

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

**VALORACIÓN DE MOLÉCULAS
PLATAFORMA DERIVADAS DE
BIOMASA MEDIANTE AMINACIÓN
REDUCTIVA UTILIZANDO
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS COMO
CATALIZADORES HETEROGÉNEOS**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

JUAN DIEGO VIDAL CASTRO

Dirigida por:

Dra. SARA IBORRA CHORNET

Dra. MARÍA JOSÉ CLIMENT OLMEDO

VALENCIA, 20 DE SEPTIEMBRE DE 2017

AGRADECIMIENTOS

Antes de nada, hay que tener “conCIENCIA” que una tesis doctoral es el fruto de mucho trabajo, tiempo, dedicación y “paCIENCIA”. Reconociendo tener la colaboración de un gran número de personas que han sido pieza clave en la ejecución de este proyecto. Por eso es importante y necesario un poco de humildad para ser agradecido con cada una de ellas.

La presente memoria ha sido realizada en el ITQ bajo la dirección de Sara Iborra y María José Climent, a quienes expreso mi más sincero agradecimiento por su experiencia, labor de dirección, conocimientos y aportes transmitidos durante todos estos años.

Agradecer también al profesor Avelino Corma, por poner a mi disposición los medios necesarios para la realización de este trabajo. Mostrar mi gratitud por ayudarme a resolver problemas o aportar ideas, además de contribuir como referente del trabajo bien hecho.

A todos los amigos y compañeros de tