

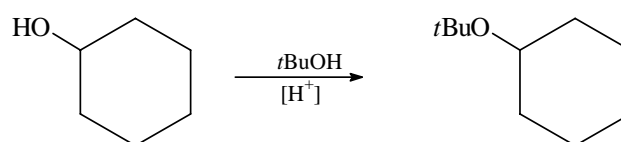


Figura 4.43. Formación de un éter por reacción entre el una molécula de ciclohexanol y una molécula de *terc*-butanol (disolvente).

4.2.1.1. Influencia de la composición química del catalizador

4.3.1.2.1. Contenido en Al

El estudio sistemático sobre la influencia del contenido de Al en la actividad catalítica de la zeolita Ti-β durante la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ se ha llevado a cabo empleando los mismos catalizadores utilizados en el apartado 4.1.3.1 (pág. 67). Las

reacciones de oxidación de ciclohexanol se han realizado a 65°C y empleando acetonitrilo como disolvente.

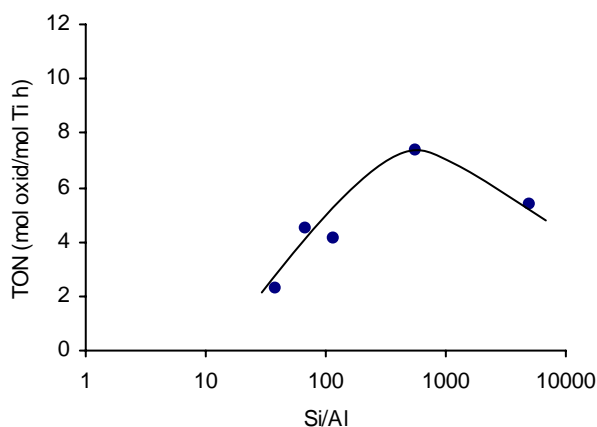


Figura 4.44. Influencia del contenido en Al sobre la actividad por centro de Ti (TON) de la Ti-β durante la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ en acetonitrilo. Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental

La presencia de Al en la estructura de la zeolita Ti-β tiene un efecto directo sobre la actividad catalítica de la misma durante la oxidación de alcoholes con H₂O₂, observándose un máximo en la actividad por centro de Ti (TON) para una relación Si/Al ≈ 700 (Figura 4.44). Este comportamiento podría explicarse por la diferencia de polaridad entre los diferentes reactivos (alcohol y H₂O₂) y por el hecho de que al disminuir el contenido en Al del catalizador (sintetizado por el método de fluoruros) aumenta el carácter hidrófobo del mismo. A altos contenidos en Al, la hidrofilia del catalizador favorece la adsorción del H₂O₂ y el H₂O frente al alcohol debido al mayor carácter polar de aquéllas^{†††}. A bajos contenidos en Al, el mayor carácter hidrófobo del catalizador invierte esta tendencia. Por tanto, debe existir un grado de hidrofilia del catalizador óptimo en el que la actividad del mismo sea máxima, tal y como se ha observado experimentalmente.

La presencia de Al también afecta a la selectividad del catalizador con respecto al oxidante (Tabla 4.19) de forma que al aumentar la relación Si/Al de la zeolita (disminuye el contenido en Al) la descomposición de H₂O₂ está menos favorecida obteniéndose mayores

^{†††} Las constantes dieléctricas del H₂O₂, H₂O y ciclohexanol son, respectivamente, 84.2, 78.5 y 15.0.

selectividades con respecto al H₂O₂. La disminución en la selectividad con respecto al H₂O₂ en la muestra de Ti-β sin Al, y por tanto con un mayor carácter hidrófobo, podría deberse a la baja velocidad de oxidación de ciclohexanol que favorece la descomposición del H₂O₂. No obstante, en todos los casos se obtiene un 100% de selectividad a ciclohexanona ya que el carácter básico del acetonitrilo neutraliza la acidez debida a los átomos de Al presentes en la zeolita y, además, en el medio de reacción no existen otras moléculas próticas (alcoholes) que den lugar a la reacción de eterificación antes mencionada.

Tabla 4.19. Influencia del contenido en Al en la selectividad de la Ti-β durante la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ en acetonitrilo^a.

Muestra	Composición química		Selectividad ^b (%)	
	Si/Al	%TiO ₂	Ciclohexanona	H ₂ O ₂
BF3	38	1.17	100.0	46.6
BF4	68	1.60	100.0	64.8
BF5	117	1.52	100.0	71.1
BF6	569	1.47	100.0	92.6
BF7	∞	1.40	100.0	49.3

a. Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental.

b. Datos al 15% de la conversión máxima de ciclohexanol.

4.3.1.2.2. Contenido en Ti

De forma análoga al estudio realizado en la epoxidación de olefinas, la influencia del contenido en Ti sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti-β en la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ se realizó con dos series de catalizadores: una, de muestras sintetizadas en medio básico por el método de siembra (Ti-β(OH)), donde todas las muestras presentan un gran número de defectos de conectividad y que, como consecuencia, poseen un marcado carácter hidrófilo y otra, con muestras sintetizadas por el método de fluoruros (Ti-β(F)) y, por tanto, con un mayor carácter hidrófobo con respecto a las anteriores.

Los resultados obtenidos con ambas series de catalizadores se muestran en la Figura 4.45. En ella se observa que la actividad por Ti de la Ti-β(F) aumenta con el contenido en Ti hasta alcanzar un determinado valor a partir del cual permanece constante. La disminución de actividad observada en la muestra de mayor contenido en Ti se debe a que en ésta no todo el

Ti se ha incorporado en la red de la zeolita y se encuentra en forma de anatasa (ver apartado 4.1.3.2, pág.71). El comportamiento de la Ti- β (OH), sin embargo, es diferente observándose un aumento continuo de la actividad con el contenido en Ti, en el rango de composiciones estudiado.

El aumento de actividad de la zeolita Ti- β a bajos contenidos en Ti podría ser debido, tal y como ya se ha discutido en el apartado de epoxidación de olefinas, a que, a medida que se incorpora más Ti en la estructura de la zeolita, éste ocupe posiciones más activas. Sin embargo, esta hipótesis tendría que ser comprobada a través de complejos cálculos teóricos.

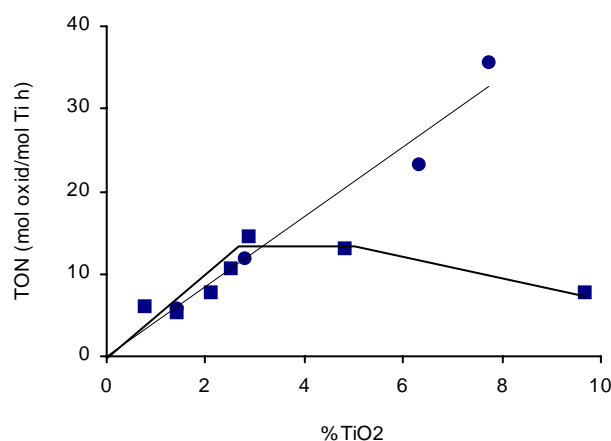


Figura 4.45. Influencia del contenido de Ti en la actividad de la zeolita Ti- β sin Al durante la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ en acetonitrilo: (◻) Ti- β (F); (●) Ti- β (OH). Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental.

Tabla 4.20. Selectividad con respecto al oxidante de la zeolita Ti- β sin Al en la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ en acetonitrilo^a.

Ti- β hidrófoba			Ti- β hidrófila		
Muestra	%TiO ₂	Selectividad H ₂ O ₂ ^b (%)	Muestra	%TiO ₂	Selectividad H ₂ O ₂ (%)
BF9	0.76	74.9	BS3	1.42	79.8
BF7	1.40	70.3	BS2	2.78	70.5
BF10	2.12	79.3	BS4	6.30	80.4
BF1	2.52	81.0	BS8	7.73	97.2
BF11	2.86	82.9			
BF8	4.83	87.3			
BF12	9.67	93.8			

a. Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental.

b. Datos al 15% de la conversión máxima de ciclohexanol.

En todos los casos se observa una selectividad del 100% al producto de oxidación del ciclohexanol, la ciclohexanona. Con respecto a la descomposición de H_2O_2 , ésta se produce en mayor extensión que durante la epoxidación de olefinas, obteniéndose selectividades con respecto al H_2O_2 alrededor del 80% en ambas series de catalizadores (Tabla 4.20). En el caso de la serie de muestras con carácter hidrófobo se observa un ligero aumento de la selectividad con respecto al H_2O_2 a medida que aumenta el contenido en Ti ya que, al aumentar la velocidad de oxidación del ciclohexanol en este sentido, la descomposición del oxidante es menor. Este mismo hecho se ya se observó en la epoxidación de olefinas donde con las muestras de mayor contenido en Ti, a pesar de su menor actividad catalítica, se obtenía una selectividad con respecto a H_2O_2 cercana al 100%.

4.3.2. Estudio de los parámetros de la reacción química

4.2.2.1. Estructura del alcohol

Según el mecanismo propuesto para la oxidación de alcoholes sobre zeolitas con Ti^{88,89} inicialmente se produce una ruptura heterolítica del enlace C-H seguido por un ataque nucleofílico del ión hidruro sobre el átomo de oxígeno más distante del centro de Ti (ver apartado 1.4.2, pág. 23). Por tanto, la mayor o menor reactividad de los alcoholes frente a la reacción de oxidación dependerá de que los grupos R y R' adyacentes al átomo de carbono que soporta al grupo -OH favorezcan o no la ruptura del enlace C-H. Así, a partir del intermedio de reacción propuesto (especie VIII, Figura 1.17) es posible predecir la velocidad relativa de oxidación de diferentes alcoholes en función de la estructura de los mismos. Según esto, es de esperar que, en ausencia de restricciones difusionales, la velocidad de reacción aumente al incrementarse la longitud de la cadena lineal del alcohol y, de igual modo, los alcoholes ramificados y cíclicos deberían ser más reactivos que los alcoholes lineales. En la TS-1, sin embargo, se observa la tendencia contraria^{88,89} debido a las restricciones estéricas impuestas por los canales de poro medio de esta zeolita y que afectan tanto a la difusión de reactivos como a la formación del estado de transición. En el caso de la zeolita Ti-β, con un diámetro de poro mayor, las restricciones estéricas son menores y, consecuentemente, el estudio sobre la oxidación de diferentes alcoholes puede aportar mayor información sobre la naturaleza del intermedio de reacción.

En este apartado se ha estudiado la reactividad de diferentes alcoholes primarios y secundarios con estructuras lineales, ramificadas y cíclicas frente a la oxidación con H₂O₂ sobre la zeolita Ti-β^{†††} empleando acetonitrilo como disolvente. En estas condiciones de reacción los únicos productos observados son los correspondientes aldehidos y cetonas formados a partir de alcoholes primarios y secundarios, respectivamente.

La influencia de la longitud de la cadena en la velocidad de oxidación de alcoholes lineales se muestra en la Figura 4.46. La reactividad del alcohol aumenta al incrementar el número de carbonos de la cadena lineal, tal y como era de esperar en base al mecanismo

^{†††} Muestra BA6 (síntesis en medio básico en ausencia de iones alcalinos): 4.00%TiO₂, Si/Al = 156.

propuesto. Además, este hecho se observa tanto en alcoholes primarios (1-butanol < 1-hexanol < 1-octanol) como en alcoholes secundarios (3-hexanol < 3-octanol).

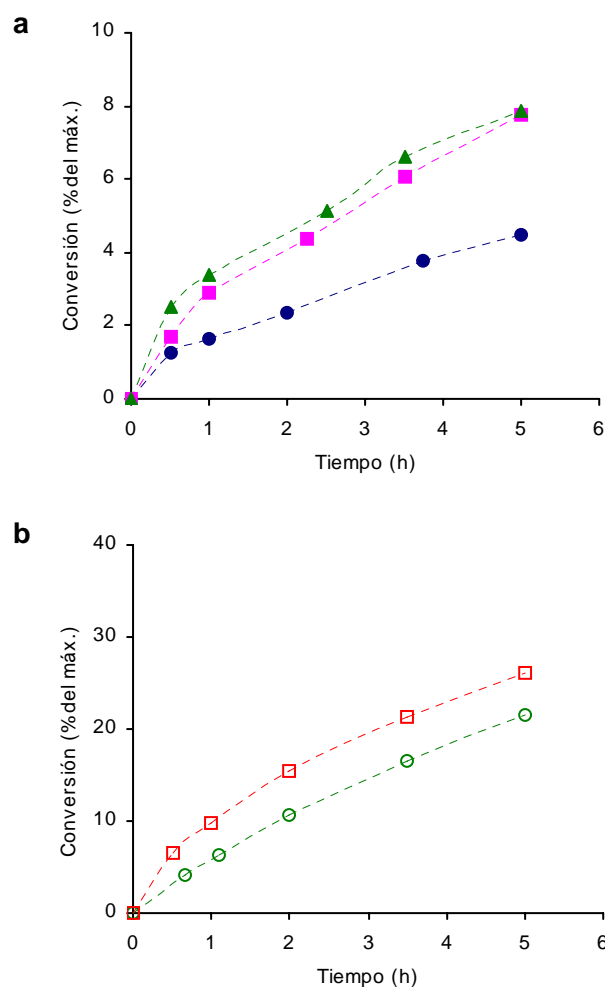


Figura 4.46. Influencia de la longitud de la cadena en la oxidación de alcoholes lineales con H₂O₂ sobre Ti- β : (●) 1-butanol; (∇) 1-hexanol; (⊖) 1-octanol; (○) 3-hexanol; (□) 3-octanol. Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental.

Por otra parte, los alcoholes primarios son menos reactivos frente a la oxidación con H₂O₂ que los alcoholes secundarios (Figura 4.47) lo que está de acuerdo con la diferente reactividad química del grupo -OH. El orden de reactividad observado en la zeolita Ti- β (ciclohexanol > 2-hexanol \geq 3-hexanol > 1-hexanol) contrasta con el obtenido con la TS-1⁸⁹ ya que esta zeolita es prácticamente inactiva cuando se emplea ciclohexanol como sustrato. La reactividad del 3-hexanol es ligeramente inferior a la observada en el 2-hexanol, aunque la

diferencia no es tan marcada como en el caso del 2-pentanol y el 3-pentanol con la TS-1⁸⁸. Esta menor reactividad debe atribuirse a la mayor dificultad que posee la molécula de 3-hexanol frente a la molécula de 2-hexanol al coordinarse con los centros de Ti para formar el intermedio de reacción (Figura 4.48). Este mismo efecto ya se observó durante la epoxidación del 2- y 3-hexeno sobre Ti- β (ver apartado 4.1.4.1, pág. 80).

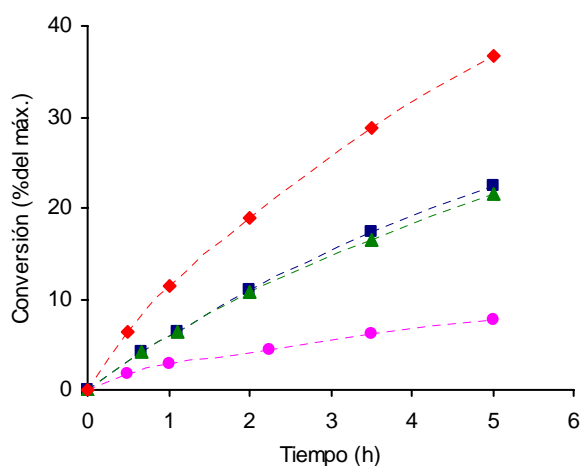


Figura 4.47. Influencia de la posición del grupo $-OH$ en la oxidación de alcoholes sobre la zeolita Ti- β con H_2O_2 en acetonitrilo: (●) 1-hexanol; (v) 2-hexanol; (σ) 3-hexanol; (◊) ciclohexanol. Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental.

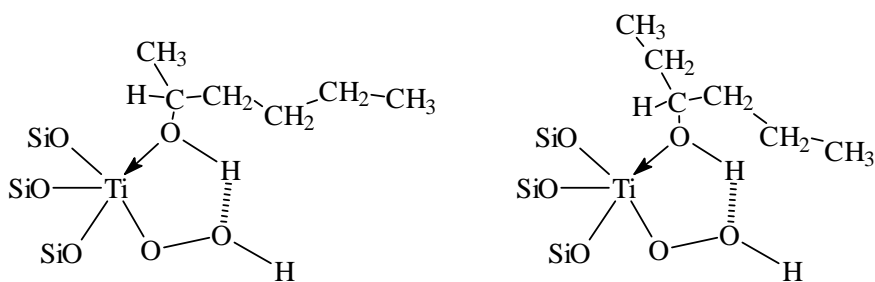


Figura 4.48. Interacción del 2-hexanol (izquierda) y 3-hexanol (derecha) con los centros de Ti en la zeolita.

La presencia de grupos metilo afecta de diferente manera a la reactividad del alcohol dependiendo de su posición con respecto al grupo hidroxilo (Figura 4.49): en posiciones alejadas del grupo $-OH$, apenas afecta a la reactividad del alcohol tal y como se observa al

comparar el 5-metil-2-hexanol con el 2-hexanol (Figura 4.47), mientras que cuando ambos grupos están localizados en posiciones adyacentes, la actividad del alcohol decrece (2-metil-3-hexanol vs 3-hexanol, Figura 4.47) debido al mayor impedimento estérico en la aproximación del sustrato al centro de Ti. Este aspecto se confirma tras la introducción de un segundo grupo $-\text{CH}_3$ cerca del grupo hidroxilo (2,4-dimetil-3-pentanol), lo que disminuye considerablemente la reactividad del alcohol frente a la oxidación con H_2O_2 sobre Ti-β.

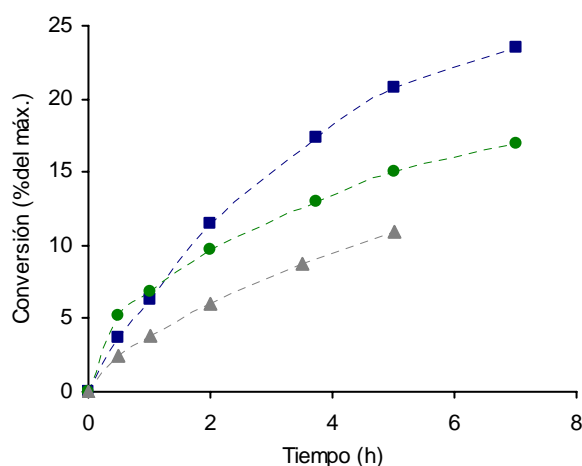


Figura 4.49. Influencia de la presencia de grupos $-\text{CH}_3$ en la oxidación de alcoholes con H_2O_2 sobre Ti-β: (□) 5-metil-2-hexanol; (●) 2-metil-3-hexanol; (△) 2,4-dimetil-3-pentanol.

En el caso de alcoholes cíclicos (Figura 4.50), la presencia de grupos metilo provoca una disminución de la reactividad incluso cuando se localizan en posiciones alejadas al grupo $-\text{OH}$. Esto debe atribuirse al mayor tamaño de las moléculas cíclicas ramificadas frente a las moléculas lineales, lo que provoca la aparición de un mayor impedimento estérico a la hora de coordinarse al centro de Ti en la zeolita. No obstante, el efecto del sustituyente es tanto mayor cuanto más cerca se encuentra del grupo $-\text{OH}$, siendo la reactividad del 4-metilciclohexanol mayor que la del 2-metilciclohexanol.

Los resultados obtenidos durante la oxidación de los diferentes alcoholes con H_2O_2 sobre Ti-β ponen de manifiesto la importancia de la aparición de restricciones estéricas en la coordinación del alcohol al átomo de Ti: moléculas que no tienen dificultades en su difusión a través de los canales de la estructura BEA pueden presentar problemas geométricos para la

formación del complejo del estado de transición. Este hecho indica que, además del diámetro de poro, la localización de los centros de Ti en la estructura de la zeolita (canales, intersección de canales, cavidades,...) son factores importantes que determinan la reactividad de sustratos de diferente tamaño.

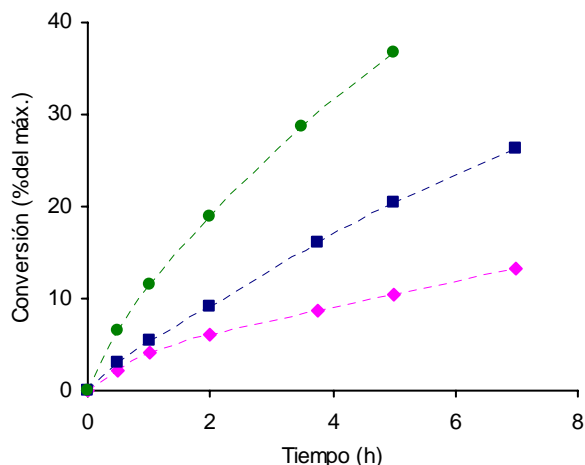


Figura 4.50. Influencia de la presencia de grupos metilo en la reactividad de alcoholes cíclicos durante la oxidación con H_2O_2 sobre Ti- β : (●) ciclohexanol; (◻) 4-metilciclohexanol; (◊) 2-metilciclohexanol.

Por último, hay que destacar que los resultados obtenidos en este apartado con los diferentes alcoholes coinciden con los que cabría esperar en base al intermedio propuesto por Maspero y col.⁸⁹ para la oxidación de alcoholes con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti (Figura 1.17).

4.2.2.2. Naturaleza del disolvente

Dada la importancia del disolvente en las reacciones en fase líquida, en este apartado se llevó a cabo un estudio sobre la influencia de la naturaleza del mismo en la actividad catalítica de la zeolita Ti- β durante la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 , de una forma análoga al realizado en la epoxidación de 1-hexeno.

La composición química de los catalizadores empleados, así como el procedimiento de síntesis por el que se obtuvieron, se detalla en la Tabla 4.21. Los diferentes disolventes utilizados en este estudio son los mismos que se emplearon en el apartado 4.1.4.3, y sus propiedades se muestran en la Tabla 4.12 (pág. 89). Por otra parte, todos los disolventes

seleccionados forman una única fase con el ciclohexanol y el H₂O₂ con lo que en este estudio se han evitado los problemas asociados a la transferencia de materia entre dos fases líquidas inmiscibles.

Tabla 4.21. Composición química de los catalizadores empleados en el estudio sobre la influencia del disolvente en la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ sobre Ti-β.

Catalizador	Método de síntesis	Composición química	
		Si/Al	%TiO ₂
BA6	m. básico sin alcalinos	156	4.00
BS2	siembra	∞	2.78
BF13	fluoruros	∞	2.10

4.2.2.2.1. Disolventes próticos

La actividad catalítica de la zeolita Ti-β durante la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ disminuye a medida que aumenta la polaridad del disolvente prótico en el que se lleva a cabo la reacción (Figura 4.51). Esta disminución de actividad es mayor en las muestras de Ti-β con carácter hidrófilo (muestras BA6 y BS2) mientras que la diferencia de actividad en los diferentes alcoholes es menor en el caso de la Ti-β hidrófoba (muestra BF13). Según el mecanismo propuesto para la oxidación de alcoholes con H₂O₂ sobre zeolitas con Ti (apartado 1.4.2, pág. 23), tanto el sustrato como el disolvente prótico compiten por coordinarse con el átomo de Ti. Esta competencia será tanto mayor cuanto mayor sea la diferencia entre la polaridad del disolvente y la del sustrato de forma que, al aumentar la polaridad del disolvente, mayor es la tendencia de éste a coordinarse con el Ti impidiendo así que se lleve a cabo la oxidación del sustrato. Esto es lo que se observa en metanol y etanol cuyas constantes dieléctricas son superiores a la del ciclohexanol ($\epsilon = 15.0$). La menor constante dieléctrica del *tert*-butanol con respecto al ciclohexanol explicaría la mayor actividad observada para los tres catalizadores empleados en este disolvente.

Por otra parte, hay que destacar que el carácter hidrófilo de las muestras BA6 y BS2 favorece una mayor concentración de los disolventes más polares en el interior de los canales de la zeolita, por lo que la caída de actividad es más pronunciada en éstas que en la muestra BF13 (hidrófoba).

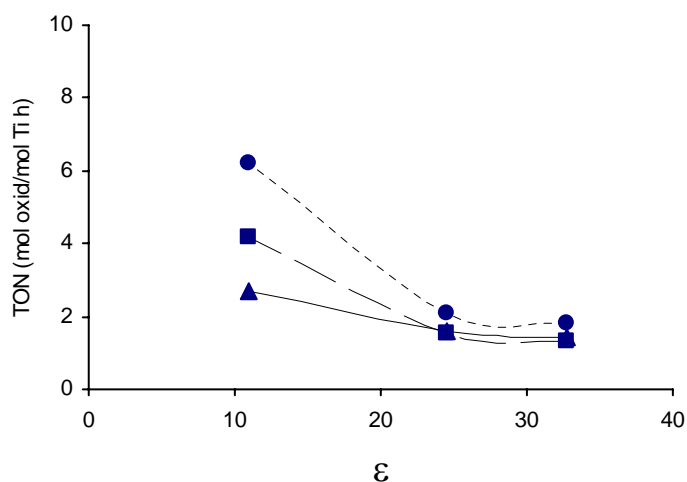


Figura 4.51. Efecto de los disolventes próticos sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti-β en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 : (●) muestra BA6; (∇) muestra BS2 y (σ) muestra BF13.

La distribución de los productos obtenidos también es diferente dependiendo del disolvente empleado (Figura 4.52). Además de la reacción de oxidación del ciclohexanol existen dos reacciones secundarias, catalizadas por centros ácidos, que son las responsables de que la selectividad a ciclohexanona sea inferior al 100% en todos los casos.

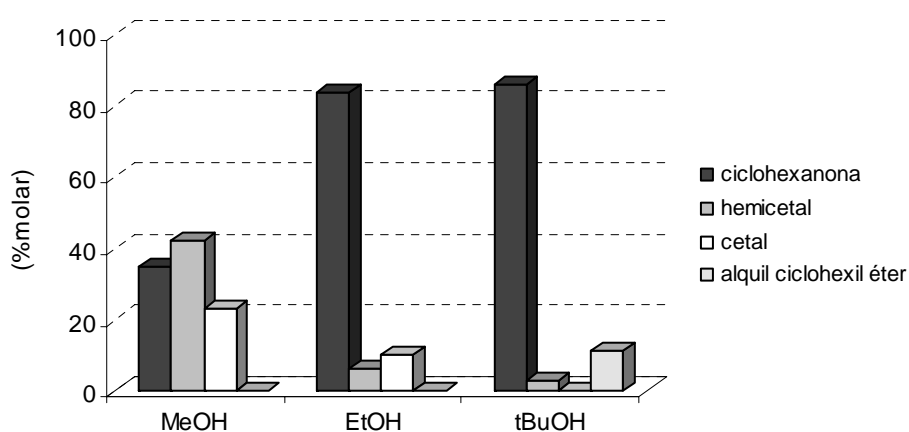


Figura 4.52. Distribución de productos obtenida durante la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti-β (muestra BA6) al cabo de 5 h de reacción.

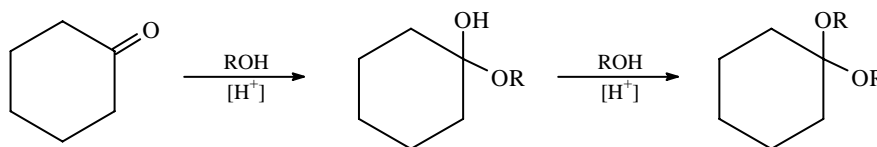


Figura 4.53. Formación de cetales por reacción entre una molécula de ciclohexanona y dos moléculas del disolvente alcohólico.

La primera de ellas consiste en la formación de un éter por la reacción entre el ciclohexanol y una molécula de disolvente (Figura 4.43, pág. 107). En la segunda (Figura 4.53), la interacción entre la ciclohexanona formada en la reacción de oxidación con una molécula de disolvente da lugar a un hemiacetal que, por reacción posterior con otra molécula de disolvente genera un acetal. Tal y como se observa en la Figura 4.52, la extensión de estas dos reacciones es mayor en metanol que en etanol y *terc*-butanol debido, probablemente, a un mayor impedimento estérico en estos dos últimos disolventes.

Tabla 4.22. Selectividad con respecto a H₂O₂ obtenida con los diferentes catalizadores durante la oxidación de ciclohexanol en disolventes apróticos^a.

Disolvente	Catalizador		
	BF13	BS2	BA6
MeOH	40.6	40.8	17.9
EtOH	35.4	26.3	39.9
<i>t</i> -BuOH	39.2	65.3	45.7

a. Datos al 10% de la conversión máxima de ciclohexanol.

En casi todos los catalizadores, la mayor selectividad con respecto a H₂O₂ se obtiene cuando se emplea *terc*-butanol como disolvente (Tabla 4.22) ya que la velocidad de oxidación del ciclohexanol es mayor que en los otros dos alcoholes.

4.2.2.2.2. Disolventes apróticos

En disolventes apróticos, por el contrario, la actividad de la zeolita Ti-β aumenta al aumentar la polaridad del disolvente empleado (Figura 4.54) ya que, en principio, no existe

competencia entre el sustrato y el disolvente por coordinarse al centro de Ti. Así pues, al aumentar la polaridad del disolvente se favorece una mayor concentración de sustrato en el interior de los canales de la zeolita y, por tanto, la actividad del catalizador aumenta.

A diferencia de lo que sucedía en disolventes próticos, la diferencia de actividad al variar la polaridad del disolvente para una zeolita Ti- β hidrófoba (muestra BF13) es similar a la observada en las Ti- β hidrófilas (muestras BA6 y BS2). Tal y como ya se había observado en la oxidación de 1-hexeno, la baja actividad obtenida con las tres zeolitas en THF podría deberse, además de a la baja polaridad, a la oxidación del propio disolvente. La mayor concentración de disolvente frente al ciclohexanol en las condiciones de reacción utilizadas da lugar a que la oxidación del THF esté mucho más favorecida que la oxidación del alcohol.

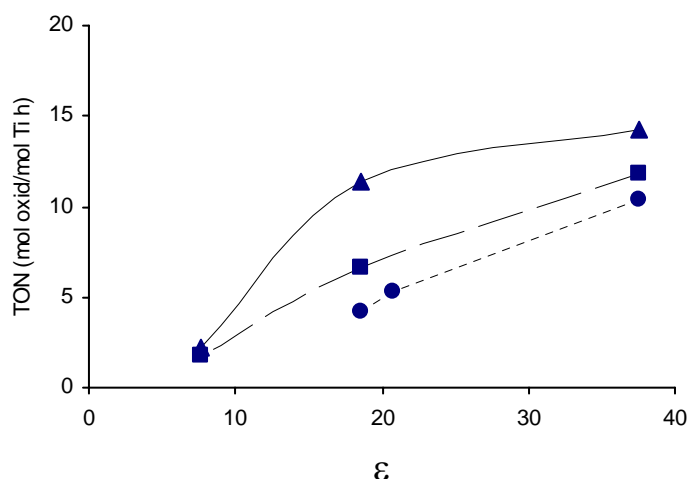


Figura 4.54. Actividad de la zeolita Ti- β en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 en disolventes apróticos: (●) muestra BA6; (◻) muestra BS2 y (◄) muestra BF13.

Tabla 4.23. Selectividad con respecto a H_2O_2 obtenida con los diferentes catalizadores durante la oxidación de ciclohexanol en disolvente apróticos^a.

Disolvente	Catalizador		
	BF13	BS2	BA6
Acetonitrilo	82.6	69.5	44.7
Metil etil cetona	85.0	47.6	54.8
Acetona	- ^b	- ^b	61.8
THF	14.1	11.9	- ^b

a. Datos al 20% de la conversión máxima de ciclohexanol.

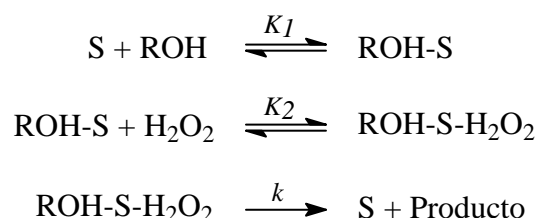
b. No determinado.

Con respecto a la distribución de productos, la ciclohexanona es el único producto observado durante la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ en disolventes apróticos, excepto en tetrahidrofurano donde también se observa la formación de γ-butirolactona a partir del propio disolvente (Figura 4.36).

Por último cabe destacar que la descomposición de H₂O₂ en todos los disolventes empleados es mayor en las zeolitas hidrófilas que en la hidrófoba, obteniéndose en este último caso mayores valores de selectividad con respecto al H₂O₂ (Tabla 4.23). Las bajas selectividades obtenidas en THF se deben a que gran parte del H₂O₂ se consume en la oxidación del propio disolvente, como ya se ha comentado.

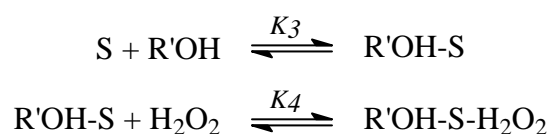
4.2.2.3. Cinética de la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ sobre Ti-β

Según el mecanismo propuesto para la oxidación de alcoholes con H₂O₂ catalizada por zeolitas con Ti (ver apartado 1.4.2, pág. 23) y teniendo en cuenta las etapas de adsorción que tienen lugar en todo proceso heterogéneo, la reacción global se desarrollaría según el siguiente esquema:



donde S representa los centros activos disponibles del catalizador y ROH, el sustrato alcohólico.

Sin embargo, cabe la posibilidad de que en presencia de otras moléculas próticas del tipo R'OH, éstas también se adsorban sobre los centros activos del catalizador compitiendo con el propio sustrato, por lo que también será necesario considerar las ecuaciones de equilibrio de adsorción correspondientes:



Cuando la reacción de oxidación se lleve a cabo en presencia de disolventes próticos, R'OH representará a las moléculas del propio disolvente mientras que cuando se empleen disolventes apróticos, R'OH representará a las moléculas de agua que se coordinen a los centros de Ti^{§§§}.

Según el esquema de reacción anterior, y considerando que la etapa controlante es la reacción química que tiene lugar en la superficie del catalizador, se obtiene, tras la aplicación del formulismo de Langmuir-Hinselwood¹⁶⁸, la siguiente ecuación cinética general:

$$r = \frac{k K_1 K_2 [S_0] [ROH] [H_2O_2]}{1 + K_3 [R'OH] + K_1 [ROH] + [H_2O_2] (K_3 K_4 [Solv] + K_1 K_2 [ROH])} \quad (5)$$

donde $[S_0]$ es la concentración inicial de centros activos en el catalizador y que es directamente proporcional a la cantidad de catalizador empleado; $[R'OH]$, $[ROH]$ y $[H_2O_2]$ son las concentraciones de disolvente (o agua), sustrato y oxidante, respectivamente; k es la constante cinética de la reacción química y K_i las constantes del equilibrio de adsorción.

Con el fin de determinar la validez de la ecuación (5), se ha realizado un estudio cinético de la oxidación de ciclohexanol sobre Ti-β^{****} con H₂O₂ como oxidante y acetonitrilo como disolvente cuyos resultados se describen a continuación.

4.2.2.3.1. Concentración de catalizador

A partir de la ecuación cinética general y teniendo en cuenta que las concentraciones de alcohol, H₂O₂ y disolvente permanecen constantes, puede deducirse que la reacción de oxidación de ciclohexanol con respecto a la concentración de catalizador es de orden uno. Para confirmar esta deducción se llevaron a cabo varias reacciones en la que, manteniendo constantes las concentraciones iniciales de ciclohexanol, oxidante y disolvente, se fue variando la cantidad de catalizador adicionada. A partir de los datos de conversión de ciclohexanol (Figura 4.55), se han podido calcular las velocidades iniciales a diferentes concentraciones de catalizador. La representación de las velocidades iniciales frente a la

§§§ El agua se introduce en el medio de reacción con el oxidante ya que se emplea una disolución acuosa de H₂O₂ al 35% en peso.

**** Muestra BA6 (síntesis en medio básico en ausencia de iones alcalinos): 4.00% TiO₂, Si/Al = 156.

concentración de catalizador (Figura 4.56) muestra claramente que la reacción es de 1^{er} orden con respecto al catalizador.

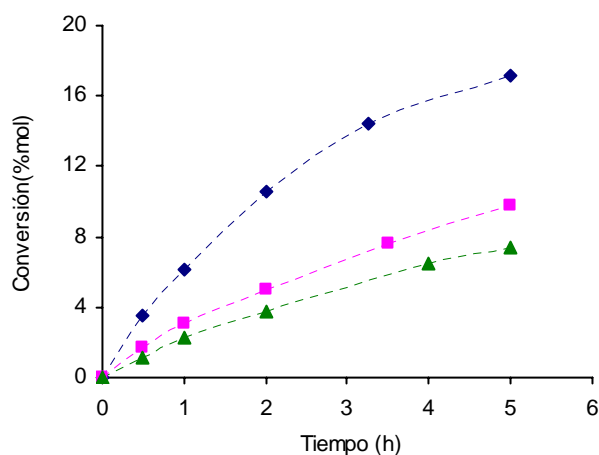


Figura 4.55. Influencia de la concentración de catalizador en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti-β: (◻) 3 g/l; (◻) 6 g/l; (◻) 12g/l. $[\text{Ciclohexanol}]_0 = 1 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.25 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.86 \text{ mol/l}$, $[\text{acetonitrilo}] = 700 \text{ g/l}$, 65°C .

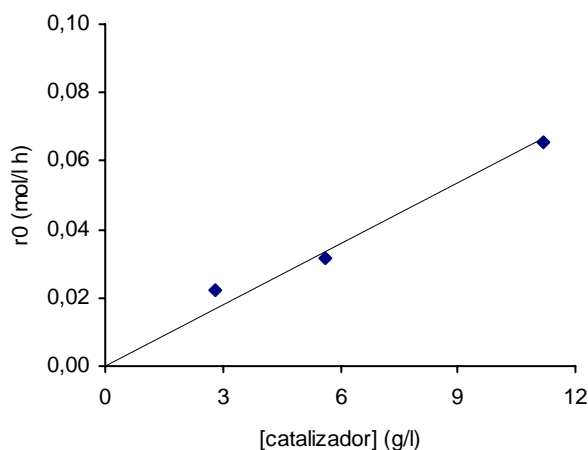


Figura 4.56. Efecto de la concentración de catalizador sobre la velocidad inicial de oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti-β en acetonitrilo.

4.2.2.3.2. Concentración de alcohol

Para determinar el orden de reacción con respecto a la concentración de alcohol, las reacciones de oxidación de ciclohexanol se llevaron a cabo en un exceso de H_2O_2

manteniendo constantes las concentraciones de disolvente, agua y catalizador y variando la concentración de ciclohexanol. En estas condiciones de reacción la ecuación (5) puede simplificarse a la siguiente expresión:

$$r_0 = \frac{a [\text{ROH}]_0}{b + c [\text{ROH}]_0} \quad (6)$$

donde a , b y c son constantes que vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$a = k K_1 K_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0 [\text{S}_0]$$

$$b = 1 + K_3 ([\text{R}'\text{OH}]_0 + K_4 [\text{H}_2\text{O}_2]_0)$$

$$c = K_1 (1 + K_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0)$$

A partir de la ecuación (6) puede deducirse que, dependiendo de los valores relativos de los parámetros b y $c[\text{ROH}]_0$, o lo que es lo mismo, de los valores relativos de las constantes de adsorción del alcohol, del disolvente y su interacción con H_2O_2 , el orden de reacción con respecto de la concentración inicial de sustrato para la oxidación de alcoholes con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti puede variar de cero a uno. Por ello no es sorprendente encontrar que en diferentes trabajos de oxidación de alcoholes con TS-1 en diferentes disolventes, los autores encuentren órdenes de reacción de cero y uno con respecto del alcohol^{91,157}.

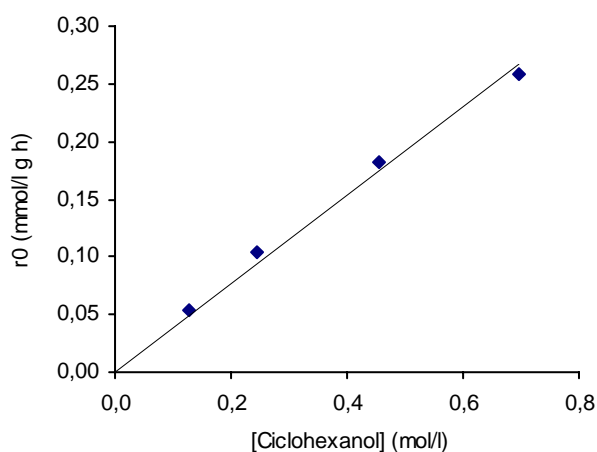


Figura 4.57. Velocidad inicial de la oxidación de ciclohexanol sobre Ti- β con H_2O_2 en función de la concentración inicial de alcohol. Condiciones de reacción: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,95$ mol/l, $[\text{H}_2\text{O}] = 3,3$ mol/l, [acetonitrilo] = 690 g/l, [catalizador] = 5,8 g/l, 65°C.

Representando las velocidades iniciales calculadas a partir de los datos de conversión frente a la concentración inicial de alcohol (Figura 4.57) se observa que la oxidación de ciclohexanol con H₂O₂ sobre Ti-β en acetonitrilo, en el rango de concentraciones estudiado, sigue una cinética de 1^{er} orden con respecto del alcohol.

Al emplear acetonitrilo como disolvente es el agua presente en el medio de reacción quien, en principio, compite con el ciclohexanol por adsorberse sobre los átomos de Ti. Aunque la constante de adsorción del agua no debe ser muy superior a la del alcohol, en las condiciones de reacción empleadas la concentración de agua es superior a la del oxidante ([H₂O] = 3.3 mol/l, [H₂O₂] = 0.95 mol/l) por lo que se cumple que $b > c[\text{ROH}]$ en el rango de concentraciones estudiado.

4.2.2.3.3. Concentración de H₂O₂

Las reacciones se llevaron a cabo en un exceso de alcohol y variando la concentración inicial de H₂O₂. Así mismo, la concentración de agua también se mantuvo constante^{††††}. En estas condiciones, la ecuación (5) queda simplificada a la siguiente expresión:

$$r_0 = \frac{m [\text{H}_2\text{O}_2]_0}{n + p [\text{H}_2\text{O}_2]_0} \quad (7)$$

donde las constantes m , n y p vienen dadas por las expresiones:

$$m = k K_1 K_2 [\text{ROH}]_0 [\text{S}_0]$$

$$n = 1 + K_3 [\text{R}'\text{OH}]_0 + K_1 [\text{ROH}]_0$$

$$p = K_3 K_4 [\text{R}'\text{OH}]_0 + K_1 K_2 [\text{ROH}]_0$$

Dependiendo del valor de las constantes de adsorción del alcohol y del disolvente y su interacción con H₂O₂, el orden de reacción con respecto al oxidante, según la ecuación (7), puede variar entre cero y uno. De hecho, en el caso de la TS-1, Maspero y col.⁸⁹ encontraron un orden de reacción entre cero y uno para la oxidación de alcoholes en diferentes disolventes próticos mientras que van der Pol y col.¹⁵⁷ encontraron un orden uno con respecto al H₂O₂ en la oxidación de 2-octanol en acetona.

^{††††} La concentración de agua se mantuvo constante adicionando diferentes cantidades de dos disoluciones acuosas de H₂O₂, una al 35% en peso de H₂O₂ y otra al 8%.

En el caso de la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti- β en acetonitrilo, la velocidad inicial de reacción aumenta a bajas concentraciones de oxidante (Figura 4.58). Sin embargo, para concentraciones superiores a 0.1 mol/l, se observa un orden de reacción aparente de cero, es decir, que a partir de 0.1 mol H_2O_2 /l los centros activos del catalizador estarían saturados y un aumento en la concentración no conllevaría un aumento de la velocidad de reacción. Este comportamiento explicaría el que, dependiendo de las condiciones de reacción, se observen órdenes de reacción entre cero y uno con respecto a la concentración de H_2O_2 ^{88,89,157}.

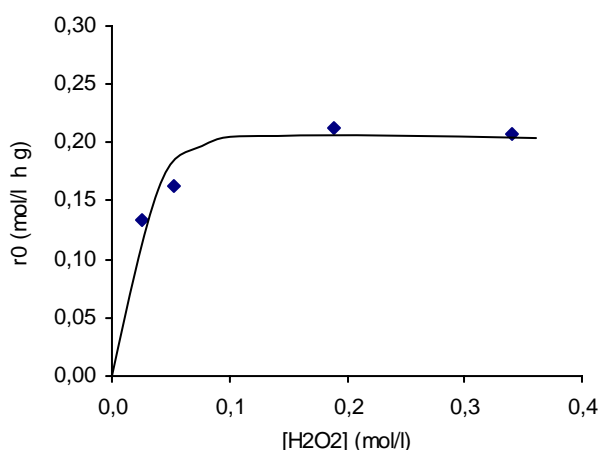


Figura 4.58. Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 sobre la velocidad inicial de oxidación de ciclohexanol sobre Ti- β . Condiciones de reacción: [ciclohexanol] = 0.96 mol/l, $[\text{H}_2\text{O}] = 1.2$ mol/l, [acetonitrilo] = 690 g/l, [catalizador] = 5.7 g/l, 65°C.

4.2.2.3.4. Concentración de agua

El estudio de la influencia del agua sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti- β en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 se realizó con dos zeolitas de diferente carácter hidrófilo/hidrófobo: la muestra BS1 (2.50% TiO_2 , Si/Al = ∞) sintetizada en medio básico por el método de siembra y por tanto, con un mayor carácter hidrófilo y la muestra BF2 (3.04% TiO_2 , Si/Al = ∞) obtenida por el método de fluoruros y con carácter hidrófobo.

Las reacciones se han llevado a cabo a 65°C manteniendo constantes las concentraciones de ciclohexanol, H_2O_2 y acetonitrilo. En estas condiciones la ecuación (5) puede simplificarse a la siguiente expresión:

$$r_0 = \frac{s}{t + u [\text{H}_2\text{O}]_0} \quad (8)$$

donde s , t y u vienen dadas por las siguientes expresiones:

$$s = k K_1 K_2 [\text{S}_0] [\text{ROH}]_0 [\text{H}_2\text{O}_2]_0$$

$$t = 1 + K_1 [\text{ROH}]_0 (1 + K_2 [\text{H}_2\text{O}_2]_0)$$

$$u = K_3 (1 + K_4 [\text{H}_2\text{O}_2]_0)$$

En la Figura 4.59 se representan las velocidades iniciales de oxidación de ciclohexanol a diferentes concentraciones iniciales de agua obtenidas con las dos zeolitas empleadas. Dentro del rango de concentraciones estudiado, la actividad de la muestra BS1 disminuye al aumentar la concentración de agua mientras que la actividad de la muestra BF2 permanece prácticamente constante. Este comportamiento debe atribuirse al mayor carácter hidrófilo de la muestra BS1 que favorece una mayor adsorción de agua en el interior de los poros de la zeolita y, por tanto, una mayor competencia con el sustrato alcohólico por coordinarse a los centros de Ti.

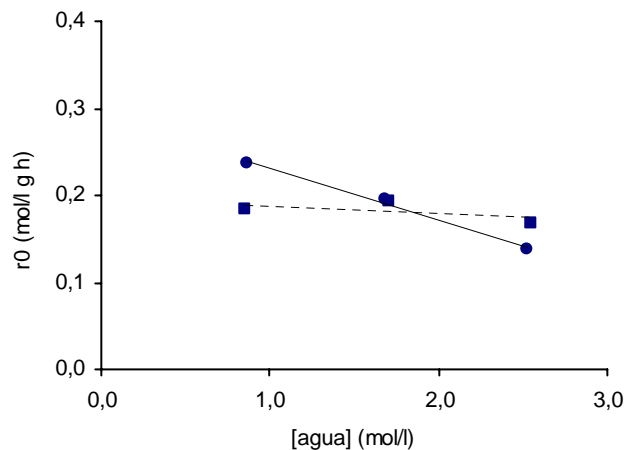


Figura 4.59. Efecto de la concentración inicial de agua en la velocidad inicial de oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre la zeolita Ti-β sin Al en acetonitrilo: (●) muestra BS1; (◻) muestra BF2. Condiciones de reacción: [ciclohexanol] = 0,95 mol/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = 0,24 mol/l, [disolvente] = 690 g/l, [catalizador] = 5,8 g/l, 65°C.

4.2.2.4. Influencia de la temperatura de reacción

La reacción de oxidación de ciclohexanol se llevó a cabo a tres temperaturas diferentes (25, 45 y 65°C). Puesto que, como se ha visto, en las condiciones empleadas la reacción de ciclohexanol sigue una cinética de 1^{er} orden, a partir de la representación de la conversión de ciclohexanol frente al tiempo de reacción (Figura 4.60) se ha calculado la constante cinética k para cada temperatura (Tabla 4.24).

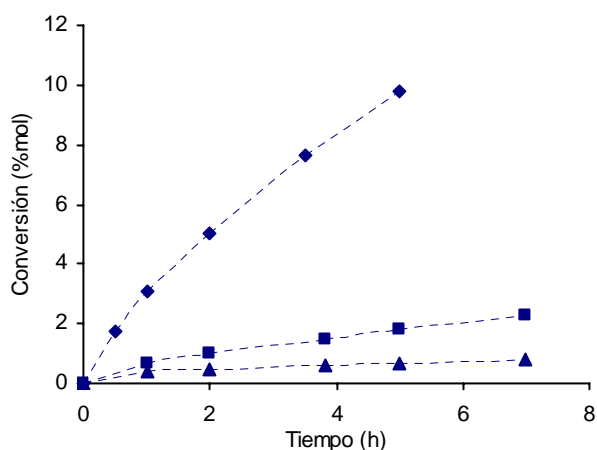


Figura 4.60. Influencia de la temperatura en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti- β en acetonitrilo: (▲) 25°C; (■) 45°C; (◆) 65°C. Condiciones de reacción: [ciclohexanol] = 0.96 mol/l, [H_2O_2] = 0.24 mol/l, [disolvente] = 690 g/l, [catalizador] = 5.8 g/l.

Tabla 4.24. Constante cinética de 1^{er} orden para la oxidación de ciclohexanol calculada a partir de las curvas de conversión de la Figura 4.60.

T (°C)	k (h^{-1})
65	$3.44 \cdot 10^{-2}$
45	$4.97 \cdot 10^{-3}$
25	$1.19 \cdot 10^{-3}$

Ajustando los valores de k a la ecuación de Arrhenius (Figura 4.61) se obtiene que la energía de activación de la oxidación de ciclohexanol sobre la zeolita Ti- β con H_2O_2 y acetonitrilo como disolvente es de 70.2 KJ/mol, valor muy similar al obtenido por van der Pol y col.¹⁵⁷ (71 KJ/mol) para la oxidación de 2-octanol sobre TS-1. Esta similitud entre ambas

energías de activación sugiere que la oxidación de alcoholes en ambos catalizadores transcurre a través de intermedios de reacción muy similares.

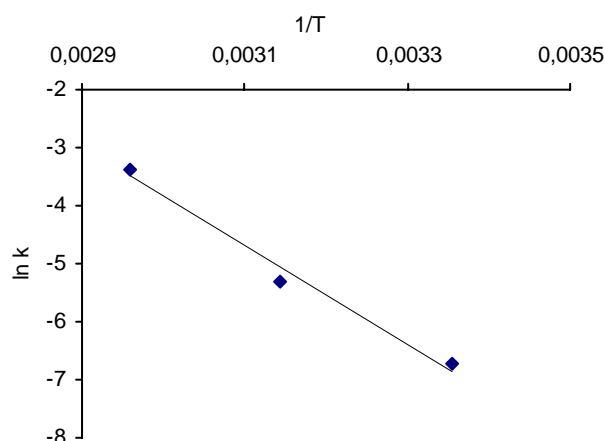


Figura 4.61. Representación de la ecuación de Arrhenius para las constantes de pseudo-primer orden de la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti- β .

4.2.3. Quimioselectividad de la zeolita Ti- β : oxidación de alcoholes alílicos

A pesar de que la introducción de metales de transición en la estructura de tamices moleculares ha permitido ampliar el campo de aplicación de estos materiales a la oxidación catalítica de numerosos sustratos orgánicos^{1,3}, no existe, al menos en la literatura abierta, mucha información acerca de la oxidación quimioselectiva de compuestos orgánicos con dos o más grupos funcionales^{clxx}. El interés en este tipo de compuestos se debe, además del puro interés académico, a sus importantes aplicaciones industriales. Así, por ejemplo, los epóxidos de alcoholes alílicos con una estereoquímica bien definida son ampliamente utilizados en la síntesis de numerosos productos naturales oxigenados^{clxxi,clxxii,clxxiii}.

Estudios previos sobre la oxidación de alcoholes alílicos sobre TS-1^{clxxiv,clxxv} han demostrado que la quimioselectividad de esta zeolita depende en gran medida de la estructura del alcohol insaturado. Así, en alcoholes insaturados con un doble enlace interno, la oxidación del grupo -OH a aldehído o cetona y la epoxidación del doble enlace son reacciones competitivas mientras que en alcoholes insaturados donde el doble enlace se encuentra en

posiciones terminales, la oxidación del grupo –OH se inhibe completamente o bien se retarda considerablemente con respecto a la epoxidación.

En este apartado se ha estudiado la quimioselectividad de la zeolita Ti- β en la oxidación de diferentes alcoholes alílicos con H₂O₂ empleando acetonitrilo como disolvente y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.25.

Cuando el doble enlace se encuentra en posiciones internas de la cadena carbonada (2-hexen-1-ol y 2-ciclohexen-1-ol) se obtienen tanto el aldehído o cetona correspondiente a la oxidación del grupo hidroxilo, como el epóxido correspondiente a la oxidación del doble enlace. La menor relación epóxido/cetona obtenida en el caso del 2-ciclohexen-1-ol con respecto al el 2-hexen-1-ol se debe, como se vio en el apartado 4.2.2.1, a la mayor reactividad del grupo -OH secundario frente a la del grupo –OH primario. Por otra parte, la oxidación del grupo –OH cuando el doble enlace se encuentra en posición terminal (1-octen-3-ol) está totalmente inhibida obteniéndose únicamente el epóxido como producto de reacción.

Tabla 4.25. Oxidación de alcoholes alílicos con H₂O₂ sobre Ti- β ^a en acetonitrilo^b.

Sustrato	Conversión sustrato (% molar)	Selectividad (% molar)		Selectividad H ₂ O ₂ (%)
		Aldehído o cetona	Epóxido	
2-hexen-1-ol	20.1	8.5	91.5	85.4
1-octen-3-ol	15.4	0.0	100.0	83.9
2-ciclohexen-1-ol	16.0	36.2	60.3	86.5

a. Muestra BA6: síntesis en medio básico en ausencia de iones alcalinos, 4.00% TiO₂, Si/Al = 156.

b. 16.5 mmol sustrato, 11.8 g acetonitrilo, 4.2 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 5h, 65°C.

Cuando se llevan a cabo reacciones competitivas intermoleculares entre alcoholes y olefinas se obtienen tendencias similares a los resultados de la Tabla 4.25 (reacciones intramoleculares). Así, la epoxidación del 2-hexeno se ve disminuida por la presencia de 1-hexanol mientras que la presencia de 1-octeno inhibe la oxidación del 3-octanol (Tabla 4.26).

En el estudio sobre la oxidación de olefinas con diferentes estructuras (apartado 4.1.4.1, pág. 80), se observó que la reactividad de los dobles enlaces internos era mayor que la de los dobles enlaces terminales. Esta tendencia, contraria a la observada en alcoholes alílicos, se explicaba por la naturaleza electrófila de la especie activa. Si el mecanismo de reacción por el que tiene lugar la oxidación de alcoholes alílicos fuera el mismo que en el de la epoxidación

de olefinas, la tendencia debería ser la misma y no es eso lo que se observa experimentalmente. Además, la presencia de un grupo –OH (aceptor de electrones) próximo al doble enlace debería disminuir considerablemente la reactividad del mismo y tampoco esto coincide con los resultados obtenidos. Estos resultados sugieren que el mecanismo de reacción por el que transcurre la oxidación de alcoholes alílicos debe ser diferente a los propuestos para la epoxidación de olefinas y la oxidación de alcoholes.

Tabla 4.26. Velocidades relativas de oxidación de olefinas y alcoholes sobre Ti-β con H₂O₂ en acetonitrilo.

olefina	alcohol	$r_{olefina}/r_{alcohol}$	
		no competitiva ^a	competitiva ^b
2-hexeno	1-hexanol	45.8	15.7
1-octeno	3-octanol	4.4	13.4
ciclohexeno	ciclohexanol	4.7	7.4

a. 16.5 mmol sustrato, 11.9 g CH₃CN, 4.2 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 65°C.

b. 8.5 mmol olefina, 8.5 mmol alcohol, 11.9 g acetonitrilo, 4.2 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 65°C.

Hasta el momento únicamente se ha hecho referencia a los resultados obtenidos en alcoholes alílicos que presentaban dos grupos funcionales: un doble enlace y un grupo -OH. Sin embargo, de la oxidación del geraniol (Tabla 4.27), también se obtienen conclusiones interesantes ya que de los dos posibles epóxidos únicamente se obtiene el correspondiente al doble enlace próximo al grupo hidroxilo (Figura 4.62).

Tabla 4.27. Influencia del carácter hidrófilo/hidrófobo del catalizador en la oxidación de geraniol con H₂O₂ sobre Ti-β^a.

Catalizador	Conversión sustrato (% molar)	Selectividad		Selectividad H ₂ O ₂ (%)
		Aldehído o cetona	Epóxido	
Ti-β hidrófila ^b	20.1	12.1	87.9	100
Ti-β hidrófoba ^c	23.2	10.4	89.6	100

a. 16.5 mmol geraniol, 11.8 g acetonitrilo, 4.2 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 5 h, 50°C.

b. Muestra BS4, método de siembra, 3.30%TiO₂, Si/Al = ∞.

c. Muestra BF10, método de fluoruros, 2.86%TiO₂, Si/Al = ∞.

Este hecho podría atribuirse, en principio, al fuerte carácter hidrófilo de la zeolita Ti- β con la que se realizó la reacción, de forma que la molécula se orientaría con el extremo más polar (donde se encuentra el grupo $-\text{OH}$) dirigido hacia los canales de la zeolita. Sin embargo, estos mismos resultados se han obtenido con la TS-1^{clxxv} y tampoco se observan diferencias significativas con una Ti- β hidrófoba (Tabla 4.27). Así pues, la mayor reactividad del doble enlace próximo al grupo hidroxilo también parece indicar que en el mecanismo a través del cual transcurre la oxidación de alcoholes alílicos el grupo $-\text{OH}$ tiene un papel relevante.

En base a los resultados obtenidos con la zeolita TS-1 durante la epoxidación de alcoholes alílicos de diferentes estructuras con H_2O_2 , Kumar y col.^{clxxv} propusieron un intermedio de reacción (Figura 4.63) en el que el grupo $-\text{OH}$ del sustrato se coordina directamente al átomo de Ti.

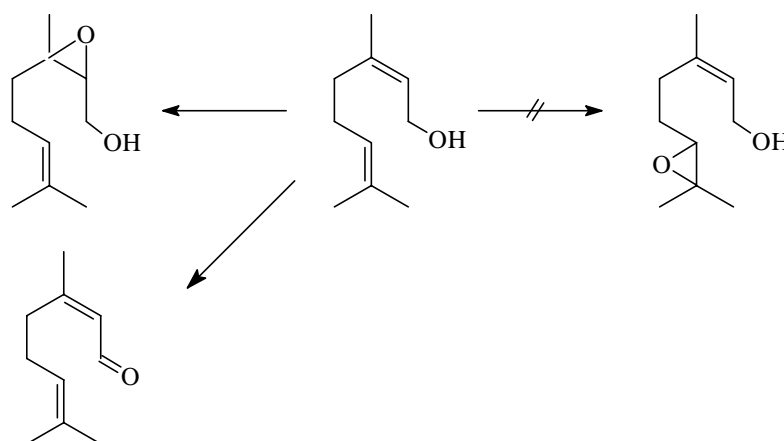


Figura 4.62. Productos obtenidos durante la oxidación de geraniol con H_2O_2 sobre Ti- β .

Por otra parte, el mecanismo propuesto por Adam y col.^{clxxvi,clxxvii,clxxviii} (Figura 4.64) parece explicar mejor los resultados de diastereoselectividad obtenidos por estos autores en la epoxidación de alcoholes alílicos con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti. Además, la especie activa de este último mecanismo (Figura 4.64) es muy similar a la especie cíclica (especie VI, Figura 1.13) propuesta para la epoxidación de olefinas. El único cambio consiste en la formación de un enlace de tipo alcoholato entre una molécula prótica (agua o alcohol) y un átomo de Ti en lugar de una coordinación débil sin deprotonación de dicha molécula.

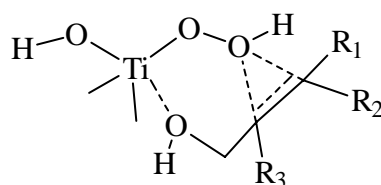


Figura 4.63. Intermedio de reacción propuesto por Kumar y col. (ref. clxxv) para la oxidación de alcoholes alílicos con H_2O_2 sobre TS-1.

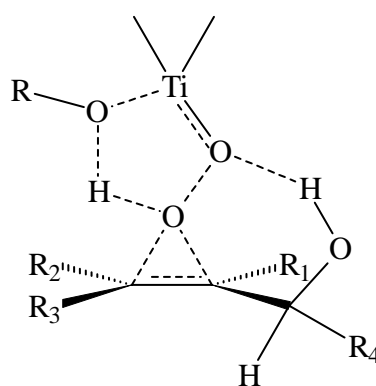


Figura 4.64. Intermedio propuesto por Adam y col. (refs. clxxvii, clxxviii) para la oxidación de alcoholes alílicos con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti.

Ambos mecanismos podrían explicar la baja relación epóxido/carbonilo obtenida en la oxidación del 2-ciclohexen-1-ol frente a la del 1-hexen-2-ol (1.7 vs. 10.8), ya que la mayor rigidez de la molécula cíclica frente a la molécula lineal dificultaría la aproximación del doble enlace al grupo $-\text{OOH}$. Sin embargo, Adam y col. únicamente obtienen como productos los correspondientes a la oxidación del doble enlace, no observándose formación de compuestos carbonilos. En este sentido, el mecanismo propuesto por Kumar y col. (Figura 4.63), donde el grupo $-\text{OH}$ del alcohol alílico se coordina directamente al Ti de forma análoga al mecanismo propuesto por Maspero⁸⁹ para la oxidación de alcoholes sobre TS-1, podría explicar la obtención de compuestos carbonilos α,β insaturados además de los epóxidos correspondientes a la oxidación del doble enlace en los alcoholes alílicos.

4.3. OXIDACIÓN DE ALCANOS

4.3.1. La zeolita Ti- β como catalizador de oxidación de alcanos

Las Ti-silicalitas (TS-1 y TS-2) han demostrado ser catalizadores altamente efectivos en la oxidación de hidrocarburos saturados^{16,17,18} con H₂O₂. No obstante, debido al relativamente pequeño diámetro de poro de las estructuras MFI y MEL, su actividad disminuye considerablemente en alcanos cíclicos, ramificados o de cadena larga^{16,17,clxxxix}. Por tanto, la zeolita Ti- β , con un mayor tamaño de poro, podría ser un catalizador efectivo en la oxidación de alcanos más voluminosos, de acuerdo con lo observado en la oxidación de olefinas y alcoholes.

Los resultados obtenidos en la oxidación de alcanos y cicloalcanos de diferentes tamaños con H₂O₂ sobre la zeolita Ti- β se muestran en la Tabla 4.28. En la misma tabla se muestran también los resultados obtenidos con la zeolita TS-1 en las mismas condiciones de reacción.

Tabla 4.28. Oxidación selectiva de diferentes alcanos con H₂O₂ sobre Ti- β y TS-1^a.

Sustrato	Catalizador	Conversión sustrato (% del máx.)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Selectividad H ₂ O ₂ (%)
<i>n</i> -hexano	TS-1 ^b	76.1	76.5	100.0
	Ti- β ^c	2.4	10.9	32.0
3-metilpentano	TS-1 ^b	1.1	6.4	19.0
	Ti- β ^c	4.0	16.5	28.6
ciclohexano	TS-1 ^b	- ^d	-	-
	Ti- β ^c	11.1	22.7	50.5
metilciclohexano	TS-1 ^b	- ^d	-	-
	Ti- β ^c	27.0	28.9	88.0

- Condiciones de reacción: 33 mmol sustrato, 2.7 mmol H₂O₂, 23.6 g metanol, 200 mg catalizador, T = 60°C, 4 h.
- Muestra EURO TS-1, 3.21% TiO₂.
- Muestra BA2, sintetizada en medio básico en ausencia de iones alcalinos: 5.97% TiO₂, Si/Al = 106.
- Por debajo del límite de detección-

De forma análoga a los resultados obtenidos en la epoxidación de olefinas (apartado 4.1.1, pág. 47), la zeolita TS-1 muestra, en las condiciones de reacción empleadas, una mayor actividad que la zeolita Ti- β en la oxidación de alcanos que no presenten dificultades en su

difusión a través de los canales de la estructura MFI (*n*-hexano, Tabla 4.28). Sin embargo, en ausencia de problemas difusionales, la diferencia de actividad entre ambos catalizadores en la oxidación de alcanos es mucho mayor que en la epoxidación de olefinas. Puesto que los alcanos son moléculas químicamente más inertes que las olefinas, este hecho podría indicar que, en las condiciones de reacción empleadas, el poder oxidante de la TS-1 es mayor que el de la Ti-β. Por otra parte, la actividad por Ti de la TS-1 disminuye en un factor de 6 con respecto al *n*-hexano en la oxidación de moléculas ramificadas como el 3-metilpentano mientras que, en las condiciones de reacción empleadas, no se aprecia ninguna actividad en la oxidación de alcanos cíclicos (ciclohexano y metilciclohexano) para esta zeolita.

Por el contrario, ninguna de estas moléculas presenta problemas de difusión a través del sistema de canales de la estructura BEA, por lo que el orden de actividad de la zeolita Ti-β en la oxidación de estos sustratos dependerá de la reactividad intrínseca de las propias moléculas.

La oxidación de alcanos con H₂O₂ sobre zeolitas con Ti tiene lugar, probablemente, a través de un mecanismo radicalario en el que la primera etapa consiste en la abstracción de un hidrógeno del sustrato por la especie activa^{60,90,93}. Por tanto cabría esperar que, en ausencia de efectos estéricos o problemas difusionales, los enlaces C-H en carbonos terciarios fueran más reactivos que en carbonos secundarios y éstos más que en carbonos primarios frente a la reacción de oxidación con H₂O₂ catalizada por zeolitas con Ti. En el caso de la zeolita Ti-β, la actividad por Ti aumenta en el orden: metilciclohexano > ciclohexano > 3-metilpentano > *n*-hexano (Tabla 4.28), de acuerdo con el orden de reactividad esperado en ausencia de problemas de difusión de estas moléculas en el interior de los canales de esta zeolita.

Tabla 4.29. Distribución de productos obtenida durante la oxidación de alcanos con H₂O₂ sobre Ti-β^{a,b}.

	Selectividad productos (%molar)						otros
	alcoholes			cetonas			
	-OL	2-OL	3-OL	-ONA	2-ONA	3-ONA	
<i>n</i> -hexano	-	10.0 (56.8)	45.0 (34.7)	-	45.0 (8.0)	0.0 (0.5)	-
3-metilpentano	-	24.2 (22.2)	60.6 (66.7)	-	15.2 (11.1)	-	-
ciclohexano	98.9	-	-	1.1	-	-	-
metilciclohexano ^c	54.8	0.0	38.0	-	0.0	0.9	6.3

a. Condiciones de reacción: ver Tabla 4.28.

b. Los datos entre paréntesis corresponden a los resultados obtenidos con la zeolita TS-1.

c. -OL: 1-metilciclohexanol; 3-OL: 3-metilciclohexanol; 3-ONA: 3-metilciclohexanona.

Los productos de reacción obtenidos en la oxidación de alcanos consisten en una mezcla de alcoholes secundarios y/o terciarios y cetonas (Tabla 4.29). Como se ha indicado anteriormente, la reactividad de los enlaces C-H sigue el orden: terciario > secundario >> primario, de forma que en alcanos ramificados (3-metilpentano y metilciclohexano, Tabla 4.29), la oxidación tiene lugar preferentemente en los carbonos terciarios. En las parafinas lineales (*n*-hexano), la oxidación en la posición 2 está ligeramente más favorecida que en la posición 3 cuando, en principio, ambas deberían mostrar una reactividad muy similar ya que ambas corresponden a carbonos secundarios. La diferencia de reactividad debe atribuirse, por tanto, a los menores impedimentos estéricos que presenta la primera en la aproximación del sustrato a la especie activa en el interior de los canales del catalizador. Este mismo efecto ya se observó anteriormente en la epoxidación del 2- y 3-hexeno (apartado 4.1.4.1) y en la oxidación del 2- y 3-hexanol (apartado 4.2.2.1) con H₂O₂ sobre la zeolita Ti-β. De hecho, la relación 2-/3- es mucho mayor para la TS-1 que en la Ti-β (1.9 vs. 1.2), ya que en la primera es de esperar que los problemas estéricos sean más importantes.

La distribución de productos obtenida con la TS-1 en la oxidación del 3-metilpentano es muy similar a la observada en la zeolita Ti-β (Tabla 4.29) mientras que en esta última la selectividad a 2-hexanona es mucho mayor que en la primera. La presencia de átomos de Al en la muestra de Ti-β empleada en este estudio confiere un marcado carácter hidrófilo a este catalizador en comparación con la TS-1. El mayor carácter hidrófilo, probablemente, favorece una mayor concentración de alcoholes en el interior de los canales de la zeolita Ti-β y, por tanto, la oxidación de los mismos a cetonas está más favorecida.

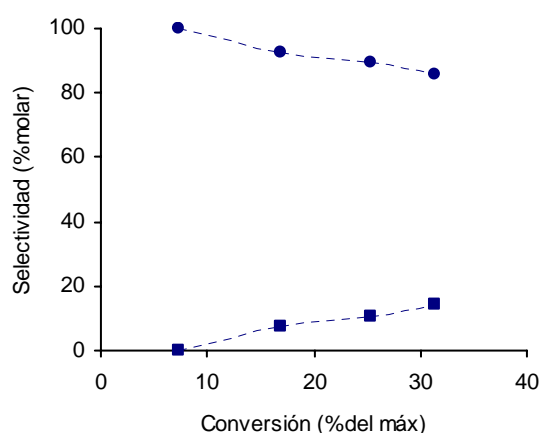


Figura 4.65. Selectividad a productos obtenida durante la oxidación de ciclohexano con H₂O₂ sobre Ti-β en acetonitrilo: (●) ciclohexanol; (■) ciclohexanona. 16.5 mmol ciclohexano, 11.9 g acetonitrilo, 1.3 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 60°C.

Cuando se analiza la distribución de productos con el avance de la reacción de oxidación del ciclohexano con H_2O_2 sobre la zeolita Ti-β¹² (Figura 4.65) se observa que, a medida que aumenta la conversión del alcano de partida, la selectividad a ciclohexanona aumenta a expensas del ciclohexanol. Este mismo hecho ya fue observado con anterioridad en la oxidación de *n*-hexano con TS-1⁹⁰ y se consideró como una indicación de que la reacción de oxidación tiene lugar de forma consecutiva según el esquema de reacción indicado en la Figura 4.66.

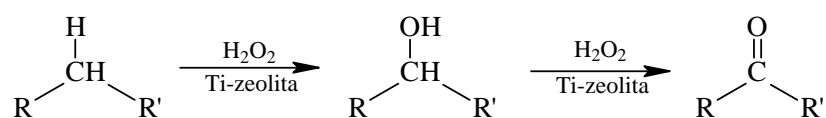


Figura 4.66. Obtención de alcoholes y cetonas en la oxidación de alcanos con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti.

Por último cabe destacar que tanto en la TS-1 como en la Ti-β, la descomposición de H_2O_2 disminuye a medida que aumenta la actividad por Ti (Tabla 4.28). Así, mientras que en la zeolita TS-1 se obtiene una selectividad del 100% para la oxidación de *n*-hexano, en la zeolita Ti-β los mejores resultados se obtienen en la oxidación del metilciclohexano.

4.3.2. Propiedades hidrófilas/hidrófobas del catalizador

En las reacciones de oxidación de alcanos se combinan compuestos muy polares (H_2O_2) con compuestos apolares (alcanos) para dar lugar a compuestos de polaridad intermedia (alcoholes y cetonas). Por ello, el carácter hidrófilo/hidrófobo del catalizador en este tipo de reacciones puede ser de gran importancia, ya que determinará la concentración de unos u otros reactivos en el interior de los canales de la zeolita modificando no sólo la actividad sino también la selectividad del catalizador.

En la Tabla 4.30 se compara la actividad de dos muestras de Ti-β sin Al con un contenido en Ti similar y diferente carácter hidrófilo/hidrófobo en la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 . La muestra BF11, con carácter hidrófobo, presenta una actividad muy

¹² Muestra BF11 (síntesis en presencia de fluoruros): 2.86% TiO_2 , Si/Al = ∞.

similar tanto en metanol como en acetonitrilo mientras que la actividad de la muestra BS2, hidrófila, es mucho menor en metanol. El mayor carácter hidrófilo de la muestra BS2 contribuye a que la concentración de moléculas polares (metanol, H_2O_2 , H_2O ,...) en el interior de los canales sea mucho mayor que la del sustrato lo que podría justificar la disminución de actividad al emplear un alcohol como disolvente.

Tabla 4.30. Influencia del carácter hidrófilo/hidrófobo en la actividad por Ti (TON) de la zeolita Ti- β sin Al durante la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 .

Muestra	Método de síntesis	%TiO ₂	$r_0 \cdot 10^4$ (mol/ g h)	
			Acetonitrilo	Metanol
BF11	fluoruros	2.86	5.6	6.0
BS2	siembra	2.78	5.5	1.6

Como ya se ha comentado, alcoholes y cetonas son moléculas más polares que los alcanos, por tanto, la distribución de los productos de oxidación del ciclohexano también dependerá del carácter hidrófilo/hidrófobo del catalizador. Así, la relación ciclohexanol/ciclohexanona en los productos de reacción es mayor en la muestra BS2 con respecto a la muestra BF11 (Figura 4.67) ya que la concentración de ciclohexanol es mayor en el interior de los canales de la zeolita hidrófila (muestra BS2) favoreciéndose así la formación de ciclohexanona.

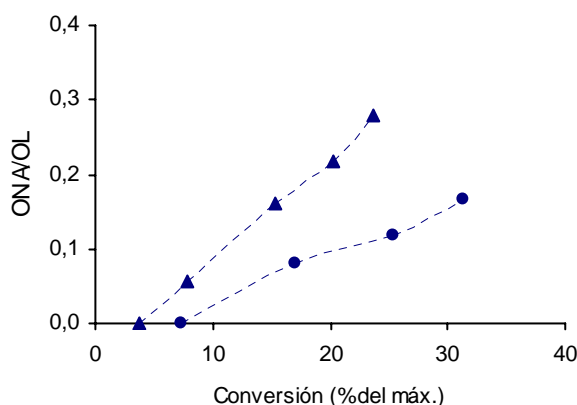


Figura 4.67. Relación ciclohexanona/ciclohexanol (ONA/OL) obtenida durante la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 en acetonitrilo sobre la zeolita Ti- β : (Δ) muestra BF11; (\circ) muestra BS2.

Tabla 4.31. Selectividad a H₂O₂ en la oxidación de ciclohexano: influencia del carácter hidrófilo/hidrófobo de la zeolita Ti-β sin Al.

Muestra	Selectividad H ₂ O ₂ (%) ^a	
	Acetonitrilo	Metanol
BF11	55.9	81.6
BS2	36.2	43.4

a. Datos al 30% de la conversión máxima de ciclohexano.

Por otra parte, la selectividad con respecto al H₂O₂ tanto en metanol como en acetonitrilo es menor en la muestra BS2 (Tabla 4.31). La hidrofilia de esta muestra favorece una mayor concentración de H₂O₂ que de sustrato en el interior del catalizador aumentando, consecuentemente, la descomposición del oxidante.

4.3.3. Influencia de la composición química del catalizador

4.3.3.1. Contenido en Ti

El estudio sobre la influencia del contenido en Ti en la actividad catalítica de la zeolita Ti-β durante la oxidación de ciclohexano con H₂O₂ se realizó con una serie de muestras de Ti-β sin Al sintetizadas en presencia de fluoruros con diferentes contenidos en Ti. Además, las reacciones se llevaron a cabo empleando metanol y acetonitrilo como disolventes. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.68.

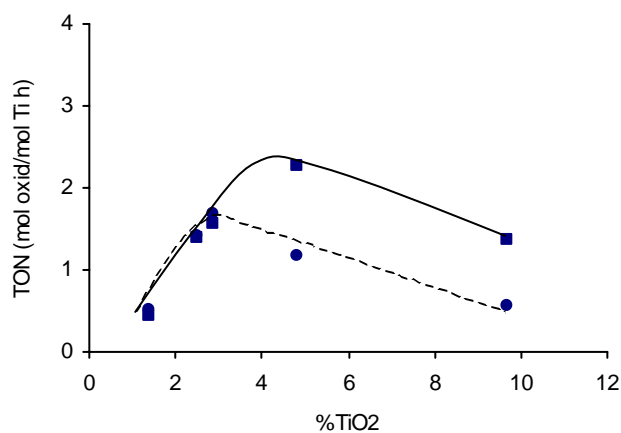


Figura 4.68. Influencia del contenido en Ti sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti-β sintetizada en presencia de fluoruros durante la oxidación de ciclohexano con H₂O₂ en acetonitrilo (v) y en metanol (λ).

Al igual que ocurría en la epoxidación de 1-hexeno y en la oxidación de ciclohexanol, la actividad catalítica por centro de Ti en la zeolita Ti- β para la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 aumenta al aumentar el contenido en Ti de la misma hasta contenidos en Ti de un 3-4% en TiO_2 . Además, a bajos contenidos de Ti, la actividad observada en los dos disolventes empleados es muy similar mientras que para contenidos superiores a un 3% (expresado como TiO_2) la actividad catalítica en acetonitrilo es mayor que la obtenida en metanol.

El aumento de actividad con el contenido en Ti no puede relacionarse con un aumento en la hidrofilia del catalizador ya que en muestras sintetizadas en medio básico por el método de siembra y que, dada la gran concentración de grupos SiOH que poseen, presentan un fuerte carácter hidrófilo, también se observa un aumento de la actividad catalítica con el contenido en Ti (Figura 4.69). Por tanto, el aumento de la actividad catalítica con el contenido en Ti únicamente podría explicarse si, a medida que se incorpora más Ti, éste ocupara posiciones de red más activas. Ello implicaría que la incorporación de Ti no se realiza de forma aleatoria sino que existen posiciones preferentes.

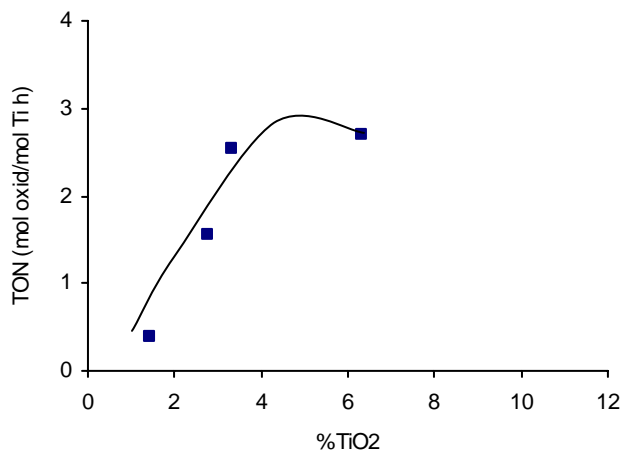


Figura 4.69. Influencia del contenido en Ti sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti- β sintetizada en medio básico (siembra) en la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 en acetonitrilo.

En cuanto a la distribución de productos, el contenido en Ti no parece afectar a la misma, obteniéndose selectividades a ciclohexanol muy similares para todos los catalizadores empleados en un mismo disolvente (Figura 4.70).

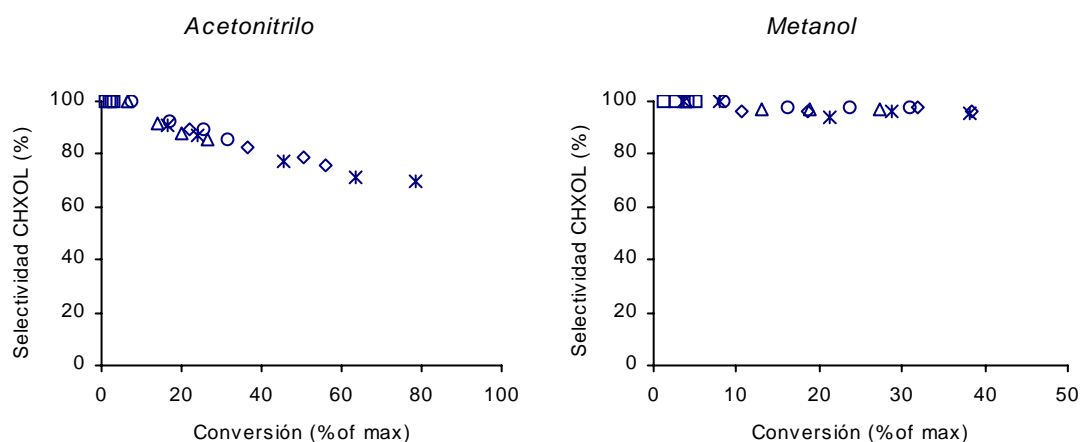


Figura 4.70. Influencia del contenido en Ti de la zeolita Ti-β sin Al (fluoruros) sobre la selectividad a ciclohexanol obtenida durante la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 : (□) 1.40% TiO_2 ; (Δ) 2.52% TiO_2 ; (○) 2.86% TiO_2 ; (◇) 4.83% TiO_2 ; (∗) 9.67% TiO_2 .

La mayor selectividad a ciclohexanol obtenida cuando se emplea metanol como disolvente (Figura 4.70) podría atribuirse a la competencia existente entre metanol y el ciclohexanol formado por adsorberse sobre los centros de Ti (ver apartado 4.2.2.2.1, pág. 117) de forma que, en este disolvente, la oxidación de ciclohexanol a ciclohexanona sería mucho menor que cuando la reacción se lleva a cabo en acetonitrilo.

Por el contrario, la selectividad con respecto al H_2O_2 sí depende del contenido en Ti de la zeolita Ti-β (Tabla 4.32). Así, a medida que se incrementa a concentración de Ti en el catalizador, se obtiene una mayor selectividad.

Tabla 4.32. Oxidación de ciclohexano con H_2O_2 sobre la zeolita Ti-β sin Al^a: influencia del contenido en Ti del catalizador.

Muestra	%TiO ₂	Selectividad H ₂ O ₂ (%) ^b	
		Acetonitrilo	Metanol
BF7	1.40	18.5	63.0
BF1	2.52	48.7	74.3
BF11	2.86	55.9	81.6
BF8	4.83	67.3	85.1
BF12	9.67	68.1	67.0

a. Ti-β sintetizada en presencia de fluoruros.

b. Datos al 30% de la conversión máxima de ciclohexano

4.3.4. Naturaleza del disolvente

En este apartado se ha estudiado la influencia de la naturaleza del disolvente sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti- β durante la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 de forma análoga al realizado anteriormente en la oxidación de olefinas y alcoholes.

La composición química de los catalizadores empleados, así como el procedimiento de síntesis por el que se obtuvieron, se detalla en la Tabla 4.33. Los disolventes empleados son los mismos que se utilizaron en estudios anteriores y cuyas propiedades se mostraron en la Tabla 4.12. Al igual que ocurría con las olefinas y los alcoholes, todos los disolventes seleccionados forman una única fase con el ciclohexano y el H_2O_2 .

Tabla 4.33. Composición química de los catalizadores empleados en el estudio sobre la influencia del disolvente en la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 sobre Ti- β .

Muestra	Método de síntesis	Composición química	
		Si/Al	%TiO ₂
BF13	fluoruros	∞	2.10
BS2	siembra	∞	2.78

4.3.4.1. Disolventes próticos

Los resultados obtenidos en la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 en diferentes disolventes próticos se muestran en la Figura 4.71. Como puede observarse, la actividad por Ti de la zeolita Ti- β aumenta al aumentar la constante dieléctrica del disolvente empleado, siendo esta tendencia mucho más notable en la muestra BF13 que en la muestra BS2.

En principio, un aumento en la polaridad del disolvente favorecería una mejor difusión de los reactivos hacia el interior de los canales de la zeolita aumentando así velocidad inicial de reacción. Este efecto tendría mayor importancia en catalizadores con un fuerte carácter hidrófobo (muestra BF13) ya que favorecería un aumento de la concentración de H_2O_2 en las proximidades de los centros activos mientras que en catalizadores con carácter hidrófilo (muestra BS2), este efecto sería menor tal y como se ha observado experimentalmente.

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de disolventes próticos inhibe casi totalmente la formación de ciclohexanona por lo que la selectividad a ciclohexanol es prácticamente del 100% en todos los casos (Tabla 4.34).

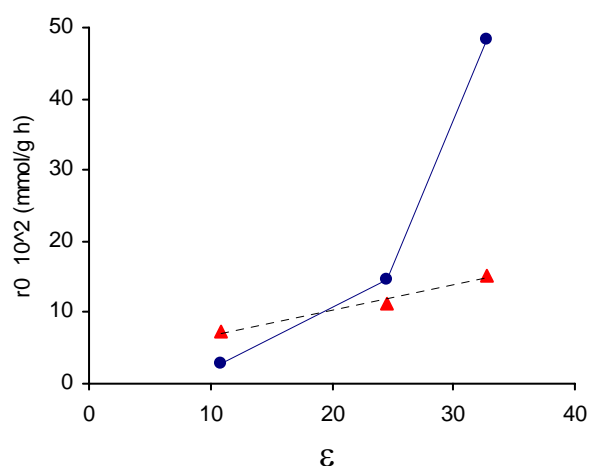


Figura 4.71. Efecto de los disolventes próticos sobre la velocidad inicial de reacción en la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 sobre Ti-β: (●) muestra BF13; (▲) muestra BS2.

Tabla 4.34. Selectividad de la zeolita Ti-β durante la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 en presencia de disolventes próticos^a.

Disolvente	Ciclohexanol		H_2O_2	
	BF13	BS2	BF13	BS2
Metanol	100.0	100.0	63.4	43.4
Etanol	97.8	100.0	47.1	16.6
<i>terc</i> -Butanol	100.0	100.0	7.8	9.2

a. Datos al 10% de la conversión máxima de ciclohexano.

Por otra parte, la selectividad con respecto al H_2O_2 disminuye en el orden: metanol > etanol > *terc*-butanol ya que al disminuir la velocidad de oxidación de ciclohexano en este mismo sentido, la descomposición de H_2O_2 es cada vez mayor.

Por último, cabe destacar que las selectividades con respecto al H_2O_2 obtenidas con la muestra BS2 son inferiores a las obtenidas con la muestra BF13, lo que de nuevo muestra la importancia del carácter hidrófilo/hidrófobo de la zeolita en este tipo de reacciones.

4.3.4.2. Disolventes apróticos

De forma análoga a la tendencia observada en disolventes próticos, la actividad catalítica de la zeolita Ti- β aumenta con la polaridad (constante dieléctrica) del disolvente cuando la reacción de oxidación de ciclohexano se lleva a cabo en disolventes apróticos (Figura 4.72). Además, en este caso, el comportamiento de los diferentes catalizadores es muy similar.

Al igual que sucediera con los disolventes próticos, este aumento de actividad podría estar relacionado con un incremento de la concentración de H_2O_2 en el interior de los canales de la zeolita al aumentar la polaridad del disolvente y que favorecería la reacción de oxidación del ciclohexano.

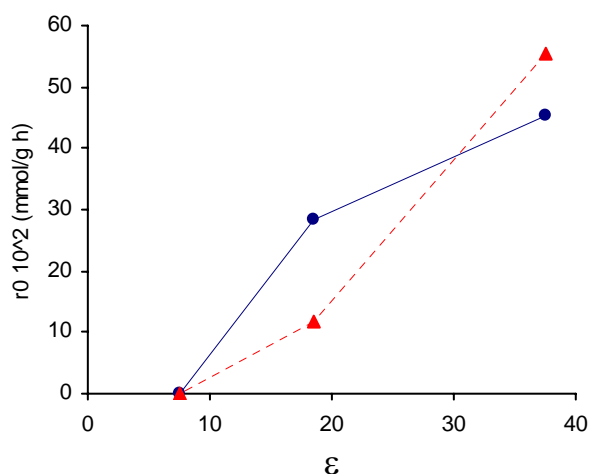


Figura 4.72. Influencia de los disolventes apróticos en la velocidad inicial de reacción en la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 sobre Ti- β : (●) muestra BF13; (◄) muestra BS2.

Los productos obtenidos en la oxidación de ciclohexano en disolventes apróticos consisten en una mezcla de ciclohexanol y ciclohexanona. La menor relación alcohol/cetona (OL/ONA) obtenida (Tabla 4.35), en comparación con la observada en disolventes próticos (Tabla 4.34), se debe a que los disolventes apróticos no se adsorben sobre los centros de Ti y, por tanto, no compiten con el ciclohexanol favoreciendo así su oxidación a ciclohexanona.

Así mismo, la mayor concentración de alcohol en los canales de la zeolita de mayor carácter hidrófilo (muestra BS2) es la responsable de que la formación de ciclohexanona se produzca en mayor extensión obteniéndose así una menor relación OL/ONA en comparación con una Ti- β de carácter hidrófobo (muestra BF13, Tabla 4.35).

Tabla 4.35. Selectividad de las diferentes zeolitas Ti- β empleadas durante la oxidación de ciclohexano con H₂O₂ en disolvente apróticos^a.

Disolvente	OL/ONA ^b		H ₂ O ₂	
	BF13	BS2	BF13	BS2
Acetonitrilo	10.1	6.2	54.5	30.3
Metil etil cetona	4.8	3.0	67.9	50.0

a. Datos al 15% de la conversión máxima de ciclohexano.

Por otra parte, la selectividad con respecto al H₂O₂ parece aumentar al pasar de acetonitrilo a metil etil cetona. Esto podría ser debido a que en el primer disolvente la concentración de H₂O₂ en el interior de los canales de la zeolita podría ser mucho mayor lo que aumentaría tanto la velocidad de oxidación del sustrato como la reacción de descomposición del oxidante.

5. ACTIVIDAD CATALÍTICA DEL MATERIAL MESOPOROSO Ti-MCM-41

El estudio de la actividad catalítica del material mesoporoso Ti-MCM-41 como catalizador de oxidación se ha llevado a cabo empleando diferentes olefinas como sustratos. Así, se han podido estudiar las ventajas que presenta el mayor diámetro de poro de la estructura de este material en la oxidación de sustratos voluminosos que no pueden penetrar en el sistema de canales de la zeolita de poro grande Ti- β . Por otra parte, el empleo de diferentes peróxidos (H_2O_2 e hidroperóxido de *terc*-butilo) ha permitido conocer la relevancia de las propiedades hidrófilas/hidrófobas de la Ti-MCM-41 en las reacciones de oxidación.

5.1. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS SOBRE Ti-MCM-41

Tal y como se ha visto en los capítulos precedentes, la incorporación de Ti en la estructura de la zeolita β supone un gran avance en la preparación de catalizadores zeolíticos de oxidación al permitir la oxidación de sustratos mayores para los que la TS-1 es prácticamente inactiva. Sin embargo, la aplicación de la Ti- β en el campo de la química fina, donde tanto el compuesto de interés como los intermedios de reacción son muy voluminosos, sigue estando limitada a la oxidación de sustratos con un tamaño inferior a 7 Å (ver apartado 4.1.1, pág. 47). En este sentido, el material Ti-MCM-41, con un sistema de poros ordenados de tamaño uniforme entre 15 y 100 Å, podría ser un catalizador idóneo en la oxidación de sustratos de mayor tamaño.

El efecto del diámetro de poro se ha estudiado comparando la reactividad de la zeolita Ti- β y el material mesoporoso Ti-MCM-41 para la oxidación de olefinas de diferente tamaño utilizando H_2O_2 como agente oxidante.

La composición química de los diferentes catalizadores empleados en este apartado, así como el método de síntesis por el que se obtuvieron, se detallan en la Tabla 5.1. La muestra M1, al igual que las demás muestras de Ti-MCM-41 empleadas en este capítulo, presenta un

patrón de difracción de rayos X correspondiente a la estructura MCM-41 y en el espectro de infrarrojo se observa la banda a 960 cm^{-1} característica de las zeolitas con Ti incorporado en la red. Además, el espectro de reflectancia difusa en la región UV-visible muestra una banda centrada a 230 nm asignada a transiciones electrónicas de transferencia de carga entre el oxígeno y los orbitales d vacíos de átomos de Ti aislados incorporados en la estructura^{clxxx}.

Tabla 5.1. Composición química de los diferentes catalizadores empleados.

Catalizador	Composición química	
	% TiO ₂	Si/Al
BA3 ^a	3.03	52
BA5 ^a	3.28	152
M1 ^{b,c}	2.50	-

- a. Ti-β sintetizada en medio básico en ausencia de iones alcalinos.
 b. Sintetizada en medio alcalino según se describe en la parte experimental.
 c. Área BET: 725 m²/g; diámetro de poro: 20 Å.

En la Figura 5.1 se presentan los datos de conversión obtenidos durante la oxidación de diferentes olefinas con H₂O₂ sobre la Ti-MCM-41 utilizando un alcohol como disolvente. A partir de las curvas $\chi = f(t)$ correspondientes se han calculado las velocidades iniciales de reacción que en la Tabla 5.2 se comparan con los obtenidos con la zeolita Ti-β en las mismas condiciones.

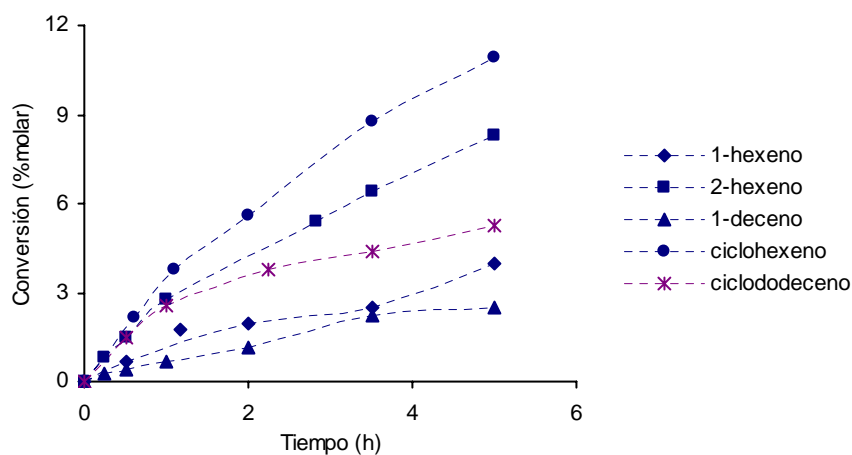


Figura 5.1. Epoxidación de olefinas con H₂O₂ sobre Ti-MCM-41 empleando un alcohol como disolvente. Condiciones de reacción: ver notas c y d de la Tabla 5.2

Como puede observarse, la zeolita Ti- β es mucho más activa que la Ti-MCM-41 excepto en el caso del ciclododeceno donde la actividad de la Ti-MCM-41 es ligeramente superior a la de la Ti- β . Como ya se vio en el apartado 4.1.1, la molécula de ciclododeceno no puede penetrar en los canales de la Ti- β por lo que únicamente serían accesibles los centros activos situados en la superficie externa del catalizador. Los canales de la Ti-MCM-41, por el contrario, con un diámetro de 20 Å en la muestra empleada, no presentan ningún tipo de impedimento a la difusión de dicha molécula por lo que, en principio, todos los centros activos del catalizador serían accesibles y explicaría la mayor actividad de este catalizador.

Tabla 5.2. Velocidad inicial de reacción para la epoxidación de diferentes olefinas con H₂O₂ sobre Ti- β y Ti-MCM-41^a.

Olefina	Catalizador	
	Ti- β ^b	Ti-MCM-41
1-hexeno ^c	2.20 10 ⁻²	4.32 10 ⁻⁴
2-hexeno ^c	2.34 10 ⁻²	1.43 10 ⁻³
1-deceno ^c	1.33 10 ⁻²	3.28 10 ⁻⁴
ciclohexeno ^c	3.67 10 ⁻²	1.64 10 ⁻³
ciclododeceno ^d	4.58 10 ⁻³	4.79 10 ⁻³

a. r_0 (moles olefina oxidados/g h).

b. Muestra BA5; para el ciclododeceno se empleó la muestra BA3.

c. 16.5 mmol olefina, 11.7 g MeOH, 4.2 mmol H₂O₂, 100 mg Ti- β o 300 mg Ti-MCM-41, 50 °C.

d. 33 mmol olefina, 23.5 g EtOH, 8.4 mmol H₂O₂, 200 mg catalizador, 80°C.

El efecto del diámetro de poro también se pone de manifiesto en aquellas moléculas que, aún pudiendo penetrar en los canales de la Ti- β , presentan bien problemas de difusión a través de los canales de la estructura BEA o bien impedimentos estéricos en su aproximación a la especie activa situada en el interior de las cavidades del catalizador. En este sentido, la disminución de actividad de la zeolita Ti- β al pasar de 1-hexeno a 1-deceno se atribuía a los problemas difusionales de esta última molécula debido a su mayor longitud y a la reactividad de la propia molécula (apartado 4.1.4.1). Aunque en la Ti-MCM-41 también se observa esta disminución de actividad (Tabla 5.2), la relación de actividad entre ambas moléculas (1-hexeno/1-deceno) es ligeramente inferior en la Ti-MCM-41 que en la Ti- β (1.3 vs 1.7). Ello se debe a que el 1-deceno puede difundir más fácilmente a través de los canales de la estructura de la Ti-MCM-41.

Tabla 5.3. Selectividad de la Ti-MCM-41 en la epoxidación de diferentes olefinas con H₂O₂^a.

Olefina	Selectividad epóxido ^b (% molar)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Selectividad H ₂ O ₂ (%)
1-hexeno	74.1 (28.9)	69.6	14.5
2-hexeno	55.5 (40.5)	37.2	29.4
1-deceno	73.3 (14.3)	85.7	11.3
ciclohexeno	23.2 (2.0)	20.6	71.4
ciclododeceno	98.2 (84.2)	41.8	22.8

a. Datos al 10% de la conversión máxima de sustrato. Condiciones de reacción: ver nota Tabla 5.2.

b. Los datos entre paréntesis son los obtenidos con la zeolita Ti-β en las mismas condiciones de reacción.

Los principales productos obtenidos en la epoxidación de olefinas con H₂O₂ sobre Ti-MCM-41 (Tabla 5.3) son los epóxidos correspondientes y los productos resultantes de la apertura del anillo oxirano por adición de una molécula prótica (agua o el alcohol empleado como disolvente). Hay que destacar que, en las mismas condiciones de reacción, la Ti-MCM-41 es más selectiva al epóxido que la zeolita Ti-β empleada en este estudio (Tabla 5.3) debido a la presencia de Al en la estructura de esta última.

Tabla 5.4. Actividad y selectividad del material Ti-MCM-41 y la zeolita Ti-β sin Al en la epoxidación de 1-hexeno con H₂O₂^a.

Catalizador	Composición química		TON (mol/mol Ti h)	Selectividad ^b (%)	
	%TiO ₂	Si/Al		epóxido	H ₂ O ₂
Ti-MCM-41 ^c	2.50	∞	1.4	57.0	20.0
Ti-β ^d	2.78	∞	24.2	77.9	93.2

a. 16.5 mmol 1-hexeno, 11.7 g metanol, 4.2 mmol H₂O₂, 100 mg Ti-β (300 mg Ti-MCM-41), 50 °C.

b. Datos al 15% de la conversión máxima de 1-hexeno.

c. Muestra M1, sintetizada en medio alcalino (ver parte experimental).

d. Muestra BS2, sintetizada en medio básico por el método de siembra.

No obstante, cuando se compara los resultados de la Ti-MCM-41 con los obtenidos con una zeolita Ti-β sin Al en las mismas condiciones de reacción (Tabla 5.4) se observa que este último material no sólo es mucho más activo que el primero sino que, además, es más selectivo al epóxido. Según los datos de caracterización de ambos materiales, el estado del Ti tanto en la zeolita Ti-β como en la Ti-MCM-41 es muy similar, por lo que los resultados de la Tabla 5.4 podrían indicar que la estructura en la cual se encuentra incorporado el Ti

condiciona considerablemente la actividad intrínseca del mismo, siendo el Ti en el material MCM-41 mucho menos activo que el incorporado en la zeolita β , al menos en las condiciones de reacción anteriores.

4.1.1. Descomposición de H_2O_2 : influencia de las propiedades hidrófilas/hidrófobas del catalizador

Como puede observarse en la Tabla 5.3, la descomposición de H_2O_2 durante las reacciones de oxidación sobre Ti-MCM-41 es muy elevada, obteniéndose valores de selectividad con respecto al H_2O_2 bastante bajos con casi todas las olefinas empleadas. Únicamente en el caso del ciclohexeno se obtienen valores superiores al 70%. Por otra parte, en el estudio con diferentes olefinas sobre Ti- β (Tabla 4.8, pág. 81) se vio que los valores de selectividad con respecto al H_2O_2 obtenidos con este catalizador eran superiores al 90% en la mayoría de las olefinas estudiadas.

Las diferencias de selectividad con respecto al H_2O_2 entre Ti- β y Ti-MCM-41 en las mismas condiciones de reacción deben atribuirse no sólo a la baja velocidad de oxidación obtenida en la Ti-MCM-41 sino también a las diferentes propiedades de adsorción de ambos materiales.

El carácter hidrófilo/hidrófobo del catalizador es de gran importancia en reacciones de oxidación donde se emplea H_2O_2 como agente oxidante. Por ejemplo, el coprecipitado TiO_2/SiO_2 descompone el H_2O_2 ^{91,clxxxii} siendo inactivo en reacciones de oxidación con H_2O_2 en medio acuoso debido a su gran hidrofilia (contiene hasta un 50% en peso de agua cuando se expone a aire húmedo)⁹¹. Únicamente se ha observado actividad catalítica en este material cuando el sustrato orgánico posee un grupo hidrófilo (ej.: alcoholes insaturados)^{clxxxii} que favorece su adsorción sobre el catalizador.

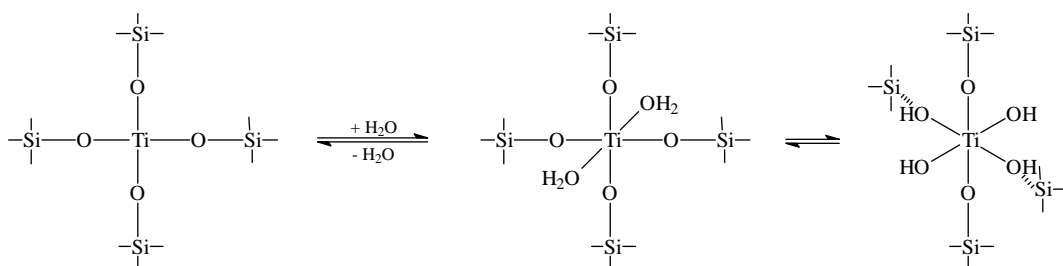


Figura 5.2. Esquema de adsorción de agua sobre los centros de Ti tetracoordinados (ref.clxxxix).

Estudios sobre la caracterización de la MCM-41^{clxxxiii,clxxxiv,clxxxv,clxxxvi,clxxxvii} han revelado la existencia de una alta concentración de grupos silanoles en este material tanto antes como después de la eliminación de la materia orgánica. A su vez, el análisis de los datos de absorción de rayos X (XANES/EXAFS) de la Ti-MCM-41^{clxxxviii,clxxxix} han mostrado que el agua posee una gran tendencia por coordinarse con los centros de Ti tetracoordinados según el esquema representado en la Figura 5.2. Por tanto, en presencia de moléculas muy polares como el agua y el H₂O₂, se favorecerá la adsorción de éstas frente a la del sustrato orgánico, mucho menos polar, sobre los centros de Ti, inhibiendo así las reacciones de oxidación y favoreciendo la descomposición del oxidante. De hecho, cuando se pone en contacto una disolución acuosa de H₂O₂ y el catalizador en ausencia de sustrato orgánico, la descomposición del oxidante es muy superior en la Ti-MCM-41 en comparación con la Ti-β tal y como se muestra en la Figura 5.3.

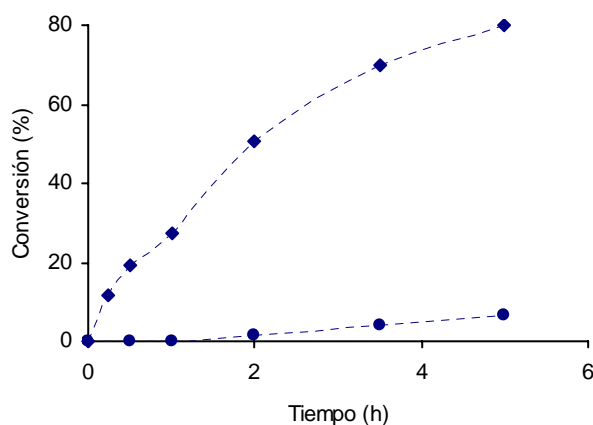



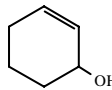
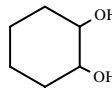
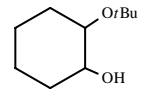
Figura 5.3. Descomposición de H₂O₂ sobre Ti-MCM-41 (♦) y Ti-β (●). Condiciones de reacción: 4.2 mmol H₂O₂, 11.7 g MeOH, 100 mg Ti-β (muestra BA5) o 300 mg Ti-MCM-41 (muestra M1).

5.1.2. Reacciones con hidroperóxido de *terc*-butilo

Como se ha visto anteriormente, la Ti-MCM-41 es mucho menos activa que la zeolita Ti-β para la oxidación de olefinas con H₂O₂ y, además, la selectividad con respecto al H₂O₂ es muy baja para la mayoría de las olefinas estudiadas, lo que se atribuye al marcado carácter hidrófilo de este material. Debido a ello, se determinó llevar a cabo las oxidaciones en ausencia total de agua utilizando como oxidante un hidroperóxido orgánico. Así, empleando hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP) como agente oxidante y en ausencia de disolvente, la

Ti-MCM-41¹³ es más activa que la zeolita Ti-β¹⁴ obteniéndose mayores conversiones para las tres olefinas estudiadas: 1-hexeno, ciclohexeno y metilciclohexeno (Figura 5.4.a). Además, debido a la ausencia de Al en la estructura de la Ti-MCM-41 empleada en este estudio las selectividades a epóxido para este material son muy superiores a las obtenidas con la zeolita Ti-β (Figura 5.4.b). Por otra parte, la descomposición de oxidante en estas condiciones de reacción es mucho menor en la Ti-MCM-41 que en la zeolita Ti-β (Figura 5.4.c). El volumen de la especie activa resultante de la interacción entre una molécula de TBHP con un centro de Ti (especie X, Figura 4.29) daría lugar a que, en el interior de las cavidades de la zeolita Ti-β, la aproximación del sustrato orgánico al centro activo presentara mayores dificultades que en la Ti-MCM-41 por lo que en el primer caso la descomposición del oxidante sería mayor tal y como se observa experimentalmente.

Tabla 5.5. Distribución de productos obtenida en la epoxidación de ciclohexeno con TBHP sobre los catalizadores Ti-MCM-41 y Ti-β^a.

Catalizador	Selectividad (%) ^b				
					otros
Ti-MCM-41 ^c	88.4	0.3	10.1	1.2	10.1
Ti-β ^d	17.5	0.0	64.7	17.8	0.0

a. 56.3 mmol ciclohexeno, 14.0 mmol TBHP, 300 mg catalizador, 60°C

b. Datos al 20% de la conversión máxima de ciclohexeno.

c. Muestra M3: 2.50%TiO₂.

d. Muestra BA6 (síntesis en medio básico en ausencia de alcalinos): 4.00%TiO₂, Si/Al = 156.

En la Tabla 5.5 se muestra la distribución de productos obtenida durante la epoxidación de ciclohexeno sobre Ti-MCM-41 y Ti-β empleando TBHP como agente oxidante. Además del epóxido correspondiente, se obtienen otros productos tales como el 2-ciclohexen-1-ol, el 1,2-ciclohexanodiol y el 2-*terc*butoxiciclohexanol, así como algunos otros productos minoritarios no identificados. El epóxido de ciclohexeno es el principal producto obtenido en la reacción con el material Ti-MCM-41, mientras que el 1,2-ciclohexanodiol es el producto mayoritario con la Ti-β.

¹³ Muestra M2: 2.60%TiO₂.

¹⁴ Muestra BA6 (síntesis en medio básico en ausencia de alcalinos): 4.00%TiO₂, Si/Al = 156.

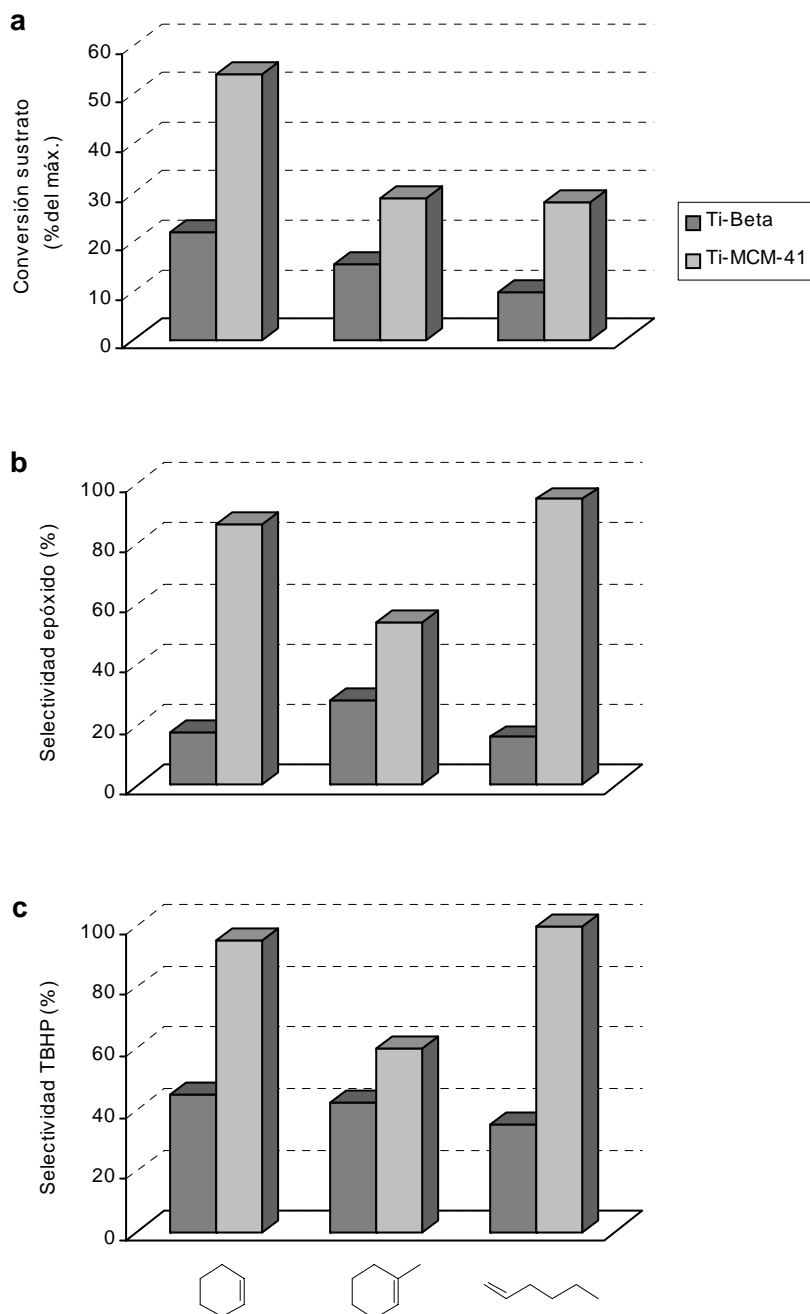


Figura 5.4. Epoxidación de olefinas sobre Ti-MCM-41 y Ti- β empleando TBHP como agente oxidante. Datos al cabo de 5h de reacción.

Condiciones de reacción: ciclohexeno y 1-metilciclohexeno: 56.3 mmol olefina, 14.0 mmol TBHP, 300 mg catalizador, 60°C; 1-hexeno: 37.0 mmol olefina, 9.4 mmol TBHP, 300 mg catalizador, 50°C.

Como ya se ha explicado anteriormente, el glicol y el alcoxialcohol son compuestos que proceden de la apertura del epóxido por la adición de una molécula prótica (agua y de *tert*-butanol, respectivamente). La presencia de *tert*-butanol en el medio de reacción se debe a que éste es el subproducto que genera el hidroperóxido de *tert*-butilo, mientras que la presencia de agua se debe bien al agua adsorbida en el propio catalizador (no se realizó ningún tratamiento de deshidratación previo a la reacción), o bien al agua procedente de la deshidratación del *tert*-butanol. La reacción de deshidratación de alcoholes a sus correspondientes olefinas catalizada por zeolitas ácidas está ampliamente descrita en la literatura^{cxc,cxci,cxcii} demostrándose, además, que las moléculas de alcohol se adsorben sobre los centros Brønsted del catalizador^{cxcii}. Así pues, los átomos de Al presentes en la muestra de Ti-β empleada en este estudio podrían catalizar la reacción de deshidratación del *tert*-butanol en agua e isobuteno lo que explicaría la alta proporción de glicol observada en este catalizador.

En lo que respecta al 2-ciclohexen-1-ol, este compuesto podría formarse bien por una oxidación de la posición alílica (lo que implicaría un mecanismo radicalario) o bien por una reordenación del epóxido. Sin embargo, dada la baja proporción en la que se obtiene este producto, no ha sido posible determinar a través de qué mecanismo se obtiene.

6. REACCIONES DE INTERÉS INDUSTRIAL

6.1. EPOXIDACIÓN DE ÁCIDOS Y ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS

El creciente interés en la obtención de ácidos grasos epoxidados y sus derivados hidroxilados se debe a las múltiples aplicaciones de estos compuestos en la industria. Entre otros, cabe destacar su uso como estabilizantes en polímeros¹⁹³, como aditivos en la fabricación de plásticos y lubricantes^{194,195}, como producto base en la formulación de cosméticos y productos farmacéuticos¹⁹⁶, algicidas y fungicidas¹⁹⁷, lacas para madera y metal¹⁹⁸, etc.

En la mayoría de los procesos actuales, la epoxidación de ácidos grasos insaturados y aceites vegetales se lleva a cabo empleando ácidos peroxicarboxílicos, bien sintetizados previamente¹⁹⁹ bien sintetizados “in situ”^{200,201} por reacción entre un ácido orgánico (generalmente ácido acético o ácido fórmico) y H_2O_2 . Sin embargo, el rendimiento a epóxido de este proceso es más bajo del que teóricamente cabría esperar debido, principalmente, a la elevada descomposición del H_2O_2 . Además, algunos perácidos, tales como el ácido *m*-cloroperbenzoico, requieren la presencia de disolventes orgánicos halogenados. Estos inconvenientes, unidos a los problemas medioambientales, de corrosión y seguridad derivados del uso de ácidos concentrados en un proceso industrial hacen deseable la sustitución de este tipo de procedimiento por un proceso catalítico.

En este sentido, ya se han descrito procesos en los que se emplean dioxiranos²⁰², diperoxotungstenofosfato²⁰³ o $Mo(CO)_6$ ²⁰⁴ como catalizadores homogéneos en la epoxidación de ácidos grasos insaturados; sin embargo, su interés práctico es limitado ya que los catalizadores sólidos ofrecen mayores ventajas en la industria (p. ej.: simplificación de las tareas de manipulación, recuperación y reciclaje) pero hasta el momento, con los catalizadores actuales, los resultados tampoco son demasiado prometedores. Por ejemplo, se ha llevado a cabo la epoxidación de ácido oleico con O_2 en presencia de benzaldehído usando membranas intercambiadas con Co^{205} pero la epoxidación se realiza a través del perácido formado. El MoO_3 soportado sobre alúmina²⁰⁶ también es un catalizador efectivo en esta reacción pero

únicamente pueden emplearse peróxidos orgánicos como oxidantes y, además, el sistema de reacción debe mantenerse en atmósfera inerte.

Por otra parte, la producción industrial de los derivados hidroxilados comprende dos etapas bien diferenciadas: una primera etapa de epoxidación, utilizando los catalizadores descritos anteriormente, y una segunda etapa en la que se produce la apertura catalítica del epóxido en presencia de agua u otras moléculas próticas tales como alcoholes, dioles y ácidos orgánicos^{207,208}. La menor reactividad del anillo oxirano situado en posiciones internas de la molécula con respecto a la posición terminal requiere para su apertura unas condiciones más severas como es el uso de ácido sulfúrico concentrado²⁰⁹ o la adición de sales de litio²¹⁰ o hidróxido de litio²¹¹. Otros procesos realizan la apertura del epóxido por adición de ácido acético, ácido fórmico o cualquiera de sus sales sódicas o potásicas seguido por una saponificación del éster para obtener el producto deseado²¹². Sin embargo, además de los inconvenientes derivados del uso de ácidos concentrados, estos procesos generan una elevada cantidad de efluentes, formados principalmente por sales inorgánicas, por lo cual es de gran interés el encontrar alternativas catalíticas eficaces a este tipo de procesos.

En los capítulos anteriores se ha demostrado la eficacia tanto de la zeolita Ti- β como del material mesoporoso Ti-MCM-41 en la epoxidación de olefinas empleando un peróxido como agente oxidante. Por tanto, y dado que el tamaño de poro de estos materiales permite la difusión de moléculas voluminosas, se pensó que ambos catalizadores podrían constituir alternativas viables a los procesos actuales de epoxidación de ácidos y ésteres de ácidos grasos insaturados. Además, el carácter bifuncional de la zeolita Ti- β con Al, con propiedades ácidas debido a los átomos de Al y propiedades redox debidas a los átomos de Ti, permitiría la obtención de los derivados hidroxilados directamente a partir de los compuestos insaturados. Por ello se realizó un estudio sobre la epoxidación del ácido oleico y del oleato de metilo con peróxidos como agentes oxidantes y Ti- β y Ti-MCM-41 como catalizadores.

6.1.1. Reacciones con H_2O_2

En la epoxidación de oleato de metilo con H_2O_2 las mayores conversiones y selectividades a H_2O_2 se obtienen con la Ti- β como catalizador (Tabla 6.1). Por otra parte, la Ti-MCM-41 no sólo es menos activa que la Ti- β sino que además produce una mayor descomposición del H_2O_2 debido, como se ha visto en el capítulo anterior, a la gran hidrofilia de este material.

Tabla 6.1. Epoxidación de oleato de metilo con H_2O_2 sobre Ti- β y Ti-MCM-41.

Catalizador	Disolvente	Conversión oleato (% del máx.)	Selectividad epóxido (%)	Conversión H_2O_2 (%)	Selectividad H_2O_2 (%)
Ti- β^a	CH ₃ CN	45.3	97.2	89.6	50.6
	CH ₃ OH	40.1	31.8	62.0	64.6
Ti-MCM-41 ^b	CH ₃ CN	26.7	88.3	86.7	30.8
	CH ₃ OH	21.9	42.9	81.8	26.7

a. Muestra BA7 (síntesis en medio básico en ausencia de cationes alcalinos): 2.20% TiO₂, Si/Al = 114.

b. Muestra M3: 2.50% TiO₂

El epóxido es prácticamente el único producto observado con ambos catalizadores cuando la reacción se lleva a cabo en acetonitrilo, mientras que en metanol la selectividad a epóxido es mucho menor debido a la reacción secundaria de apertura del epóxido por adición de una molécula de disolvente y que, como vimos, está catalizada por los centros ácidos presentes en el catalizador. En el caso de la Ti- β , al igual que ocurría con las olefinas, una disminución en el contenido en Al implica un aumento tanto en la selectividad como en la actividad del catalizador en la oxidación de oleato de metilo (Tabla 6.2). Del mismo modo, cuando no hay Al presente en el catalizador (Ti- β sin Al y Ti-MCM-41) aún se observa la apertura del epóxido debido a la acidez de las especies formadas por la interacción del H_2O_2 con los centros de Ti (ver apartado 4.1.2, pág. 58). Sin embargo, si se elimina la acidez del catalizador lavando la muestra con una disolución de acetato sódico^{*****}, la selectividad a epóxido aumenta considerablemente con respecto a la muestra original (comparar muestras BS6 y BS6-Na de la Tabla 6.2) a pesar de que la actividad es ligeramente menor en la muestra intercambiada.




***** Condiciones: disolución de acetato sódico 0.16M, 80°C, 6 h, líquido/sólido = 30 (en peso).

Tabla 6.2. Influencia del contenido en Al de la zeolita Ti- β en la epoxidación de oleato de metilo con H₂O₂ en metanol.

Muestra	Composición química		Conversión oleato (% del máx.)	Selectividad epóxido (%)	Conversión H ₂ O ₂ (%)	Selectividad H ₂ O ₂ (%)
	% TiO ₂	Si/Al				
BA8	4.00	138	65.4	10.8	87.7	74.9
BS5	2.96	590	64.2	20.4	80.3	79.9
BS6	2.36	∞	78.6	34.9	90.2	87.2
BS6-Na ^a	2.36	∞	59.1	90.1	85.2	69.4

a. 5.3 10⁻³% Na₂O.

Tabla 6.3. Oxidación de oleato de metilo con Ti- β en diferentes disolventes próticos.

Disolvente	Conversión oleato (% molar)	Selectividad a productos (% molar)			Selectividad H ₂ O ₂ (%)
					
Metanol ^a	37.9	0.5	99.5	0.0	75.2
Etanol ^a	17.2	0.6	99.4	0.0	62.2
<i>n</i> -Butanol ^b	8.6	15.9	84.1	0.0	9.1
<i>n</i> -Octanol ^b	12.9	6.6	0.0	93.4	9.7

- a. Condiciones de reacción: 1 mmol oleato, 2 ml disolvente, 1.2 mmol H₂O₂, 30 mg catalizador, 50 °C, 22 h. Catalizador: muestra BF5 (síntesis en presencia de fluoruros): 1.52% TiO₂, Si/Al = 117.
- b. Condiciones de reacción: igual que a, 70°C. Catalizador: muestra BF5 (síntesis en presencia de fluoruros): 1.47% TiO₂, Si/Al = 569.

El carácter bifuncional de la zeolita Ti- β con Al podría ser de utilidad para la obtención, directamente a partir de los compuestos insaturados, de los productos hidroxilados derivados de la apertura del epóxido. En este sentido, se llevaron a cabo reacciones en las que se emplearon diferentes alcoholes como disolventes (Tabla 6.3).

Como cabría esperar, los productos mayoritarios son los resultantes de la apertura del epóxido por adición de una molécula de disolvente excepto en el caso de la reacción con *n*-octanol. En este caso, el producto de apertura observado es el glicol y no el *n*-octil éter, lo que indica que existen grandes restricciones estéricas en el interior de los canales de la zeolita. Por otra parte, tanto la actividad del catalizador como la selectividad con respecto al H₂O₂ disminuyen a medida que aumenta la longitud del alcohol debido, probablemente, a la

aparición de mayores problemas difusionales a medida que aumenta el tamaño de los productos de reacción.

6.1.1.1. Influencia del contenido en Ti de la zeolita Ti- β sin Al

Los resultados obtenidos en la epoxidación de ácido oleico con H_2O_2 en acetonitrilo sobre muestras de zeolita Ti- β sin Al sintetizadas en presencia de fluoruros y con diferentes contenidos en Ti se muestran en la Figura 6.1. Como puede observarse, la conversión de sustrato aumenta inicialmente con el contenido en Ti alcanzando un valor máximo para contenidos de aproximadamente un 3% de Ti (expresado como TiO_2). La disminución de la conversión observada a altos contenidos de Ti en la zeolita se debe a que parte del Ti se encuentra en forma de anatasa y no es activo para la reacción de epoxidación, tal y como se ha discutido en el apartado referente a la epoxidación de olefinas (apartado 4.1.3.2, pág. 71).

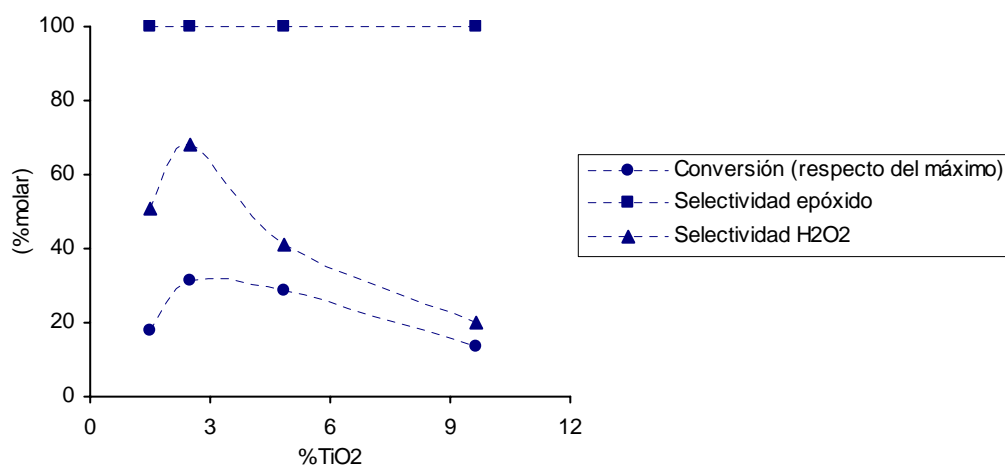


Figura 6.1. Influencia del contenido en Ti de la zeolita Ti- β sin Al en la epoxidación del ácido oleico con H_2O_2 en acetonitrilo (1 mmol ácido oleico, 0.33 mmol H_2O_2 , 2 ml acetonitrilo, 30 mg catalizador, 50°C, 8 h).

La mayor o menor descomposición del H_2O_2 también depende del contenido en Ti del catalizador (Figura 6.1). La selectividad con respecto al H_2O_2 presenta un máximo para un contenido en Ti de aproximadamente un 3% de TiO_2 y que coincide con el máximo de conversión obtenido. A contenidos en Ti mayores la selectividad disminuye debido, probablemente, a que la lenta velocidad de oxidación del sustrato favorece una mayor descomposición del oxidante.

6.1.1.2. Importancia del carácter hidrófilo/hidrófobo de la zeolita Ti-β en la epoxidación de ácidos y ésteres de ácidos grasos

Los ácidos y ésteres de ácidos grasos están constituidos por una larga cadena lineal hidrocarbonada, con carácter apolar, y un extremo constituido por el grupo –COOR, con carácter polar (Figura 6.2). Por ello, las propiedades hidrófilas/hidrófobas del catalizador tendrán, en este caso, mayor importancia que en las reacciones de epoxidación de olefinas o de alcoholes alílicos ya que el doble enlace a epoxidar se encuentra muy alejado del grupo polar de la molécula.

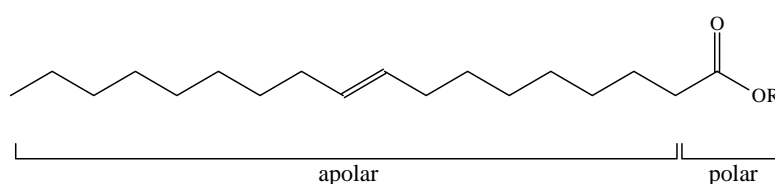


Figura 6.2. Estructura del ácido oleico (R = H) y del oleato de metilo (R = CH₃).

Al comparar dos zeolitas Ti-β sin Al con similar contenido en Ti y con diferente carácter hidrófilo/hidrófobo en la epoxidación del oleato de metilo con H₂O₂ (Figura 6.3) se observa que la muestra más hidrófoba^{†††††} no sólo es más activa sino que también es más selectiva al epóxido que la muestra con carácter hidrófilo^{†††††}, además de descomponer menos H₂O₂. Estos mismos resultados se obtienen al emplear ácido oleico como sustrato (Figura 6.4).

Las diferencias de actividad y selectividad entre ambos catalizadores en la epoxidación de este tipo de compuestos se atribuyen a sus diferentes propiedades de adsorción ya que, en principio, el grupo –COOR (R = H, CH₃) se adsorbería con mayor fuerza en los canales de la zeolita hidrófila que en los de la muestra con carácter hidrófobo. Esto dificultaría la difusión de la molécula a través de los canales del catalizador por lo que la conversión de sustrato sería menor y aumentaría la descomposición de H₂O₂.

^{†††††} MuestraBF11 (síntesis en presencia de fluoruros): 2.86% TiO₂, Si/Al = ∞.

^{†††††} Muestra BS4 (síntesis por siembra): 3.30% TiO₂, Si/Al = ∞.

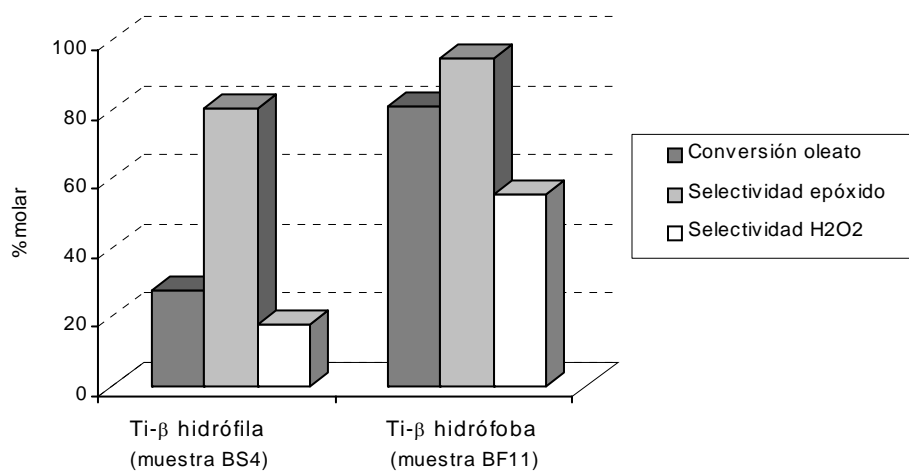


Figura 6.3. Epoxidación de oleato de metilo sobre Ti-β sin Al empleando H₂O₂ como oxidante. Condiciones de reacción: 1 mmol oleato, 2 ml acetonitrilo, 1.3 mmol H₂O₂, 60 mg catalizador, 60°C, 15h.

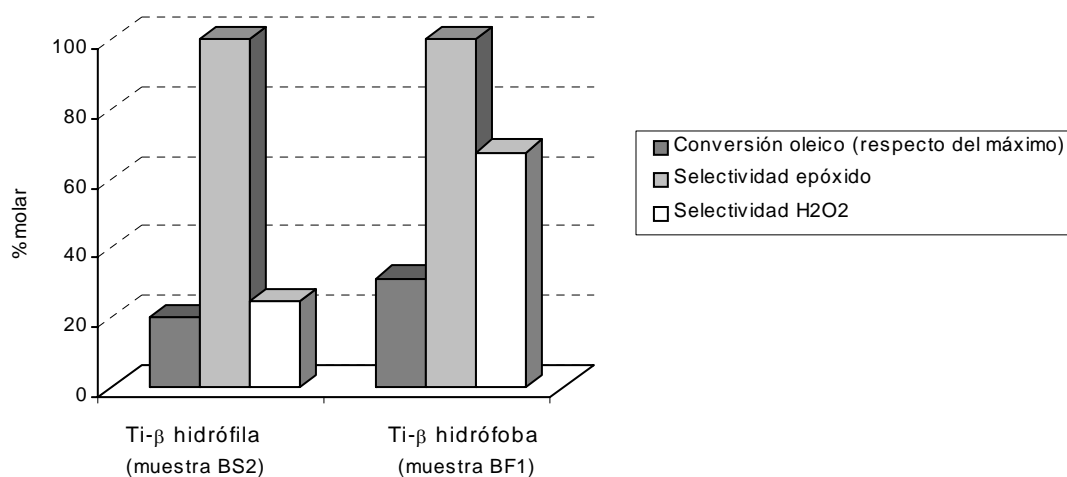


Figura 6.4. Epoxidación de ácido oleico sobre Ti-β sin Al en acetonitrilo empleando H₂O₂ como agente oxidante. Condiciones de reacción: 1 mmol ácido, 2 ml acetonitrilo, 0.25 mmol H₂O₂, 30 mg catalizador, 50°C, 8 h.

6.1.1.3. Estudio de las condiciones de reacción

También se ha estudiado la influencia de las condiciones de reacción (concentración de disolvente, concentración de catalizador, temperatura, tiempo de reacción, ...) en la actividad de la zeolita Ti- β sin Al en este tipo de reacciones. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4. Influencia de las condiciones de reacción durante la epoxidación de oleato de metilo con H_2O_2 sobre la zeolita Ti- β sin Al empleando acetonitrilo como disolvente^a.

$V_{\text{disolvente}}$ (ml)	t (h)	Catalizador (mg)	T (°C)	Conversión oleato (%mol)	Selectividad epóxido (%)	Selectividad H_2O_2 (%)
2.0	8	30	50	30.2	100.0	73.0
1.0	8	30	50	31.9	100.0	56.2
0.5	8	30	50	27.1	100.0	48.0
2.0	22	30	50	44.7	96.7	64.3
2.0	22	60	50	60.1	96.2	55.2
2.0	8	30	70	38.5	100.0	56.4

a. 1 mmol oleato, 1.2 mmol H_2O_2 . Catalizador: muestra BF8 (síntesis en presencia de fluoruros): 2.30% TiO_2 , Si/Al = ∞ .

Como puede observarse, dentro del rango estudiado, al aumentar la concentración de disolvente, mejores resultados se obtienen tanto en lo que respecta a la conversión del sustrato como a la eficacia en la utilización del H_2O_2 a excepción de cuando se emplean 2 ml de disolvente donde sí se observa una mejora en la eficacia del H_2O_2 pero no en la conversión del sustrato. Una mayor cantidad de disolvente en el medio de reacción aumenta la miscibilidad de los reactantes con lo que no existen problemas asociados a la transferencia entre fases favoreciéndose así la reacción de oxidación. De hecho, se comprobó que en la reacción donde se empleó 0.5 ml de disolvente, incluso a la temperatura de reacción, existían dos fases en la mezcla de reacción.

Un incremento tanto en el tiempo de reacción como en la concentración de catalizador da lugar a una aumento en la conversión del sustrato aunque la selectividad a epóxido disminuye ligeramente y se observa una mayor descomposición de H_2O_2 . Así mismo, al aumentar la temperatura de 50 a 70°C se obtiene una mayor conversión de oleato pero la selectividad con respecto al oxidante disminuye debido, probablemente, a una mayor descomposición térmica del H_2O_2 .

6.1.2. Reacciones con TBHP como agente oxidante

Debido a que, como se ha visto en el capítulo anterior, el agua inhibe casi totalmente la actividad del material Ti-MCM-41 como catalizador de oxidación, también se empleó TBHP como agente oxidante en la epoxidación de ácidos y ésteres de ácidos grasos. En este caso, todos los reactivos son miscibles y no se requiere la presencia de un disolvente. Bajo estas condiciones de reacción, la Ti-MCM-41 es un catalizador activo obteniéndose altas conversiones y selectividades tanto a epóxido como con respecto al TBHP (Tabla 6.5).

Tabla 6.5. Epoxidación de oleato de metilo y ácido oleico con Ti-MCM-41 empleando TBHP como agente oxidante.

Muestra	Sustrato	Conversión sustrato (%mol)	Selectividad a epóxido (%mol)	Selectividad TBHP (%)
M4 ^{a,b}	Oleato de metilo	21.5	98.9	87.9
M4 ^{a,c}	Oleato de metilo	77.4	96.2	90.1
M4 ^{a,d}	Oleato de metilo	98.3	96.1	100.0
M5 ^{b,e}	Ácido oleico	54.8	74.1	100.0

a. 0.85% TiO₂.

b. Condiciones de reacción: 1 mmol sustrato, 0.25 mmol TBHP, 30 mg catalizador, 70°C, 8 h.

c. Condiciones de reacción: 1 mmol sustrato, 1.2 mmol TBHP, 30 mg catalizador, 70°C, 23 h.

d. Igual que c a 90°C.

e. 1.0% TiO₂.

Las mayores conversiones se obtienen cuando se emplea un exceso de hidropéroxido de *tert*-butilo, alcanzándose valores próximos al 100% cuando la reacción se lleva a cabo a 90°C (Tabla 6.5). Además, en todos los casos, las selectividades a epóxido y TBHP se mantienen por encima del 95 y 90% respectivamente, excepto en el caso del ácido oleico.

La zeolita Ti-β también es un catalizador activo en la epoxidación de oleato de metilo con TBHP (Tabla 6.5) aunque, como ya se vio en el apartado 4.1.4.2, la velocidad de reacción es menor que con respecto al H₂O₂ debido a mayores restricciones estéricas en el caso del hidropéroxido orgánico. Por otra parte, las diferencias observadas entre zeolitas Ti-β con diferente carácter hidrófilo/hidrófobo en la epoxidación de oleato de metilo con H₂O₂ también se observan cuando se emplea TBHP como agente oxidante. Así, en la Figura 6.5 puede verse que la Ti-β con carácter hidrófobo es más activa y selectiva que la zeolita Ti-β con carácter hidrófilo.

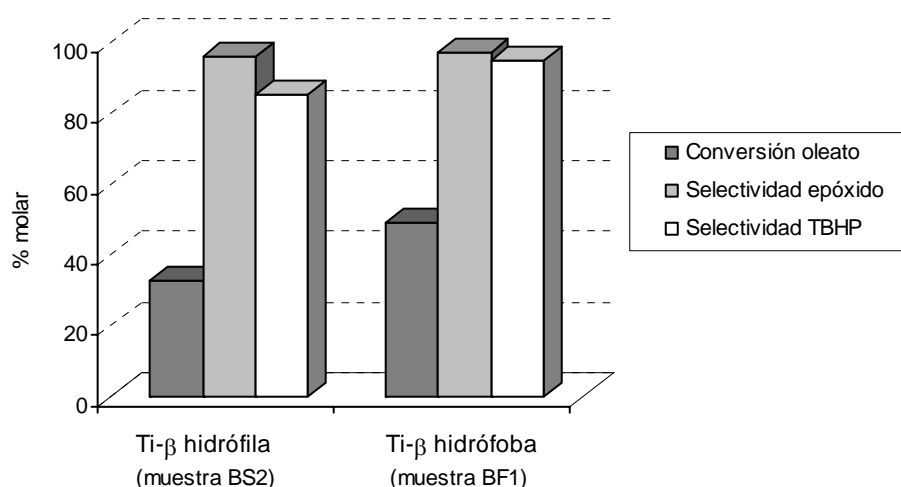


Figura 6.5. Epoxidación de oleato de metilo sobre la zeolita Ti-β sin Al empleando TBHP como agente oxidante. 1 mmol oleato, 1 mmol TBHP, 30 mg catalizador, 70°C, 8h.

6.1.2.1. Influencia del método de síntesis del material Ti-MCM-41

Además del método descrito en la parte experimental de esta memoria (síntesis en medio alcalino), el material Ti-MCM-41 puede obtenerse por otros procedimientos diferentes como son la síntesis en medio ácido o por el procedimiento de anclaje (*grafting*).

El material Ti-MCM-41 preparado en medio fuertemente ácido ($\text{pH} < 2$) presenta una mayor incorporación de especies de Ti tetraédricas en su estructura en comparación con muestras sintetizadas en medio alcalino^{clxxx}. Así que, teniendo en cuenta que el Ti en posiciones de red tetraédricas es el responsable de la actividad catalítica de estos materiales, cabría esperar un incremento en la actividad catalítica de la Ti-MCM-41 obtenida en medio ácido con respecto a la preparada en medio alcalino en reacciones de epoxidación.

En la síntesis hidrotermal del material Ti-MCM-41 (en medio ácido o alcalino), una parte del Ti(IV) se encuentra encapsulado en el interior de las paredes de la estructura mesoporosa de forma que los diferentes reactivos no pueden acceder a ellos^{clxxx}. No obstante, el anclaje de compuestos organometálicos de Ti sobre el material MCM-41 puramente silíceo^{58,213} (Figura 6.6) ha permitido obtener la Ti-MCM-41 donde los centros de Ti(IV) se encuentran sobre la superficie interna del catalizador. Puesto que por este procedimiento todos

los centros de Ti serían accesibles a los reactivos, cabría esperar una mayor actividad catalítica de estos materiales con respecto a los obtenidos por síntesis hidrotérmal.

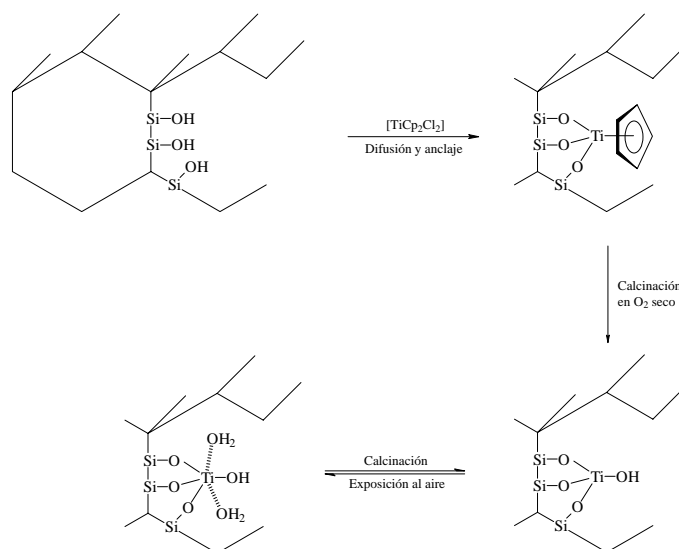


Figura 6.6. Esquema del procedimiento de síntesis de la Ti-MCM-41 por anclaje de titanoceno sobre la estructura del material MCM-41 (refs. 58,213)

En la Tabla 6.6 se muestran los resultados obtenidos en la epoxidación de ácido oleico con TBHP sobre muestras de Ti-MCM-41 preparadas por los diferentes procedimientos de síntesis descritos anteriormente, y con un contenido en Ti similar.

Tabla 6.6. Influencia del método de síntesis de la Ti-MCM-41 en la epoxidación de ácido oleico con TBHP^a.

Muestra	Método de síntesis	%TiO ₂	Conversión oleico (%mol)	Selectividad epóxido (%)	Selectividad TBHP (%)
M6	alcalino	1.4	51.8	83.9	71.9
MA1	ácido	1.3	52.2	88.5	73.0
MG1	anclaje ^b	1.2	36.0	85.8	69.0
MG2	anclaje ^c	1.3	23.1	84.5	43.0

a. Condiciones de reacción: 2 mmol sustrato, 2.4 mmol TBHP, 60 mg catalizador, 70°C, 8 h.

b. Empleando titanoceno.

c. Empleando (EtO)₄Ti.

La muestra obtenida en medio ácido presenta una actividad muy similar a la muestra preparada en medio básico. Sin embargo, en contra de lo esperado, las muestras preparadas por el método de anclaje son menos activas que las muestras obtenidas por síntesis hidrotermal. Es probable que el grupo $-\text{COOH}$ se adsorba sobre los centros de Ti, lo que dificultaría la epoxidación del doble enlace afectando a la actividad del catalizador. En el caso de las muestras preparadas por el método de anclaje, la adsorción del grupo $-\text{COOH}$ se produciría en mayor extensión ya que los centros de Ti son más accesibles que en las muestras obtenidas por síntesis hidrotermal y, por tanto, la velocidad de epoxidación sería menor, tal y como se observa experimentalmente.

6.1.2.2. Influencia del contenido en Ti sobre la actividad del material Ti-MCM-41

Con el objeto de optimizar la composición de la Ti-MCM-41 en este tipo de reacciones se sintetizaron muestras, en medio alcalino, con diferentes contenidos en Ti y se determinó su actividad tanto en la epoxidación del oleato de metilo (Tabla 6.7) como en la del ácido oleico (Tabla 6.8) con TBHP como oxidante.

Tabla 6.7. Influencia del contenido en Ti de la Ti-MCM-41 en la epoxidación del oleato de metilo con TBHP como oxidante^a.

Muestra	%TiO ₂	Conversión sustrato (%mol)	Selectividad epóxido (%)	Selectividad TBHP (%)
M5	0.7	60.2	93.2	83.9
M6	1.4	61.1	95.0	100
M7	2.7	65.4	95.4	100

a. Condiciones de reacción: 2 mmol sustrato, 2.4 mmol TBHP, 60 mg catalizador, 70°C, 8 h.

Tabla 6.8. Influencia del contenido en Ti de la Ti-MCM-41 en la epoxidación del ácido oleico con TBHP como oxidante^a.

Muestra	%TiO ₂	Conversión sustrato (%mol)	Selectividad epóxido (%)	Selectividad TBHP (%)
M5	0.7	50.8	88.8	89.9
M6	1.4	51.8	85.9	71.9
M7	2.7	38.9	85.9	67.6

a. Condiciones de reacción: ver Tabla 6.7.

En el caso del oleato de metilo, tanto la actividad como la selectividad del catalizador aumentan a medida que se incrementa el contenido en Ti del mismo, mientras que en el caso del ácido oleico se observa una disminución de la actividad y selectividad a altos contenidos en Ti. Estas diferencias podrían atribuirse al mayor carácter hidrófilo del grupo $-\text{COOH}$ del ácido frente al grupo $-\text{COOMe}$ del éster, lo que favorecería una mayor adsorción del primero sobre los centros de Ti impidiendo la reacción de epoxidación. A medida que aumenta el contenido en Ti, aumentaría la adsorción disminuyendo la actividad del catalizador.

No obstante, cuando se representa la actividad por átomo de Ti (turnover, TON) frente al contenido en Ti del catalizador (Figura 6.7) se observa, en ambos casos, una fuerte disminución, es decir que o bien los centros de Ti en muestras con bajo contenido en Ti son mucho más activos, o bien el número de centros accesibles es proporcionalmente mayor que en muestras con contenidos en Ti más altos.

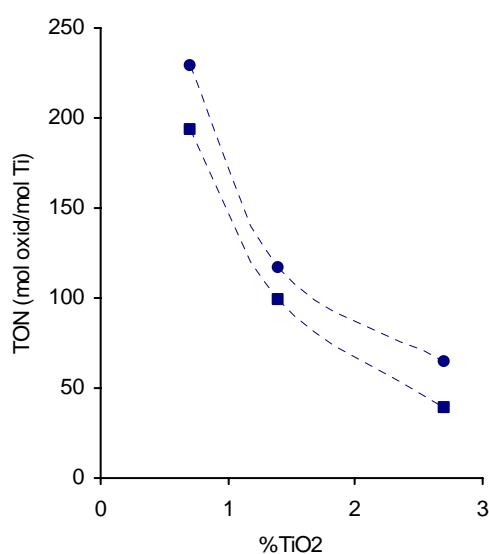


Figura 6.7. Variación de la actividad por Ti (TON) de la Ti-MCM-41 con el contenido en Ti durante la epoxidación del oleato de metilo (○) y del ácido oleico (◻) con TBHP.

Se ha observado que al aumentar el contenido en Ti de la Ti-MCM-41 la banda de absorción en el espectro UV-visible se desplaza hacia longitudes de onda mayores^{clxxx}, indicando la posible formación de especies poliméricas Ti-O-Ti además de las especies tetraédricas aisladas de Ti. Estas especies poliméricas son catalíticamente inactivas y ello también explicaría el comportamiento observado en la Figura 6.7.

6.1.2.3. Influencia del diámetro de poro del material mesoporoso Ti-MCM-41

En reacciones orgánicas en fase líquida, los problemas difusionales son muy comunes y pueden limitar la actividad de los catalizadores incluso en el caso de los materiales mesoporosos como la estructura MCM-41. Este material puede sintetizarse con un diámetro de poro entre 15 y 100 Å⁴⁷ permitiendo estudiar los posibles efectos difusionales de reactivos y productos sobre las propiedades catalíticas de la Ti-MCM-41. Con este fin se sintetizaron muestras de Ti-MCM-41 con una distribución de poros uniforme y un diámetro de poro medio de 70 Å según el procedimiento descrito en la literatura²¹⁴. En la Tabla 6.9 se comparan los resultados obtenidos en la epoxidación del ácido oleico con estas muestras y los obtenidos con muestras con un diámetro de poro típico de aproximadamente 35 Å.

Tabla 6.9. Influencia del diámetro de poro de la Ti-MCM-41 en la epoxidación del ácido oleico con TBHP^a.

Muestra	Preparación	%TiO ₂	Diámetro poro (Å)	Conversión oleico (%mol)	Selectividad epóxido (%)	Selectividad TBHP (%)
M6	alcalino	1.4	37	51.8	83.9	71.9
MQ1	alcalino	1.7	70	45.0	85.9	68.9
M8	anclaje	2.7	37	53.5	82.4	76.7
MQ2	anclaje	2.6	70	53.7	84.3	55.0

a. Condiciones de reacción: 2 mmol sustrato, 2.4 mmol TBHP, 60 mg catalizador, 70°C, 8 h.

Como puede observarse, el aumento en el diámetro de poro de los catalizadores no se traduce en una mejora de la actividad o selectividad de los mismos, independientemente del procedimiento de síntesis, aunque sí aumenta ligeramente la descomposición del oxidante. Esto podría indicar que en muestras de Ti-MCM-41 con un diámetro de poro alrededor de 35 Å no existen serios problemas difusionales que disminuyan la actividad del catalizador cuando se emplean este tipo de sustratos.

En resumen, los sistemas Ti-β/H₂O₂ y Ti-MCM-41/TBHP han demostrado ser sistemas catalíticos efectivos en la preparación de ácidos y ésteres de ácidos grasos epoxidados con altas conversiones y selectividades a epóxido. Estos procesos podrían ser una buena alternativa a los actuales procesos de epoxidación basados en perácidos. Por otra parte, el sistema Ti-β(con Al)/H₂O₂ es efectivo para la síntesis directa de derivados hidroxilados a

partir de ácidos grasos insaturados cuando el tamaño de la molécula que se adiciona al epóxido no es demasiado grande.

6.2. EPOXIDACIÓN DE TERPENOS

Los terpenos constituyen una serie muy numerosa y variada de productos orgánicos naturales. Son los principales constituyentes de los aceites esenciales de las plantas (esencia de naranja, menta, lavanda, rosa, laurel, etc.) aunque también se encuentran en especies animales donde, a veces, desempeñan un papel fisiológico importante (vitamina A, hormona juvenil de los insectos, etc.)²¹⁵. Estructuralmente están constituidos por la unión de dos o más unidades de isopreno y se clasifican en base al número de unidades de isopreno que se unen (Tabla 6.10). Las moléculas de los terpenos pueden contener dobles enlaces, grupos hidroxilo, grupos carbonilo u otros grupos funcionales. Una estructura del tipo terpeno que contenga otros elementos aparte de C y H se llama terpenoide.

Tabla 6.10. Clasificación de los terpenos.

Nombre	Nº de isoprenos	Nº de carbonos
Monoterpenos	2	10
Sesquiterpenos	3	15
Diterpenos	4	20
Triterpenos	6	30
Tetraterpenos	8	40
Politerpenos	x	5x

La funcionalización de los monoterpenos tiene un gran atractivo industrial ya que gran parte de sus derivados oxigenados tienen una amplia aplicación en la fabricación de perfumes, cosméticos, productos farmacéuticos, aromatizantes, potenciadores del sabor, etc²¹⁶, además de constituir importantes intermedios en el campo de la síntesis orgánica²¹⁷. Además son productos naturales relativamente baratos ya que se obtienen como productos secundarios en numerosos procesos industriales: el α - y el β -pineno, principales constituyentes del aguarrás (esencia de trementina) se obtienen actualmente como productos secundarios en las fábricas de pulpa de madera²¹⁵, y el (+)-limoneno se obtiene como producto secundario en la preparación industrial de zumo de naranja²¹⁸.

Los pinenos son, con diferencia, los monoterpenos más ampliamente utilizados en la industria. A partir del α -pineno pueden sintetizarse gran parte de los monoterpenos conocidos (Figura 6.8) como el terpineol, alcanfor, borneol y otros compuestos comúnmente empleados en la industria de la perfumería. Así mismo, los isómeros de los epóxidos de monoterpenos también tienen aplicación en las industrias antes mencionadas. A partir del epóxido del α -pineno se obtienen productos tales como el aldehído camfolénico, *trans*-carveol, *trans*-sobrerol, isopinocanfona, *p*-cimeno, verbenona, etc.^{219,220,221}. Entre ellos, el de mayor interés es el aldehído canfolénico, un importante intermedio en la síntesis del santalol, un componente esencial en numerosas fragancias (madera de sándalo)^{221,222}.

En general, la epoxidación selectiva de monoterpenos con perácidos es difícil de llevar a cabo ya que se obtienen mono- y diepóxidos además de los correspondientes productos derivados de la ruptura de los anillos. Así, la epoxidación de sustratos sensibles a la presencia de ácidos debe llevarse a cabo en disoluciones tamponadas²²³.

Recientemente, se ha descrito el uso de reactivos tales como dioxiranos²²⁴ y $\text{HO}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ²²⁵ para la epoxidación selectiva de monoterpenos, así como el de otros sistemas catalíticos compuestos por complejos de Mo, V, y Mn y un agente oxidante como hidroperóxidos orgánicos²²⁶ o iodosobenceno^{227,228,229}. Otros sistemas catalíticos empleados en la epoxidación de monoterpenos son los complejos metálicos de acetilacetato, $[\text{M}^n(\text{acac})_n]$, en presencia de un aldehído y O_2 ²³⁰ y peroxotungstosfosfatos (PWPC) en presencia de H_2O_2 ²³¹. Aunque en algunos casos se obtienen buenos resultados, tanto en lo que se refiere a conversión como a enantioselectividad, todos los sistemas catalíticos anteriores son homogéneos y, por tanto, su aplicación industrial presenta los inconvenientes típicos de este tipo de catálisis (separación de productos, recuperación del catalizador, ...). Sin embargo, aunque sí hay estudios sobre la isomerización de epóxidos de terpenos con sólidos ácidos^{219,220,221} apenas se encuentran ejemplos de catálisis heterogénea en reacciones de epoxidación de terpenos. Únicamente en trabajos muy recientes se hace referencia a la epoxidación de terpenos, principalmente limoneno, sobre catalizadores heterogéneos como titanio soportado sobre sílice^{232,233} empleando un hidroperóxido orgánico como agente oxidante.

La zeolita Ti- β y el material mesoporoso Ti-MCM-41, tal y como se ha visto en capítulos anteriores, han demostrado ser buenos catalizadores en la epoxidación de olefinas empleando peróxidos como dadores de oxígeno. Por otra parte, el diámetro de poro de estos

catalizadores permite la difusión de moléculas voluminosas como puedan ser los terpenos y sus productos oxidados. Por tanto, dado el interés industrial de los epóxidos de terpenos y sus derivados, se pensó que tanto la zeolita Ti- β como el material Ti-MCM-41 podrían ser catalizadores eficaces en la oxidación de este tipo de compuestos.

Las reacciones de epoxidación de terpenos con Ti- β y Ti-MCM-41 se llevaron a cabo empleando H_2O_2 como agente oxidante y acetonitrilo ya que, según se ha visto en los apartados 4.1.4.3.2 y 5.1, la selectividad a epóxido en este disolvente para ambos catalizadores es próxima al 100%. Como sustratos se emplearon distintos terpenos cíclicos: norborneno, limoneno y terpinoleno.

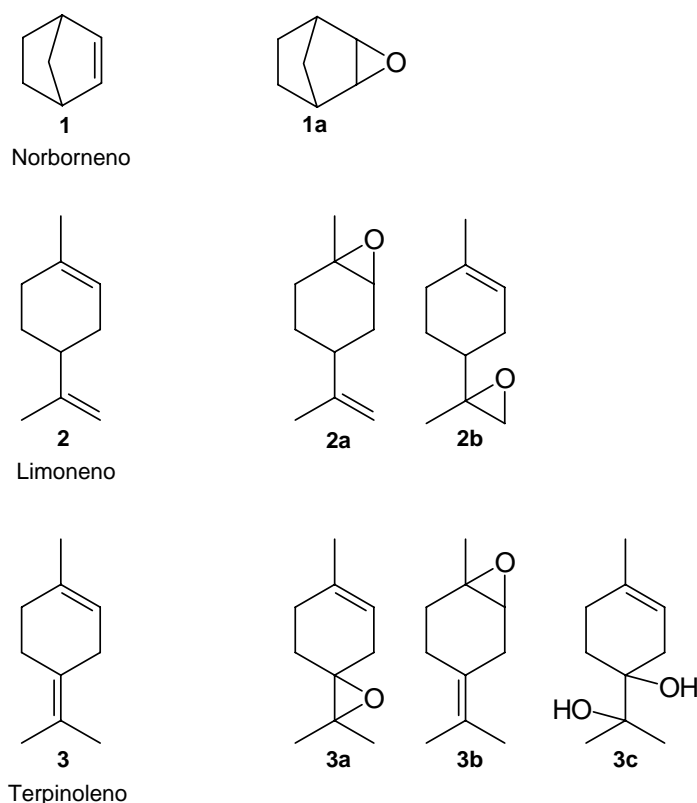


Figura 6.10. Productos identificados en la epoxidación de diferentes monoterpenos cíclicos en acetonitrilo sobre Ti- β y Ti-MCM-41 empleando H_2O_2 como agente oxidante.

Como catalizadores se usaron una zeolita Ti- β sin Al sintetizada en presencia de fluoruros (muestra BF8, 2.12 % TiO_2 , $\text{Si}/\text{Al} = \infty$) y una muestra de Ti-MCM-41 (muestra M9) con un contenido en Ti del 1.5% (expresado como TiO_2) sintetizada en medio alcalino.

Los productos obtenidos en la epoxidación de los diferentes sustratos que han podido ser identificados se detallan en la Figura 6.10. Los resultados obtenidos empleando Ti- β como catalizador se recogen en la Tabla 6.11 mientras que los obtenidos con la Ti-MCM-41 se resumen en la Tabla 6.12.

Tabla 6.11. Epoxidación de terpenos con H₂O₂ sobre Ti- β sin Al y acetonitrilo como disolvente.

Sustrato	Conversión sustrato (% mol)	Selectividad productos (%)					Selectividad H ₂ O ₂ (%)	
		a	b	c	d	e		otros
1 ^a	98.7 ^b	98.1	-	-	-	-	1.9	100.0
2 ^a	42.5 ^b	69.9	9.1	-	-	-	21.0	47.5
3 ^c	26.0	57.3	15.1	-	-	-	27.6	68.6

a. 16.5 mmol sustrato, 11.8 g acetonitrilo, 4.3 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 70°C, 5h. (norborneno: 2h).

b. % de la conversión máxima de sustrato.

c. 16.5 mmol sustrato, 11.8 g acetonitrilo, 19.2 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 70 °C, 8 h.

Tabla 6.12. Epoxidación de terpenos con H₂O₂ sobre Ti-MCM-41 y acetonitrilo como disolvente.

Sustrato	Conversión sustrato (% mol)	Selectividad productos (%)					Selectividad H ₂ O ₂ (%)	
		a	b	c	d	e		otros
1 ^a	73.5 ^b	88.4	-	-	-	-	15.6	78.1
3 ^c	12.3	54.5	10.2	-	-	-	35.3	32.6

a. 16.5 mmol sustrato, 11.8 g acetonitrilo, 4.3 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 70°C, 5h.

b. % de la conversión máxima de sustrato.

c. 16.5 mmol sustrato, 11.8 g acetonitrilo, 19.2 mmol H₂O₂, 100 mg catalizador, 70 °C, 8 h.

Como puede observarse, tanto la Ti- β como la Ti-MCM-41 son catalizadores efectivos en la epoxidación de monoterpenos con H₂O₂, aunque la actividad de los mismos depende de la estructura propia de cada sustrato, En general, las mayores conversiones se obtienen con norborneno. Además, el producto mayoritario que se obtiene con estos sustratos es el epóxido de mayor interés industrial (productos **1a**, **2a** y **3a**, respectivamente).

En la molécula de limoneno existen dos dobles enlaces susceptibles de ser epoxidados: uno situado en el ciclo y otro situado en la cadena alquílica lateral. Ambos dobles enlaces poseen diferente grado de sustitución y, por tanto, su reactividad frente a la reacción de oxidación será diferente. Según el mecanismo propuesto, la epoxidación de olefinas sobre zeolitas con Ti transcurre a través de un ataque electrófilo por lo que cuanto mayor sea la densidad electrónica del doble enlace, mayor será la reactividad del mismo. En la oxidación

del limoneno, el epóxido **2a** se obtiene de forma preferente frente al epóxido **2b** tal y como era de esperar en función de la mayor reactividad del doble enlace situado en el ciclo. Algo similar sucede en la oxidación del terpinoleno donde el producto mayoritario (epóxido **3a**) es el correspondiente a la oxidación del doble enlace más sustituido y, por tanto, más reactivo.

Al igual que se observó durante la epoxidación de olefinas con H_2O_2 , la actividad de la zeolita Ti- β con sustratos que pueden difundir fácilmente a través de sus canales como el norborneno o el terpinoleno (Tabla 6.11) es muy superior a la del material Ti-MCM-41 (Tabla 6.12).

7. CONCLUSIONES

1. La zeolita Ti- β es un catalizador activo en la oxidación de diferentes sustratos orgánicos empleando peróxidos como dadores de oxígeno. El mayor diámetro de poro de la zeolita Ti- β en comparación con el de la TS-1 no sólo permite oxidar sustratos de mayor tamaño sino que permite el uso de oxidantes de mayor volumen como son los hidroperóxidos orgánicos, además de H₂O₂.
2. La actividad de la zeolita Ti- β como catalizador de oxidación depende del carácter hidrófilo/hidrófobo de la misma. Así, para contenidos en Ti superiores a un 2-3% en TiO₂, la actividad de la Ti- β con carácter hidrófilo en acetonitrilo es mayor que la de la Ti- β con carácter hidrófobo en la oxidación de olefinas y alcoholes con H₂O₂ mientras que en la oxidación de alcanos, es muy similar.
3. La actividad por centro de Ti en la zeolita Ti- β aumenta al disminuir el contenido en Al de la misma. La introducción de Al en la estructura de la Ti- β modifica las propiedades de adsorción de la zeolita a la vez que provoca una disminución en la electronegatividad media de la red. La combinación de estos efectos puede ser la causa de la disminución de actividad de la Ti- β con el contenido en Al.
4. A bajos contenidos en Ti, la actividad por centro de Ti de la zeolita Ti- β aumenta hasta alcanzar un valor a partir del cual permanece constante. Posiblemente, este aumento de actividad se deba a que la incorporación de Ti durante la síntesis del material no se produce de forma aleatoria sino que a medida que se incorpora más Ti, éste ocupa posiciones más activas. Este efecto se ha observado tanto en la epoxidación de olefinas como en la oxidación de alcoholes y alcanos. A altos contenidos en Ti, la actividad por centro disminuye como consecuencia de la formación de anatasa en la zeolita Ti- β .

5. En el caso particular de la epoxidación de olefinas, la acidez asociada a los átomos de Al incorporados en la estructura de la zeolita Ti- β favorece la reacción de apertura del epóxido por adición de una molécula prótica (agua o un alcohol). En ausencia de Al, la apertura del epóxido se atribuye a la acidez de los centros de Ti presentes en las Ti-zeolitas. En presencia de H₂O₂, la acidez Brönsted asociada a las especies cíclicas formadas por la interacción de una molécula del peróxido y una molécula del tipo ROH con los centros de Ti (especies VI) es la responsable de esta reacción secundaria mientras que, en ausencia de H₂O₂, son los propios átomos de Ti que actúan como ácidos Lewis.

6. Los resultados obtenidos durante la epoxidación de olefinas de diferente estructura con H₂O₂ y TBHP sobre la zeolita Ti- β parecen confirmar que la reacción transcurre a través de un ataque electrófilo de la especie activa sobre el doble enlace de la olefina.

7. En la epoxidación de olefinas con H₂O₂, la actividad de la zeolita Ti- β aumenta con la polaridad (constante dieléctrica) del disolvente empleado, ya que un aumento en la polaridad del disolvente implica una mayor concentración de reactivos alrededor de los centros activos del catalizador. Así, en disolventes próticos la actividad disminuye en el orden: MeOH > EtOH > *t*-BuOH, mientras que en disolventes apróticos el orden encontrado es: CH₃CN > acetona > MEK > THF. En disolventes próticos, además, hay que tener en cuenta que el carácter electrófilo de la especie activa disminuye al aumentar el número de carbonos del alcohol empleado.

8. En general, la actividad de la zeolita Ti- β en reacciones de oxidación con H₂O₂ es mayor cuando se emplea acetonitrilo como disolvente. Ello puede ser debido a que el carácter electrófilo de la especie XI es mayor que el de la especie VI ya que la molécula de agua es menos electrodonante que las moléculas de metanol.

9. Las diferencias de actividad entre las zeolitas Ti- β y TS-1 no pueden atribuirse a la presencia de átomos de Al o a un mayor carácter hidrófilo de la primera ya que todas las muestras de Ti- β , independientemente de su composición química y su carácter hidrófilo, son más activas en acetonitrilo que en metanol. Las diferencias, por tanto, deben estar

relacionadas con propiedades intrínsecas de Ti que vienen determinadas por la estructura de cada zeolita.

10. La epoxidación de olefinas con H_2O_2 sobre Ti- β es una reacción de 1^{er} orden con respecto de la concentración de catalizador. El orden de reacción con respecto de las concentraciones iniciales de olefina, H_2O_2 y H_2O varía entre 0 y 1 dependiendo de los valores de las constantes de adsorción así como de las condiciones de reacción.

11. En la oxidación de alcoholes con H_2O_2 , la actividad catalítica de la zeolita Ti- β presenta un máximo para una relación Si/Al = 700. Las diferencias en la polaridad de los diferentes reactivos (alcohol, H_2O_2 y H_2O) da lugar a que exista un grado de hidrofilia del catalizador óptimo en el que la actividad es máxima.

12. Los resultados obtenidos durante la oxidación de diferentes alcoholes con H_2O_2 coinciden con los que cabría esperar en base al intermedio propuesto por Maspero y col. en el que el sustrato alcohólico se coordina directamente al centro de Ti.

13. En la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 , la actividad catalítica de la Ti- β disminuye al aumentar la polaridad del disolvente prótico empleado. Durante la reacción, el sustrato y el disolvente compiten por adsorberse sobre los centros de Ti de forma que cuanto mayor sea la polaridad del disolvente, más fácilmente se coordinará al Ti impidiendo la oxidación del sustrato. En disolventes apróticos, por el contrario, la actividad de la Ti- β aumenta con la polaridad, siendo máxima la actividad cuando se emplea acetonitrilo como disolvente

14. La presencia de agua en el medio de reacción disminuye la actividad de la zeolita Ti- β en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 en acetonitrilo debido a la competencia que se establece entre las moléculas de agua y de sustrato por adsorberse sobre los átomos de Ti. Este efecto es más notable cuanto mayor es el carácter hidrófilo del catalizador.

15. La energía de activación aparente de la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 en acetonitrilo sobre Ti- β es de 70.2 kJ/mol, valor muy próximo al obtenido por van der Pol y

col. con la zeolita TS-1 (71 kJ/mol). Esta similitud sugiere que la oxidación de alcoholes en ambos catalizadores transcurre a través de intermedios de reacción muy similares.

16. Los resultados obtenidos durante la oxidación de diferentes alcoholes alílicos (en particular, la oxidación del geraniol) con H_2O_2 sobre la zeolita Ti- β sugieren que la reacción transcurre a través de la formación de un intermedio en el que el grupo hidroxilo del sustrato se coordina directamente al átomo de Ti.

17. El material mesoporoso Ti-MCM-41 es un catalizador activo en la oxidación de sustrato orgánicos empleando peróxidos como agentes oxidantes. La alta concentración de grupos SiOH que posee este material le confiere un fuerte carácter hidrófilo que favorece una elevada descomposición del H_2O_2 , siendo ésta la principal causa de la baja actividad que presenta la Ti-MCM-41 en reacciones de oxidación con H_2O_2 . Sin embargo, cuando se emplea TBHP como agente oxidante, tanto la actividad como la selectividad de la Ti-MCM-41 en reacciones de epoxidación son muy elevadas, siendo incluso superiores a las obtenidas con la zeolita Ti- β en las mismas condiciones de reacción.

18. Los sistemas Ti- β / H_2O_2 y Ti-MCM-41/TBHP son sistemas catalíticos efectivos en la preparación de ácidos y ésteres de ácidos grasos epoxidados con altas conversiones y selectividades a epóxido. Además, el sistema bifuncional Ti- β (con Al)/ H_2O_2 es efectivo en la síntesis directa de derivados hidroxilados de ácidos grasos insaturados cuando el tamaño de la molécula que se adiciona al epóxido no es demasiado grande.

19. Tanto la zeolita Ti- β como el material mesoporoso Ti-MCM-41 son catalizadores activos en la epoxidación de monoterpenos cíclicos con H_2O_2 . En general, las conversiones son altas y el producto mayoritario obtenido a partir de los diferentes sustratos empleados es el epóxido de mayor interés desde el punto de vista industrial. Sin embargo, las selectividades con respecto al H_2O_2 obtenidas con la Ti-MCM-41 son más bajas que con la Ti- β .

Apéndice

REACTIVOS ORGÁNICOS EMPLEADOS

1. Alcanos

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
ciclohexano	C ₆ H ₁₂	Probus	99.5	84.16
<i>n</i> -hexano	C ₆ H ₁₄	Probus	97	86.18
3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	Fluka	99.5	86.18
metilciclohexano	C ₇ H ₁₄	Fluka	98	98.19

2. Alquenos

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
ciclohexeno	C ₆ H ₁₀	Fluka	>99.5	82.15
1-hexeno	C ₆ H ₁₂	Fluka	98	84.16
2-hexeno	C ₆ H ₁₂	Aldrich	99+	84.16
3-hexeno	C ₆ H ₁₂	Aldrich	99+	84.16
4-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂	Aldrich	98	84.16
2-metil-2-penteno	C ₆ H ₁₂	Aldrich	98	84.16
1-metil-1-ciclohexeno	C ₇ H ₁₂	Aldrich	97	96.17
1-octeno	C ₈ H ₁₆	Aldrich	98	112.22
estireno	C ₈ H ₈	Aldrich	99	104.15
α-metil estireno	C ₉ H ₁₀	Aldrich	99	118.18
1-deceno	C ₁₀ H ₂₀	Aldrich	94	140.27
ciclododeceno	C ₁₂ H ₂₂	Fluka	90-95	166.31
1-dodeceno	C ₁₂ H ₂₄	Aldrich	96	168.33
<i>trans</i> -estilbeno	C ₁₄ H ₁₂	Aldrich	96	180.25

3. Óxidos de alquenos

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
óxido de ciclohexeno	C ₆ H ₁₀ O	Aldrich	98	98.15
óxido de 1-hexeno	C ₆ H ₁₂ O	Aldrich	97	100.16
óxido de limoneno	C ₁₀ H ₁₆ O	Aldrich	97	152.24
óxido de ciclododeceno	C ₁₂ H ₂₂ O	Fluka	95	182.31

4. Alcoholes

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
1-butanol	C ₄ H ₁₀ O	Probus	99.5	74.12
ciclohexanol	C ₆ H ₁₂ O	Fluka	>99	100.10
3-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	Fluka	95	102.18
2-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	Merck	>98	102.18
1-hexanol	C ₆ H ₁₄ O	Aldrich	98	102.18
<i>trans</i> -2-metilciclohexanol	C ₇ H ₁₄ O	Aldrich	99	114.19
<i>cis</i> -2-metilciclohexanol	C ₇ H ₁₄ O	Aldrich	98	114.19
4-metilciclohexanol	C ₇ H ₁₄ O	Aldrich	99+	114.19
5-metil-2-hexanol	C ₇ H ₁₆ O	Aldrich	98	116.20
2-metil-3-hexanol	C ₇ H ₁₆ O	Aldrich	98	116.20
2,4-dimetil-3-pentanol	C ₇ H ₁₆ O	Aldrich	99	116.20
2,6-dimetilciclohexanol	C ₈ H ₁₄ O	Aldrich	>98	128.22
3-octanol	C ₈ H ₁₈ O	Fluka	99	130.23
1-octanol	C ₈ H ₁₈ O	Aldrich	99	130.23
1-decanol	C ₁₀ H ₂₂ O	Aldrich	99	158.29
ciclododecanol	C ₁₂ H ₂₄ O	Aldrich	99	184.32

5. Alcoholes alílicos

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
2-ciclohexen-1-ol	C ₆ H ₁₀ O	Aldrich	95	98.15
<i>trans</i> 2-hexen-1-ol	C ₆ H ₁₂ O	Aldrich	96	100.16
1-octen-3-ol	C ₈ H ₁₄ O	Aldrich	98	128.22

6. Dioles

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
1,2-ciclohexanoldiol	C ₆ H ₁₂ O ₂	Aldrich	98	116.16
1,2-hexanodiol	C ₆ H ₁₄ O ₂	Fluka	>97	118.18
1,2-octanodiol	C ₈ H ₁₈ O ₂	Aldrich	98+	146.23

7. Terpenos

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
norborneno	C ₇ H ₁₀	Aldrich	96	94.16
limoneno	C ₁₀ H ₁₆	Aldrich	97	136.24
terpinoleno	C ₁₀ H ₁₆	Acedesa	99	136.24
geraniol	C ₁₀ H ₁₈ O	Fluka	<99.5	154.25

8. Ácidos y ésteres de ácidos grasos

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	Aldrich	99+	282.47
oleato de metilo	$C_{19}H_{36}O_2$	Aldrich	99	296.50

9. Disolventes

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
metanol	CH_4O	Merck	99.8	32.04
acetonitrilo	C_2H_3N	Scharlau	99.5	41.05
etanol	C_2H_6O	Merck	99.8	46.07
acetona	C_3H_6O	Merck	99.5	58.08
<i>iso</i> -propanol	C_3H_8O	Scharlau	99	60.10
<i>terc</i> -butanol	$C_4H_{10}O$	Scharlau	99.5	74.12
metil etil cetona	C_4H_8O	Probus	99.5	72.11
tetrahidrofurano	C_4H_8O	Aldrich	99+	72.11

10. Otros reactivos

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza (%)	Peso molecular
<i>terc</i> -butil hidroperóxido	$C_4H_{10}O_2$	Fluka	80	90.12
ácido acético glacial	$C_2H_4O_2$	Scharlau	99.5	60.05
almidón soluble	-	Panreac	-	-
<i>N</i> -metil- <i>N</i> -(trimetilsilil)-trifluoroacetamida	$C_6H_{12}F_3NOSi$	Aldrich	97	199.25

Índice de tablas

Tabla 1.1. Productos obtenidos por oxidación catalítica.....	1
Tabla 1.2. El factor E en las diversas industrias químicas.....	2
Tabla 1.3. Tipos de oxidantes.....	6
Tabla 1.4. Caracterización de los tamices moleculares con Ti incorporado.....	14
Tabla 3.1. Frecuencias de vibración (cm^{-1}) de la piridina líquida (Py) y coordinada a los centros Brönsted (HPy^+) y Lewis (Py:L).....	33
Tabla 3.2. Condiciones típicas de reacción utilizadas para la oxidación de los diferentes sustratos.....	39
Tabla 3.3. Programas de temperaturas empleados para los diferentes sustratos.....	41
Tabla 4.1. Composición química de las zeolitas empleadas.....	48
Tabla 4.2. Epoxidación de diferentes olefinas con H_2O_2 sobre las zeolitas TS-1 y Ti- β	48
Tabla 4.3. Influencia del método de síntesis en la actividad y selectividad de la zeolita Ti- β durante la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 y metanol como disolvente ^a	55
Tabla 4.4. Método de síntesis y composición de las Ti-zeolitas sin Al empleadas en el estudio de la naturaleza de las especies ácidas responsables de la apertura del epóxido.....	61
Tabla 4.5. Composición química de las muestras empleadas en el estudio de la influencia del contenido en Al sobre la actividad catalítica de la Ti- β^a	67
Tabla 4.6. Epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 sobre Ti- β : influencia del contenido en Al.....	71
Tabla 4.7. Influencia del contenido en Ti en la actividad catalítica de la zeolita TS-1 en la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 en presencia de metanol como disolvente.....	73
Tabla 4.8. Velocidad inicial de reacción para la epoxidación de diferentes olefinas con H_2O_2 sobre TS-1 y Ti- β	81

Tabla 4.9. Oxidación de diferentes olefinas sobre Ti- β con H ₂ O ₂ en metanol.	85
Tabla 4.10. Oxidación de 1-hexeno con TBHP sobre TS-1 y Ti- β ^a	86
Tabla 4.11. Oxidación de olefinas con TBHP sobre Ti- β y acetonitrilo como disolvente ^a	87
Tabla 4.12. Propiedades físicas de los diferentes disolventes empleados'	89
Tabla 4.13. Composición química de los catalizadores empleados en el estudio sobre la influencia de los disolventes en la epoxidación de 1-hexeno sobre Ti-zeolitas empleando H ₂ O ₂ como agente oxidante.	89
Tabla 4.14. Selectividad respecto a H ₂ O ₂ de los diferentes catalizadores en la epoxidación de 1-hexeno ^a	92
Tabla 4.15. Selectividad respecto a H ₂ O ₂ de los diferentes catalizadores durante la epoxidación de 1-hexeno en disolventes apróticos ^a	95
Tabla 4.16. Actividad de las diferentes zeolitas con Ti obtenida durante la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ en metanol y acetonitrilo ^a	96
Tabla 4.17. Constantes cinéticas de 1 ^{er} orden calculadas a diferentes temperaturas.	104
Tabla 4.18. Oxidación de ciclohexanol con H ₂ O ₂ sobre zeolitas con Ti en <i>tert</i> -butanol ^{a,b}	107
Tabla 4.19. Influencia del contenido en Al en la selectividad de la Ti- β durante la oxidación de ciclohexanol con H ₂ O ₂ en acetonitrilo ^a	109
Tabla 4.20. Selectividad con respecto al oxidante de la zeolita Ti- β sin Al en la oxidación de ciclohexanol con H ₂ O ₂ en acetonitrilo ^a	110
Tabla 4.21. Composición química de los catalizadores empleados en el estudio sobre la influencia del disolvente en la oxidación de ciclohexanol con H ₂ O ₂ sobre Ti- β	117
Tabla 4.22. Selectividad con respecto a H ₂ O ₂ obtenida con los diferentes catalizadores durante la oxidación de ciclohexanol en disolventes próticos ^a	119
Tabla 4.23. Selectividad con respecto a H ₂ O ₂ obtenida con los diferentes catalizadores durante la oxidación de ciclohexanol en disolvente apróticos ^a	120
Tabla 4.24. Constante cinética de 1 ^{er} orden para la oxidación de ciclohexanol calculada a partir de las curvas de conversión de la Figura 4.60.	128
Tabla 4.25. Oxidación de alcoholes alílicos con H ₂ O ₂ sobre Ti- β ^a en acetonitrilo ^b	130

Tabla 4.26. Velocidades relativas de oxidación de olefinas y alcoholes sobre Ti- β con H ₂ O ₂ en acetonitrilo.....	131
Tabla 4.27. Influencia del carácter hidrófilo/hidrófobo del catalizador en la oxidación de geraniol con H ₂ O ₂ sobre Ti- β ^a	131
Tabla 4.28. Oxidación selectiva de diferentes alcanos con H ₂ O ₂ sobre Ti- β y TS-1 ^a	134
Tabla 4.29. Distribución de productos obtenida durante la oxidación de alcanos con H ₂ O ₂ sobre Ti- β ^{a,b}	135
Tabla 4.30. Influencia del carácter hidrófilo/hidrófobo en la actividad por Ti (TON) de la zeolita Ti- β sin Al durante la oxidación de ciclohexano con H ₂ O ₂	138
Tabla 4.31. Selectividad a H ₂ O ₂ en la oxidación de ciclohexano: influencia del carácter hidrófilo/hidrófobo de la zeolita Ti- β sin Al.....	139
Tabla 4.32. Oxidación de ciclohexano con H ₂ O ₂ sobre la zeolita Ti- β sin Al ^a : influencia del contenido en Ti del catalizador.....	141
Tabla 4.33. Composición química de los catalizadores empleados en el estudio sobre la influencia del disolvente en la oxidación de ciclohexano con H ₂ O ₂ sobre Ti- β	142
Tabla 4.34. Selectividad de la zeolita Ti- β durante la oxidación de ciclohexano con H ₂ O ₂ en presencia de disolventes próticos ^a	143
Tabla 4.35. Selectividad de las diferentes zeolitas Ti- β empleadas durante la oxidación de ciclohexano con H ₂ O ₂ en disolvente apróticos ^a	145
Tabla 5.1. Composición química de los diferentes catalizadores empleados.....	148
Tabla 5.2. Velocidad inicial de reacción para la epoxidación de diferentes olefinas con H ₂ O ₂ sobre Ti- β y Ti-MCM-41 ^a	149
Tabla 5.3. Selectividad de la Ti-MCM-41 en la epoxidación de diferentes olefinas con H ₂ O ₂ ^a	150
Tabla 5.4. Actividad y selectividad del material Ti-MCM-41 y la zeolita Ti- β sin Al en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ ^a	150
Tabla 5.5. Distribución de productos obtenida en la epoxidación de ciclohexeno con THBP sobre los catalizadores Ti-MCM-41 y Ti- β ^a	153
Tabla 6.1. Epoxidación de oleato de metilo con H ₂ O ₂ sobre Ti- β y Ti-MCM-41.....	159
Tabla 6.2. Influencia del contenido en Al de la zeolita Ti- β en la epoxidación de oleato de metilo con H ₂ O ₂ en metanol.	160

Tabla 6.3. Oxidación de oleato de metilo con Ti- β en diferentes disolventes próticos.....	160
Tabla 6.4. Influencia de las condiciones de reacción durante la epoxidación de oleato de metilo con H ₂ O ₂ sobre la zeolita Ti- β sin Al empleando acetonitrilo como disolvente ^a	164
Tabla 6.5. Epoxidación de oleato de metilo y ácido oleico con Ti-MCM-41 empleando TBHP como agente oxidante.....	165
Tabla 6.6. Influencia del método de síntesis de la Ti-MCM-41 en la epoxidación de ácido oleico con TBHP ^a	167
Tabla 6.7. Influencia del contenido en Ti de la Ti-MCM-41 en la epoxidación del oleato de metilo con TBHP como oxidante ^a	168
Tabla 6.8. Influencia del contenido en Ti de la Ti-MCM-41 en la epoxidación del ácido oleico con TBHP como oxidante ^a	168
Tabla 6.9. Influencia del diámetro de poro de la Ti-MCM-41 en la epoxidación del ácido oleico con TBHP ^a	170
Tabla 6.10. Clasificación de los terpenos.....	172
Tabla 6.11. Epoxidación de terpenos con H ₂ O ₂ sobre Ti- β sin Al y acetonitrilo como disolvente.....	176
Tabla 6.12. Epoxidación de terpenos con H ₂ O ₂ sobre Ti-MCM-41 y acetonitrilo como disolvente.....	176

Índice de figuras

Figura 1.1. Proceso de obtención de la vitamina K ₃	2
Figura 1.2. Oligomerización de especies metálicas en disolución	7
Figura 1.3. Tamices moleculares con propiedades redox.....	8
Figura 1.4 . Representación esquemática de la estructura MFI. a. Proyección sobre el plano [010] y b. sobre el plano [100].....	9
Figura 1.5. Reacciones de oxidación catalizadas por la Ti-Silicalita-1.....	10
Figura 1.6. Representación de la estructura de la zeolita β y sección transversal de los canales de mayor diámetro: proyecciones sobre el plano [001] (a y c) y el plano [010] (b y d).....	11
Figura 1.7. Mecanismo de formación del material MCM-41.....	13
Figura 1.8. Estructuras propuestas para el Ti incorporado en red.	15
Figura 1.9. Representación esquemática del tipo de enlace entre unidades TO ₄ compartiendo esquinas (a) o unido a dos unidades SiO ₄ y el nuevo tipo de enlace propuesto por Trong On y col. compartiendo aristas (c) y (d).	16
Figura 1.10. Estructura MFI donde un grupo [TiO ₄] sustituye a una unidad [SiO ₄]. Representación esquemática de la hidrólisis del enlace Si-O-Ti por adición de una y dos moléculas de agua (los círculos negros representan al Ti(IV) y a los grupo hidroxilo).	18
Figura 1.11. Aumento del estado de coordinación del Ti por la adición de ligandos próticos.	18
Figura 1.12. Estructura de los complejos de Ti en disolución con H ₂ O ₂ (I) y con hidroperóxidos orgánicos (II y III). S = molécula neutra de disolvente.....	20
Figura 1.13. Especies propuestas para la interacción de H ₂ O ₂ con los centros de Ti. La coordinación de una molécula del tipo ROH a la especie V da lugar a una estructura cíclica (especie VI) mucho más estable.	20
Figura 1.14. Disociación ácida del complejo cíclico de naturaleza hidroperoxídica.	21

Figura 1.15. Mecanismos de reacción propuestos en la literatura para la epoxidación de olefinas con H_2O_2 catalizada por TS-1: a-) ref. 59; b-) ref. 81; c-) ref. 85.	22
Figura 1.16. Distribución de cargas en la especie cíclica VI formada por la interacción de H_2O_2 y una molécula prótica con el centro de Ti.	23
Figura 1.17. Intermedios de reacción propuestos para la oxidaciones de alcoholes catalizadas por complejos de W (especie VII) y TS-1 (especie VIII) en un mecanismo concertado y para oxidaciones en TS-1 según un mecanismo radicalario (especie IX).	24
Figura 1.18. Mecanismo propuesto por Huybrechts y col. (ref. 60) para la oxidación homolítica de alcanos con H_2O_2 sobre TS-1.	25
Figura 1.19. Mecanismo radicalario propuesto por Khouw y col. para la oxidación de alcanos.	25
Figura 3.1. La absorción de 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.	36
Figura 3.2. Conversión de 1-hexeno en la reacción de epoxidación con H_2O_2 sobre una zeolita Ti- β	44
Figura 4.1. Difusión de la molécula de 1-dodeceno (arriba) y ciclohexeno (abajo) por el interior de los canales rectilíneos de la estructura MFI. Las líneas rectas que unen la zeolita y la molécula representan la existencia de interacciones entre la pared de la zeolita y la molécula.	50
Figura 4.2. Representación de la molécula de ciclohexeno (arriba) y de ciclododeceno (abajo) en el interior de la cavidad de la estructura BEA. Aunque la molécula de ciclododeceno puede acomodarse en el interior de la cavidad originada en el cruce de canales, su difusión a través de los canales está fuertemente impedida.	51
Figura 4.3. Epoxidación de olefinas sobre Ti- β y TS-1 empleando alcoholes como disolventes.	53
Figura 4.4. Representación de los centros ácidos tipo Brønsted debidos a la sustitución isomórfica de átomos de Si por átomos de Al en zeolitas.	53
Figura 4.5. Representación esquemática de la composición química de la zeolita Ti- β preparada por el método de siembra	56
Figura 4.6. Selectividad a epóxido de la zeolita Ti- β sin Al obtenida por diferentes métodos de síntesis: (◐) muestra BS1 y (◑) muestra BF1. Condiciones experimentales: ver procedimiento experimental.	57

Figura 4.7. Apertura del epóxido de 1-hexeno por adición de una molécula prótica.....	58
Figura 4.8. Influencia del contenido en Al de la zeolita β en la reacción de apertura del epóxido. (●) Si/Al = 20; (▼) Si/Al= 700; (◐) Si/Al= ∞	59
Figura 4.9. Espectro de infrarrojo de la muestra de zeolita β puramente silíceo en la zona de absorción de los grupos SiOH.....	60
Figura 4.10. Actividad de las zeolitas Ti- β sin Al y TS-1 en la reacción de apertura del epóxido de 1-hexeno en metanol y en presencia de H ₂ O ₂ . (●) BS1; (▼) BF2; (◐) TS_A.....	61
Figura 4.11. Representación de los productos de apertura del epóxido de 1-hexeno con metanol en el interior de la cavidad de la estructura MFI. Las líneas rectas que unen la zeolita y la molécula representan la existencia de interacciones entre la pared de la zeolita y la molécula.	62
Figura 4.12. Actividad de las zeolitas Ti- β sin Al y TS-1 en la reacción de apertura del 1,2-epoxihexano en metanol y en ausencia de H ₂ O ₂ : (●) BS1; (▼) BF2; (◐) TS_A.....	63
Figura 4.13. Espectros IR en la región 1350-1700 cm ⁻¹ de diferentes Ti- β sin Al obtenidos tras la desorción de piridina a 150°C.	64
Figura 4.14. Posibles mecanismos de apertura del epóxido sobre zeolitas con Ti en ausencia (a) y presencia (b) de H ₂ O ₂	66
Figura 4.15. Influencia del contenido el Al sobre la actividad de la zeolita Ti- β en la epoxidación de 1-hexeno en metanol (▼) y acetonitrilo (λ).....	68
Figura 4.16. Interacción de las moléculas de metanol (izquierda) y acetonitrilo (derecha) con los centros Brønsted asociados a átomos de Al.....	69
Figura 4.17. Influencia del contenido de Ti en la actividad catalítica de la zeolita Ti- β durante la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ : (●) Ti- β (F); (▼) Ti- β (OH).	72
Figura 4.18. Espectro de reflectancia difusa en la región UV-visible de las muestra de Ti- β (F) con mayor contenido en Ti (9.67% TiO ₂).....	73
Figura 4.19. Perfil de concentraciones de Ti en la muestra BF8 antes (●) y después (▼) del tratamiento con H ₂ O ₂ . Velocidad de decapado (<i>sputtering</i>) = 3 Å/s.....	74
Figura 4.20. Actividad de la zeolita Ti- β (muestra BF8) en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ en metanol antes (●) y después (◐) de ser sometida a un lavado superficial con H ₂ O ₂	75

Figura 4.21. Influencia del contenido en Ti sobre la selectividad a epóxido durante la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ sobre Ti-β en metanol: (●) Ti-β(F); (⊖) Ti-β(OH). Datos obtenidos al 25% de la conversión de 1-hexeno con respecto del máximo.....	77
Figura 4.22. Selectividad a los diferentes productos obtenidos durante la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ sobre Ti-β (muestra BS4) en metanol en función de la conversión de sustrato: (λ) epóxido; (ν) metoxialcohol (⊖) glicol.....	78
Figura 4.23. Esquema de reacción que tiene lugar durante la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ sobre la zeolita Ti-β en metanol.	78
Figura 4.24. Epoxidación de olefinas lineales con H ₂ O ₂ sobre Ti-β en metanol: a. Influencia de la longitud de la cadena lineal; b. influencia de la posición del doble enlace.	82
Figura 4.25. Epoxidación de olefinas ramificadas (a) y cíclicas (b) con H ₂ O ₂ sobre Ti-β empleando metanol como disolvente.	82
Figura 4.26. Interacción de la molécula de 2-hexeno (izquierda) y 3-hexeno (derecha) con la especie activa durante la reacción de epoxidación con H ₂ O ₂ sobre zeolitas con Ti.	83
Figura 4.27. Selectividad a epóxido en función de la conversión durante la epoxidación de olefinas lineales sobre Ti-β con H ₂ O ₂ empleando metanol como disolvente.	84
Figura 4.28. Selectividad a epóxido en función de la conversión durante la epoxidación de olefinas ramificadas (a) y cíclicas (b) con H ₂ O ₂ sobre Ti-β en metanol.....	84
Figura 4.29. Interacción de H ₂ O ₂ (especie V) y TBHP (especie XI) con los centros de Ti.	87
Figura 4.30. Influencia de la polaridad del disolvente prótico en la actividad catalítica de zeolitas con Ti-β durante la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ : (●) muestra BF10; (ν) muestra BS2; (⊖) muestra BF5 ; (⊖) muestra BA6 y (⊖) muestra TS_B.	90
Figura 4.31. Influencia de los disolventes próticos en la selectividad a epóxido durante la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ sobre Ti-β (muestra BA6): (●) <i>terc</i> -butanol; (ν) etanol y (⊖) metanol.	91
Figura 4.32. Influencia de la polaridad de los disolventes apróticos en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ sobre zeolitas con Ti: (●) muestra BF10; (ν) muestra BS2; (⊖) muestra BF5 ; (⊖) muestra BA6 y (⊖) muestra TS_B.....	93

Figura 4.33. Especies activas propuestas para la epoxidación de olefinas con H ₂ O ₂ sobre zeolitas con Ti en disolventes próticos (especie VI) y disolventes apróticos (especie XI).	93
Figura 4.34. Selectividad a epóxido durante la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ sobre Ti-β (muestra BS2) en: (●) acetonitrilo; (∨) acetona y (⊖) metil etil cetona.....	94
Figura 4.35. Formación de cetales a partir de epóxidos.	94
Figura 4.36. Formación de γ-butirolactona por oxidación de tetrahidrofurano con H ₂ O ₂	95
Figura 4.37. Influencia de la concentración de catalizador en la velocidad inicial de epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ sobre Ti-β: (●) acetonitrilo; (∨) metanol. [1-hexeno] ₀ = 0.95 mol/l, [H ₂ O ₂] ₀ = 0.24 mol/l, [disolvente] = 680 g/l, 50°C.....	99
Figura 4.38. Influencia de la concentración inicial de 1-hexeno en la velocidad inicial de reacción. [Catalizador] = 6 g/l, [Disolvente] ₀ = 680 g/l, [H ₂ O ₂] ₀ = 1.14 mol/l, [H ₂ O] = 4 mol/l, 50°C.	100
Figura 4.39. Velocidad inicial de epoxidación de 1-hexeno en función de la concentración inicial de H ₂ O ₂ . [Catalizador] = 6 g/l, [disolvente] = 680 g/l, [1-hexeno] = 0.95 mol/l, [H ₂ O] = 0.9 mol/l, 50 °C.	102
Figura 4.40. Efecto de la concentración inicial de agua sobre la velocidad de reacción en la epoxidación de 1-hexeno con H ₂ O ₂ en acetonitrilo sobre Ti-β: (∨) Ti-β con carácter hidrófobo (muestra BF2)); (λ) Ti-β con carácter hidrófobo (muestra BS1). [Catalizador] = 6 g/l, [disolvente] = 680 g/l, [1-hexeno] = 0.95 mol/l, [H ₂ O ₂] = 0.24 mol/l, 50 °C.	103
Figura 4.41. Representación de la ecuación de Arrhenius: (●) acetonitrilo; (∨) metanol.	105
Figura 4.42. Oxidación de ciclohexanol con H ₂ O ₂ a 80°C sobre zeolitas con Ti empleando <i>tert</i> -butanol como disolvente: (●) Ti-β (muestra BA6); (∨) EURO TS-1. Condiciones de reacción: 16.5 mmol ciclohexanol, 11.8 g <i>t</i> BuOH, 4.1 mmol H ₂ O ₂ , 100 mg catalizador, 80°C.	106
Figura 4.43. Formación de un éter por reacción entre el una molécula de ciclohexanol y una molécula de <i>tert</i> -butanol (disolvente).	107
Figura 4.44. Influencia del contenido en Al sobre la actividad catalítica de la Ti-β durante la oxidación de ciclohexanol con H ₂ O ₂ en acetonitrilo. Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental	108
Figura 4.45. Influencia del contenido de Ti en la actividad catalítica de la zeolita Ti-β sin Al durante la oxidación de ciclohexanol con H ₂ O ₂ en acetonitrilo: (∨) Ti-β sintetizada en presencia de fluoruros; (●) Ti-β sintetizada en medio básico (siembra). Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental.	110

- Figura 4.46. Influencia de la longitud de la cadena en la oxidación de alcoholes lineales con H_2O_2 sobre Ti- β : (●) 1-butanol; (▼) 1-hexanol; (◐) 1-octanol; (○) 3-hexanol; (◻) 3-octanol. Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental..... 113
- Figura 4.47. Influencia de la posición del grupo -OH en la oxidación de alcoholes sobre la zeolita Ti- β con H_2O_2 en acetonitrilo: (●) 1-hexanol; (▼) 2-hexanol; (◐) 3-hexanol; (◍) ciclohexanol. Condiciones de reacción: ver procedimiento experimental..... 114
- Figura 4.48. Interacción del 2-hexanol (izquierda) y 3-hexanol (derecha) con los centros de Ti en la zeolita. 114
- Figura 4.49. Influencia de la presencia de grupos - CH_3 en la oxidación de alcoholes con H_2O_2 sobre Ti- β : (▼) 5-metil-2-hexanol; (●) 2-metil-3-hexanol; (◐) 2,4-dimetil-3-pentanol..... 115
- Figura 4.50. Influencia de la presencia de grupos metilo en la reactividad de alcoholes cíclicos durante la oxidación con H_2O_2 sobre Ti- β : (●) ciclohexanol; (▼) 4-metilciclohexanol; (◍) 2-metilciclohexanol..... 116
- Figura 4.51. Efecto de los disolventes próticos sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti- β en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 : (●) muestra BA6; (▼) muestra BS2 y (◐) muestra BF13..... 118
- Figura 4.52. Distribución de productos obtenida durante la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti- β (muestra BA6) al cabo de 5 h de reacción. 118
- Figura 4.53. Reacciones secundarias catalizadas por ácidos que tienen lugar durante la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti- β en disolventes próticos. 119
- Figura 4.54. Actividad de la zeolita Ti- β en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 en disolventes apróticos: (●) muestra BA6; (▼) muestra BS2 y (○) muestra BF13. 120
- Figura 4.55. Influencia de la concentración de catalizador en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti- β : (◐) 3 g/l; (▼) 6 g/l; (◍) 12g/l. $[\text{Ciclohexanol}]_0 = 1$ mol/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.25$ mol/l, $[\text{acetonitrilo}] = 700$ g/l, 65°C 123
- Figura 4.56. Efecto de la concentración de catalizador sobre la velocidad inicial de oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti- β en acetonitrilo. 123
- Figura 4.57. Velocidad inicial de la oxidación de ciclohexanol sobre Ti- β con H_2O_2 en función de la concentración inicial de alcohol. Condiciones de reacción: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.95$ mol/l, $[\text{disolvente}] = 690$ g/l, $[\text{catalizador}] = 5.8$ g/l, 65°C 124
- Figura 4.58. Influencia de la concentración inicial de H_2O_2 sobre la velocidad inicial de oxidación de ciclohexanol sobre Ti- β . Condiciones de reacción: $[\text{ciclohexanol}] = 0.96$ mol/l, $[\text{disolvente}] = 690$ g/l, $[\text{catalizador}] = 5.7$ g/l, 65°C 126

- Figura 4.59. Efecto de la concentración inicial de agua en la velocidad inicial de oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre la zeolita Ti- β sin Al en acetonitrilo: (●) muestra BS1; (▼) muestra BF2. Condiciones de reacción: [ciclohexanol] = 0.95 mol/l, [H_2O_2] = 0.24 mol/l, [disolvente] = 690 g/l, [catalizador] = 5.8 g/l, 65°C..... 127
- Figura 4.60. Influencia de la temperatura en la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti- β en acetonitrilo: (♁) 25°C; (▼) 45°C; (♁) 65°C. Condiciones de reacción: [ciclohexanol] = 0.96 mol/l, [H_2O_2] = 0.24 mol/l, [disolvente] = 690 g/l, [catalizador] = 5.8 g/l. 128
- Figura 4.61. Representación de la ecuación de Arrhenius para las constantes de pseudo-primer orden de la oxidación de ciclohexanol con H_2O_2 sobre Ti- β 129
- Figura 4.62. Productos obtenidos durante la oxidación de geraniol con H_2O_2 sobre Ti- β 132
- Figura 4.63. Intermedio de reacción propuesto por Kumar y col. (ref. 172) para la oxidación de alcoholes alílicos con H_2O_2 sobre TS-1. 133
- Figura 4.64. Intermedio propuesto por Adam y col. (refs. 174, 175) para la oxidación de alcoholes alílicos con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti..... 133
- Figura 4.65. Selectividad a productos obtenida durante la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 sobre Ti- β en acetonitrilo: (λ) ciclohexanol; (▼) ciclohexanona. Condiciones de reacción: 16.5 mmol ciclohexano, 11.9 g acetonitrilo, 1.3 mmol H_2O_2 , 100 mg catalizador (muestra BF8, fluoruros, 4.83% TiO_2 , Si/Al = ∞), 60°C..... 136
- Figura 4.66. Obtención de alcoholes y cetonas en la oxidación de alcanos con H_2O_2 sobre zeolitas con Ti. 137
- Figura 4.67. Selectividad a ciclohexanol obtenida durante la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 en acetonitrilo sobre la zeolita Ti- β : (λ) muestra BF11; (♁) muestra BS2..... 138
- Figura 4.68. Influencia del contenido en Ti sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti- β sintetizada en presencia de fluoruros durante la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 en acetonitrilo (▼) y en metanol (λ). 139
- Figura 4.69. Influencia del contenido en Ti sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti- β sintetizada en medio básico (siembra) en la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 en acetonitrilo. 140
- Figura 4.70. Influencia del contenido en Ti de la zeolita Ti- β sin Al (fluoruros) sobre la selectividad a ciclohexanol obtenida durante la oxidación de ciclohexano con H_2O_2 : (▼) 1.40% TiO_2 ; (♁) 2.52% TiO_2 ; (λ) 2.86% TiO_2 ; (♁) 4.83% TiO_2 ; (♁) 9.67% TiO_2 141

Figura 4.71. Efecto de los disolventes próticos sobre la actividad catalítica de la zeolita Ti- β en la oxidación de ciclohexano con H ₂ O ₂ : (●) muestra BF13; (◐) muestra BS2.	143
Figura 4.72. Actividad de la zeolita Ti- β en la oxidación de ciclohexano con H ₂ O ₂ en disolventes apróticos: (●) muestra BF13; (◐) muestra BS2.	144
Figura 5.1. Epoxidación de olefinas con H ₂ O ₂ sobre Ti-MCM-41 empleando un alcohol como disolvente. Condiciones de reacción: ver notas c y d de la Tabla 5.2.	148
Figura 5.2. Esquema de adsorción de agua sobre los centros de Ti tetraordinados (ref.186).	151
Figura 5.3. Descomposición de H ₂ O ₂ sobre Ti-MCM-41 (◐) y Ti- β (●). Condiciones de reacción: 4.2 mmol H ₂ O ₂ , 11.7 g MeOH, 100 mg Ti- β (muestra BA5) o 300 mg Ti-MCM-41 (muestra M1).	152
Figura 5.4. Epoxidación de olefinas sobre Ti-MCM-41 y Ti- β empleando TBHP como agente oxidante. Datos al cabo de 5h de reacción.	154
Figura 6.1. Influencia del contenido en Ti de la zeolita Ti- β sin Al en la epoxidación del ácido oleico con H ₂ O ₂ en acetonitrilo (1 mmol ácido oleico, 0.33 mmol H ₂ O ₂ , 2 ml acetonitrilo, 30 mg catalizador, 50°C, 8 h).	161
Figura 6.2. Estructura del ácido oleico (R = H) y del oleato de metilo (R = CH ₃).	162
Figura 6.3. Epoxidación de oleato de metilo sobre Ti- β sin Al empleando H ₂ O ₂ como oxidante. Condiciones de reacción: 1 mmol oleato, 2 ml acetonitrilo, 1.3 mmol H ₂ O ₂ , 60 mg catalizador, 60°C, 15h.	163
Figura 6.4. Epoxidación de ácido oleico sobre Ti- β sin Al en acetonitrilo empleando H ₂ O ₂ como agente oxidante. Condiciones de reacción: 1 mmol ácido, 2 ml acetonitrilo, 0.25 mmol H ₂ O ₂ , 30 mg catalizador, 50°C, 8 h.	163
Figura 6.5. Epoxidación de oleato de metilo sobre la zeolita Ti- β sin Al empleando TBHP como agente oxidante. 1 mmol oleato, 1 mmol TBHP, 30 mg catalizador, 70°C, 8h.	166
Figura 6.6. Esquema del procedimiento de síntesis de la Ti-MCM-41 por anclaje de titanoceno sobre la estructura del material MCM-41 (refs. 58,210)	167
Figura 6.7. Variación de la actividad por Ti (TON) de la Ti-MCM-41 con el contenido en Ti durante la epoxidación del oleato de metilo (◐) y del ácido oleico (◐) con TBHP.	169
Figura 6.8. Representación esquemática de los productos que pueden obtenerse a partir de α -pineno.	173

Figura 6.9. Reacciones de isomerización y de adición al epóxido de α -pineno con diferentes catalizadores.....	173
Figura 6.10. Productos identificados en la epoxidación de diferentes monoterpenos cíclicos en acetonitrilo sobre Ti- β y Ti-MCM-41 empleando H ₂ O ₂ como agente oxidante.	175

Referencias

- ¹ R.A. Sheldon, *CHEMTECH*, (1991), 566.
- ² R. A. Sheldon, *Topics in Current Chemistry*, **164** (1993), 21.
- ³ R.A. Sheldon and J. Dakka, *Catalysis Today*, **19** (1994), 215.
- ⁴ R.A. Sheldon and J.K. Kochi, “*Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*”, Academic Press, New York, 1981.
- ⁵ I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, M. Wallau and U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36** (1997), 1144.
- ⁶ M.N. Sheng and J.G. Zajacek, *J. Org. Chem.*, **35** (1970), 1839.
- ⁷ H. Wulff et al. US Pat. 3,642,833; 3,923,843; 4,021,545; 4,367,342.
- ⁸ M. Tamarasso, G. Perego and B. Notari, US Pat. 4,410,501 (1983).
- ⁹ M. Tamarasso, G. Manara, V. Fattore and B. Notari, US Pat. 4,666,692 (1987).
- ¹⁰ A. Esposito, C. Neri and F. Buonomo, US Pat. 4,480,135 (1984).
- ¹¹ C. Neri, A. Esposito, B. Anfossi and F. Buonomo, EP Pat. 100,119 (1984).
- ¹² F. Maspero and U. Romano, EP Pat. 190,609 (1986).
- ¹³ M.G. Clerici and U. Romano, EP Pat. 230,949 (1987).
- ¹⁴ A. Esposito, M. Tamarasso, C. Neri and F. Buonomo, US Pat. 2,116,974 (1985).
- ¹⁵ P. Roffia, M. Pandovan, E. Moretti and G. De Alberti, EP Pat. 208,311 (1987).
- ¹⁶ T. Tatsumi, S. Negishi and H. Tominaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7** (1990), 476.
- ¹⁷ D.R.C. Huybrechts, L. De Bruycker and P.A. Jacobs, *NATURE*, **345** (1990), 240.
- ¹⁸ D.R.C. Huybrechts, WO Pat. 90/05126 (1990).
- ¹⁹ M.G. Clerici, B. Anfossi and G. Bellussi, EP Pat. 412,596 (1990).
- ²⁰ J.S. Reddy and P.A. Jacobs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **22** (1993), 2665.
- ²¹ S. Gontier and A. Tuel, *Appl. Catal. A*, **118** (1994), 173.
- ²² R.S. Reddy, J.S. Reddy, R. Kumar and P. Kumar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2** (1992), 84.
- ²³ M. Sasidharan, S. Suresh and A. Sudalai, *Tetrahedron Letters*, **136** (1995), 9071.
- ²⁴ B. Notari, *Advances in Catalysis*, **41** (1996), 253.

-
- ²⁵ P. Roffia, G. Leofanti, A. Lesana, M. Mantegazza, M. Pado, G. Petrini, S. Tonti and P. Gervasutti, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55** (1990), 43.
- ²⁶ B. Notari, *Catalysis Today*, **18** (1993), 163.
- ²⁷ J.S. Reddy, R. Kumar and P. Ratnasamy, *Appl. Catal.*, **58** (1990), L1.
- ²⁸ J.S. Reddy and R. Kumar, *J. Catal.*, **130** (1991), 440.
- ²⁹ J.S. Reddy and S. Sivasanker, *Catal. Lett.*, **11** (1991), 241.
- ³⁰ J.S. Reddy, S. Sivasanker and P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal.*, **69** (1991), 383.
- ³¹ D.P. Serrano, H.X. Li and M.E. Davis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **10** (1992), 745.
- ³² K.M. Reddy, S. Kaliaguine and A. Sayari, *Catal. Lett.*, **23** (1994), 169.
- ³³ K.M. Reddy, S. Kaliaguine and A. Sayari, *Catal. Lett.*, **23** (1994), 175.
- ³⁴ A. Tuel and Y. Ben Taârit, *ZEOLITES*, **15** (1995), 164.
- ³⁵ M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez and J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **8** (1992), 589.
- ³⁶ M.A. Camblor, A. Corma and J. Pérez-Pariente, SP Pat. 2,037,596, (1993)
- ³⁷ M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente and S. Valencia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **82** (1994), 531.
- ³⁸ M.A. Camblor, M. Constantini, A. Corma, P. Esteve, L. Gilbert, A. Martínez and S. Valencia, *Appl. Catal. A*, **133** (1995), L185.
- ³⁹ M.A. Camblor, M. Constantini, A. Corma, L. Gilbert, P. Esteve, A. Martínez and S. Valencia, *Chem. Commun.*, **11** (1996), 1339.
- ⁴⁰ T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez, C. Prieto and S. Valencia, *Chem. Commun.*, **20** (1996), 2367.
- ⁴¹ A. Tuel, *ZEOLITES*, **15** (1995), 236.
- ⁴² G.J. Kim, B.R. Cho and J.H. Kim, *Catal. Lett.*, **22** (1992), 259.
- ⁴³ C.B. Dartt and M.E. Davis, *Appl. Catal. A*, **143** (1996), 53.
- ⁴⁴ N. Ulagappan and V. Krishnasamy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **3** (1995), 373.
- ⁴⁵ A. Tuel and Y. Ben Taârit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **14** (1994), 1667.
- ⁴⁶ A. Tuel, *ZEOLITES*, **15** (1995), 228.
- ⁴⁷ J.S. Beck, C. Chu, Y. Johnson, C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W. Roth and J.C. Vartoli, W.O. Pat. 11390 (1991).
- ⁴⁸ A. Corma, M.T. Navarro y J. Pérez-Pariente, SP Pat. 9,301,327 (1993). Extendida a Europa y Estados Unidos PCT/ES94/00059 (10 Junio 1994).

-
- ⁴⁹ A. Corma, M.T. Navarro and J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2** (1994), 147.
- ⁵⁰ K.A. Koyano and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, **2** (1996), 145.
- ⁵¹ W. Zhang and T.J. Pinnavaia, *Catal. Lett.*, **38** (1996), 261.
- ⁵² M. Morey, A. Davidson and G. Stucky, *Microp. Mater.*, **6** (1996), 99.
- ⁵³ A. Corma, Q. Kan and F. Rey, *Chem. Commun.*, **5** (1998), 579.
- ⁵⁴ P.T. Tanev, M. Chibwe and T.J. Pinnavaia, *NATURE*, **368** (1994), 321.
- ⁵⁵ S.A. Bagshaw, E. Prouzet and T.J. Pinnavaia, *Science*, **269** (1995), 1242.
- ⁵⁶ S.A. Bagshaw, F. Di Renzo and F. Fajula, *Chem. Commun.*, **18** (1996), 2209.
- ⁵⁷ M.A. Roberts, G. Sanka, J.M. Thomas, R.H. Jones, H. Du, J. Chen, W. Pang and R. Xu, *NATURE*, **381** (1996), 401.
- ⁵⁸ T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar and J.M. Thomas, *NATURE*, **378** (1995), 159.
- ⁵⁹ B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **37** (1987), 413.
- ⁶⁰ D.R.C. Huybrechts, P.L. Buskens and P.A. Jacobs, *J. Mol. Catal.*, **71** (1992), 129.
- ⁶¹ P.A. Jacobs, *Proc.DGMK-Conf. "Selective Oxidations in Petrochemistry"*, Goslar (Germany) 1992, 171.
- ⁶² R. Millini, E. Previde Massara, G. Perego and G. Bellussi, *J. Catal.*, **137** (1992), 497.
- ⁶³ G. Bellussi, A. Carati, M.G. Clerici, G. Maddinelli and R. Millini, *J. Catal.*, **133** (1992), 220.
- ⁶⁴ M. Crocker, K.A. Emeis and R.H.M. Herold, *J. Mol. Catal. A*, **110** (1996), L7.
- ⁶⁵ M.R. Boccuti, K.M. Rao, A. Zecchina, G. Leofanti and G. Petrini, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **48** (1988), 133.
- ⁶⁶ M.A. Camblor, A. Corma and J. Pérez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **6** (1993), 557.
- ⁶⁷ K.S. Smirnov and B. van de Graaf, *Microp. Mater.*, **7** (1996), 133.
- ⁶⁸ P.E. Sinclair and C.R. A. Catlow, *Chem. Commun.*, **19** (1997), 1881.
- ⁶⁹ N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *"Chemistry of the Elements"*, Pergamon Press, Oxford, 1994.
- ⁷⁰ F. Geobaldo, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, G. Leofanti and G. Petrini, *Catal. Lett.*, **16** (1992), 109.
- ⁷¹ S. Pei, G.W. Zajac, J.A. Kaduc, J. Faber, B.I. Boyanov, D. Duck, D. Fazzini, T.J. Morrisson and D.S. Yang, *Catal. Lett.*, **21** (1993), 333.

- ⁷² S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Buffa, F. Genoni, G. Leofanti, G. Petrini and G. Vlaic, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 4125.
- ⁷³ E. Schultz, C. Ferrini and R. Prins, *Catal. Lett.*, **14** (1992), 211.
- ⁷⁴ T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma and J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993), 11806.
- ⁷⁵ D. Trong On, A. Bittar, A. Sayari, S. Kaliaguine and L. Bonneviot, *Catal. Lett.*, **16** (1992), 85.
- ⁷⁶ D. Trong On, L. Bonneviot, A. Bittar, A. Sayari and S. Kaliaguine, *J. Mol. Catal.*, **74** (1992), 233.
- ⁷⁷ A. Jentys and C.R.A. Catlow, *Catal. Lett.*, **22** (1993), 251.
- ⁷⁸ D. Trong On, L. Le Noc and L. Bonneviot, *Chem. Commun.*, **3** (1996), 299.
- ⁷⁹ P.E. Sinclair, G. Sankar, C.R.A. Catlow, J.M. Thomas and T. Maschmeyer, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997), 4232.
- ⁸⁰ D. Scarano, A. Zecchina, S. Bordiga, F. Geobaldo, G. Spoto, G. Petrini, G. Leofanti, M. Pandovan and G. Tozzola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993), 4123.
- ⁸¹ S. Bordiga, F. Boscherini, S. Coluccia, F. Genoni, C. Lamberti, G. Leofanti, L. Marchese, G. Petrini, G. Vlaic and A. Zecchina, *Catal. Lett.*, **26** (1994), 195.
- ⁸² M.G. Clerici and P. Ingallina, *J. Catal.*, **140** (1993), 71.
- ⁸³ G. Bellussi and M.S. Rigutto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85** (1994), 177.
- ⁸⁴ E.P. Talsi and D.E. Babushkin, *J. Mol. Catal. A*, **106** (1996), 179.
- ⁸⁵ M. Neurock and L.E. Manzer, *Chem. Commun.*, **10** (1996), 1133.
- ⁸⁶ D.R.C. Huybrechts, I. Vaesen, H.X. Li and P.A. Jacobs, *Catal. Lett.*, **8** (1991), 237.
- ⁸⁷ S.E. Jacobson, D.A. Muccigrosso and F. Mares, *J. Org. Chem.*, **44** (1979), 921.
- ⁸⁸ A. Esposito, F. Maspero and U. Romano, *Proc. DGMK-Conf. "Selective Oxidations in Petrochemistry"*, Goslar (Germany) 1992, 195.
- ⁸⁹ F. Maspero and U. Romano, *J. Catal.*, **146** (1994), 476.
- ⁹⁰ R.F. Parton, D.R.C. Huybrechts, Ph. Buskens and P.A. Jacobs, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (1991), 47.
- ⁹¹ C.B. Khouw, C.B. Dartt, J.A. Labinger and M.E. Davis, *J. Catal.*, **149** (1994), 195.
- ⁹² H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Portel, J. Fischer and R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983), 3101.
- ⁹³ M.G. Clerici, *Appl. Catal.*, **68** (1991), 249.

-
- ⁹⁴ A.V. Ramaswamy, S. Sivasanker and P. Ratnasamy, *Microp. Mater.*, **2** (1994), 451.
- ⁹⁵ P. Ratnasamy and R. Kumar, *Catal. Lett.*, **22** (1993), 227.
- ⁹⁶ M. A. Cambor, A. Corma, M. Constantini, L. Gilbert, J. Pérez-Pariente and S. Valencia, FR Pat. 95/01823, 1995.
- ⁹⁷ M. A. Cambor, A. Corma, M. Constantini, L. Gilbert, J. Pérez-Pariente and S. Valencia, FR Pat. 95/01824, 1995.
- ⁹⁸ S. Valencia, M.A. Cambor and A. Corma, SP Pat. P9600625, 1996.
- ⁹⁹ E.M. Flanigen, H. Khatami and H.A. Szymansky. *Adv. Chem. Series*, **101** (1971), 201.
- ¹⁰⁰ P.A. Jacobs and J. Uytherhoeven, *J. Catal.*, **26** (1972), 175.
- ¹⁰¹ R. Lindeman and G. Zondel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, **73** (1977), 778.
- ¹⁰² P.A. Jacobs, "*Carboniogenic Activity of Zeolites*", Elsevier, Amsterdam, 1977.
- ¹⁰³ T.R. Hughes and H.M. White, *J. Phys. Chem.*, **71** (1967), 2192.
- ¹⁰⁴ G.L. Woolery, L.B. Alemany, R.M. Dessau and A.W. Chester, *ZEOLITES*, **6** (1986), 14.
- ¹⁰⁵ V.L. Zholobenko, L.M. Kustov, V.Y. Borovkov and V.B. Kazansky, *ZEOLITES*, **8** (1988), 175.
- ¹⁰⁶ G. Garralón, A. Corma and V. Fornés, *ZEOLITES*, **9** (1989), 84.
- ¹⁰⁷ A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga, A. Ferrero, G. Petrini, G. Leofanti and M. Pandovan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **69** (1991), 251.
- ¹⁰⁸ G. Petrini, A. Cesana, G. De Alberti, F. Genoni, G. Leofanti, M. Pandovan, G. Papparatto and P. Rofia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **68** (1991), 761.
- ¹⁰⁹ A. Michalowicz, "*EXAFS pour le Mac*" en "*Logiciels pour la Chimie*", Société Française de Chimie, París, 1971.
- ¹¹⁰ B. Imelik and C. Vedrine, "*Catalyst Characterization. Physical Techniques for Solid Materials*", Plenum Press. Nueva York, 1994.
- ¹¹¹ D. Firestone, *Journal of AOAC Internacional*, **77** (1994), 677.
- ¹¹² I.M. Koltoff, "*Análisis Químico Cuantitativo*", 4ª Ed., Buenos Aires, 1972.
- ¹¹³ A.I. Vogel, "*Química Analítica Cuantitativa*", Vol I, Editorial Kapelusz, Buenos Aires, 1960.
- ¹¹⁴ R.D. Mair and A.J. Graupner, *Anal. Chem.*, **36**, (1964), 194.
- ¹¹⁵ R.M. Hanson and K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **51** (1986), 1922.
- ¹¹⁶ W.A. Dietz, *J. Gas Chrom.*, **71** (1967), 68.

- ¹¹⁷ U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri and M.G. Clerici, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55** (1990), 33.
- ¹¹⁸ J.A. Martens, Ph. Buskens, P.A. Jacobs, A. van der Pol, J.H.C. van Hoof, C. Ferrini, H.W. Kouwenhoven, P.J. Kooyman and H. van Bekkum, *Appl. Catal.*, **99** (1993), 71.
- ¹¹⁹ T. Sato, J. Dakka and R.A. Sheldon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **16** (1994), 1887.
- ¹²⁰ R.J. Fessenden and J.S. Fessenden, “*Química Orgánica*”, Grupo Editorial Iberoamérica, Méjico 1982.
- ¹²¹ A. Corma, *Chem. Rev.*, **95** (1995), 559.
- ¹²² T. Xu, E.J. Munson and J.F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 1962.
- ¹²³ G. Bellusi, A. Carati, M.G. Clerici and A. Esposito, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **63** (1991), 421.
- ¹²⁴ A. Corma, M. Iglesias and F. Sánchez. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **16** (1995), 1635.
- ¹²⁵ *Chem. Commun.*, (1998).
- ¹²⁶ A. Thangaraj, R. Kumar and S. Sivasanker, *ZEOLITES*, **12** (1992), 135.
- ¹²⁷ M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, J. Pérez-Pariente and S. Valencia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **82** (1994), 531.
- ¹²⁸ G.J. Hutchings and D.F. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **9** (1994), 1095.
- ¹²⁹ A. Corma, M.A. Camblor, P. Esteve, A. Martínez and J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, **145** (1994), 18.
- ¹³⁰ M.A. Camblor, A. Corma and J. Pérez-Pariente, *ZEOLITES*, **13** (1993), 82.
- ¹³¹ M.A. Camblor, M. Constantini, A. Corma, P. Esteve, L. Gilbert, A. Martínez and S. Valencia, *Industrial Chemistry Library*, **8** (1996), 391.
- ¹³² S. Valencia, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Diciembre, 1997.
- ¹³³ J.C. van der Waal, P. Lin, M.S. Rigutto and H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105** (1997), 1093.
- ¹³⁴ T. Blasco, M.A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, J.M. Guil, A. Martínez, J.A. Perdigón and S. Valencia, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998), 75.
- ¹³⁵ M.A. Camblor, A. Corma and S. Valencia, *Chem. Commun.*, **20** (1996), 2635.
- ¹³⁶ G. Deo, A.M. Turek, I.E. Wachs, D.R.C. Huybrechts and P.A. Jacobs, *ZEOLITES*, **13** (1993), 365.
- ¹³⁷ M. Muscas, V. Solinas, S. Gontier, A. Tuel and A. Auroux, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94** (1995), 101.
- ¹³⁸ A. Bittar, A. Adnot, A. Sayari and S. Kaliaguine, *Res. Chem. Intermed.*, **18** (1992), 49.

-
- ¹³⁹ J. Jänchen, G. Vorbeck, H. Stach, B. Parlitz and J.H.C. van Hoof, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94** (1995), 108.
- ¹⁴⁰ E. Bougeat-Lami, F. Fajula, D. Anglerot and T. Des Courières, *Microp. Mater.*, **1** (1993), 237.
- ¹⁴¹ M.G. Clerici, P. Ingallina and R. Millini, *9th Int. Zeolite Conference*, Montreal 1993, 445.
- ¹⁴² M.A. Uguina, G. Ovejero, R. Van Grieken, D.P. Serrano and M. Camacho, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1** (1994), 27.
- ¹⁴³ S. Imamura, T. Nakai, H. Nakai and T. Ito, *Catal. Lett.*, **28** (1994), 277.
- ¹⁴⁴ S. Imamura, T. Nakai, H. Kanai and T. Ito, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** (1995), 1261.
- ¹⁴⁵ A. Auroux, A. Gervasini, E. Jorda and A. Tuel, *Stud. surf. Sci. Catal.*, **84** (1994), 653.
- ¹⁴⁶ M. Sasidharan, S.V.N. Raju, K.V.Srinivasan, V. Paul and R. Kumar, *Chem. Commun.*, **2** (1996), 129.
- ¹⁴⁷ M. Sasidharan and R. Kumar, *Catal. Lett.*, **38** (1996), 251.
- ¹⁴⁸ G.N. Vayssilov, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **39** (1997), 209.
- ¹⁴⁹ J.C. van der Waal, K. Tan and H. van Bekkum, *Catal. Lett.*, **41** (1996), 63.
- ¹⁵⁰ J.C. van der Waal, P.J. Kunkeler, K. Tan and H. van Bekkum, *J. Catal.*, **173** (1998), 74.
- ¹⁵¹ R.B. Borade, A. Sayari, A. Adnot and S. Kaliaguines, *J. Phys. Chem.*, **89** (1990), 5989.
- ¹⁵² J.C. van der Waal and H. van Bekkum, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **124** (1997), 137.
- ¹⁵³ G.H. Posner and D.Z. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, (1977), 8208.
- ¹⁵⁴ M. A. Cambor, *Tesis Doctoral*, Universidad Autónoma de Madrid, 1992.
- ¹⁵⁵ T. Sato, J. Dakka and R.A. Sheldon, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84** (1994), 1853.
- ¹⁵⁶ A.J.H.P. van der Pol, A.J. Verduyn and J.H.C. van Hooff, *Appl. Catal. A*, **92** (1992), 113.
- ¹⁵⁷ A.J.H.P. van der Pol and J.H.C. van Hooff, *Appl. Catal. A*, **106** (1993), 97.
- ¹⁵⁸ A. Corma and G. Sastre, en preparación.
- ¹⁵⁹ S.L. Njo, H. van Koningsveld and B. van de Graaf, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997), 10065.
- ¹⁶⁰ O. Levenspiel, *“Ingeniería de las reacciones químicas”*, Ed. Reverté S.A., Barcelona, 1988.
- ¹⁶¹ R. Roque-Malherbe, R. Wendelbo, A. Midsuf and A. Corma, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995), 14064.
- ¹⁶² R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.*, **7** (1980), 107.
- ¹⁶³ L. Gilbert and C. Mercier, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **78** (1993), 51.

- ¹⁶⁴ M.G. Clerici, G. Bellussi and U. Romano, *J. Catal.*, **129** (1991), 159.
- ¹⁶⁵ A. Bhaumik, R. Kumar and P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84** (1994), 1883.
- ¹⁶⁶ A. Thangaraj, L. Puthoor and S. Sivasanker, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.*, **33A** (1994), 255.
- ¹⁶⁷ “*Handbook of Chemistry and Physics*”, CRC Press Inc., Boca Ratón, 1986.
- ¹⁶⁸ R.L. Augustine, “*Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*”, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 1996.
- ^{clxix} U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri and M.G. Clerici, *Chim. Ind.*, **72** (1990), 610.
- ^{clxx} A. Bahumik, R. Kumar and P. Ratnasamy, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84** (1994), 1883.
- ^{clxxi} P.A. Barlett, *Tetrahedron*, **36** (1980), 1.
- ^{clxxii} B. Menuier, *Chem. Rev.*, **92** (1992), 1411.
- ^{clxxiii} P. Besse and H. Veschambre, *Tetrahedron*, **50** (1994), 8885.
- ^{clxxiv} T. Tatsumi, M. Yako, M. Nakamura, Y. Yuhara and H. Tominaga, *J. Mol. Catal.*, **78** (1993), L41.
- ^{clxxv} R. Kumar, G.C.G. Pais, B. Pandey and P. Kumar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **13** (1995), 1315.
- ^{clxxvi} W. Adam, R. Kumar, T.I. Reddy and M. Renz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996), 880.
- ^{clxxvii} W. Adam, A. Corma, A. Martínez, C.M. Mitchell, T.I. Reddy, M. Renz and A.K. Smerz, *J. Mol. Catal. A*, **117** (1997), 357.
- ^{clxxviii} W. Adam, A. Corma, T.I. Reddy and M. Renz, *J. Org. Chem.*, **62** (1997), 3631.
- ^{clxxix} J.S. Reddy, S. Sivasanker and P. Ratnasamy, *J. Mol. Catal.*, **70** (1991), 335.
- ^{clxxx} M.T. Navarro, *Tesis Doctoral*, Universidad Politécnica de Valencia, Mayo 1997.
- ^{clxxxI} S. Imamura, S. Ishida, H. Tarumoto, Y. Saito and T. Ito, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89** (1993), 757.
- ^{clxxxii} T. Tatsumi, M. Yako, K. Yanagisawa and K. Asano, *15th Conference on Catalysis of Organic Reactions*, Phoenix, AZ, 1994.
- ^{clxxxiii} J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992), 10834.

- clxxxiv W. Kolodziejcki, A. Corma, M.T. Navarro and J. Pérez-Pariente, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **2** (1993), 253.
- clxxxv C.G. Chen, H.X. Li and M.E. Davis, *Microporous Mater.*, **2** (1993), 17.
- clxxxvi A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro and J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, **148** (1994), 569.
- clxxxvii J. Chen, Q. Li, R. Xu and F. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** (1995), 2694.
- clxxxviii T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro and J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, **156** (1995), 65.
- clxxxix M.D. Alba, Z. Luan and J. Klinowiski, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996), 2178.
- cx c M.G. Grady and R.J. Gorte, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985), 1305.
- cxci N.D. Lazo, B.R. Richardson, P.D. Schettler, J.L. White, E.J. Munson and J.F. Haw, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 9420.
- cxcii C.T. Bezoukhanova and Y.A. Kalvachev, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **36** (1994), 125.
- ¹⁹³ H. Endres, H. Fisher, F. Loeffelholz, P. Wedl, K. Worchech, A. Hansen and G. Geismar. DE Pat. 4,117,034, 1992.
- ¹⁹⁴ P.Y. Ling, US Pat. 5,162,412, 1992.
- ¹⁹⁵ V. Shaefer, R. Kohler, A. Pauli and A. Fessenbecker, EP Pat. 557,839, 1993.
- ¹⁹⁶ I. Scheuffegen and A. Meffert, DE Pat. 3,326,455, 1985.
- ¹⁹⁷ J. Yanagida, T. Matsumoto, and M. Nakayama, JP Pat. 04,134,001, 1992.
- ¹⁹⁸ H. Staniak, M. Majewska and F. Wilk, PL Pat. 156,726, 1992.
- ¹⁹⁹ T.Kato. JP Pat.62 99,348, 1987.
- ²⁰⁰ G. Diekelmann, K. Eckwert, L. Jeromin, E. Peukert and U. Steinberner, DE Pat. 3,320,219,1984.
- ²⁰¹ F. Zheng, CN Pat.. 1,043,338, 1990.
- ²⁰² P.E. Sonnet, M.E. Laukin and G.P. McNeill, *J. Am. Chem. Oil*, **72** (1995), 199.
- ²⁰³ M. Quaglino, N. Bottazzini, C. Querzi, M. Ricci and S. Cavalli, *J. Am. Chem. Oil*, **69** (1992), 1248.
- ²⁰⁴ E. Ucciani, A. Borfand, G. Rafaralahitsimba and G. Cecchi, *Rev. Fr. Corps Gras*, **39** (1992), 279.
- ²⁰⁵ M.C. Kuo and T.C. Chou, *Can. J. Chem. Eng.*, **68** (1990), 831.
- ²⁰⁶ A. Debal, G. Rafaralahitsimba and E. Ucciani, *Fat. Sci. Technol.*, **95** (1995), 236.
- ²⁰⁷ W. Klauck, DE Pat. 4,120,432, 1992.
- ²⁰⁸ G. Stoll, R. Hoefler and P. Doebrich, DE Pat. 3,829,735, 1990.
- ²⁰⁹ D.E. Peerman, E. Di Domenico, K.C. Frisch and A. Meffert, US Pat. 4,546,120, 1985.

- ²¹⁰ P. Daute, J. Klein, R. Gruetzmacher and R. Hofer, DE Pat. 4,128,649, 1993.
- ²¹¹ T. Kato, JP Pat. 62 99,348, 1987.
- ²¹² H. Rutzen and G. Stoll, DE Pat. 3,719,790, 1988.
- ²¹³ R.D. Olroyd, J.M. Thomas, T. Maschmeyer, P.A. MacFaul, D.W. Snelgrove, K.U. Ingold and D.D.M. Wayner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35** (1996), 2787.
- ²¹⁴ A. Corma, Q. Kan, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente and F. Rey, *Chem. Mater.*, **9** (1997), 2123.
- ²¹⁵ E. Primo Yúfera, “*Química Orgánica Básica y Aplicada. De la molécula a la industria*”, Vol. 2, Ed. Reverté, Barcelona, 1995.
- ²¹⁶ W.F. Erman, “*Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook*”, Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1985.
- ²¹⁷ E. Gusevskaya and J.A. Gonsalves, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **121** (1997), 131.
- ²¹⁸ K. Bauer, D. Garbe and H. Surburg, “*Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*”, 2ª edición, VCH Publishers, Nueva York, 1990.
- ²¹⁹ K. Arata and K. Tanabe, *Chem. Lett.*, (1979), 1017.
- ²²⁰ M. Nomura and Y. Fujihara, *Chemistry Express*, **7** (1992).
- ²²¹ J. Kaminska, M.A. Schwegler, A.J. Hoefnagel and H. van Bekkum, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **111** (1992), 432.
- ²²² W.F. Hölderich and G. Heitmann, *Catalysis Today*, **38** (1997), 227.
- ²²³ W.K. Anderson and T. Veysoglu, *J. Org. Chem.*, **38** (1973), 2267.
- ²²⁴ A.M. Lluch, F. Sánchez-Baeza, A. Messeguer, C. Fusco and R. Curck, *Tetrahedron Letters*, **49** (1993), 6299.
- ²²⁵ S. Rozen and M. Kol, *J. Org. Chem.*, **55** (1990), 5155.
- ²²⁶ D.V. Banthorpe and S.F. Barrow, *Chem. Ind.*, **14** (1981), 502.
- ²²⁷ R. Barret, F. Pautet, M. Daudon and J.F. Sabot, *Pharm. Acta Helv.*, **62** (1987), 348.
- ²²⁸ M.F. Teixeira and O.A.C. Antunes, *Catal. Lett.*, **38** (1996), 133.
- ²²⁹ M.F. Teixeira and O.A.C. Antunes, *Catal. Lett.*, **42** (1996), 213.
- ²³⁰ N. Fdil, A. Romane, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet and A. Mortreux, *J. Mol. Catal.*, **108** (1996), 15.
- ²³¹ S. Sakaguchi, Y. Nishiyama and Y. Ishii, *J. Org. Chem.*, **61** (1996), 5307.
- ²³² R. Hutter, T. Mallat and A. Baiker, *J. Catal.*, **153** (1995), 177.

-
- ²³³ C. Cataviela, J.M. Fraile, J.I. García and J.A. Mayoral, *J. Mol Catal. A: Chemical*, **112** (1996), 259.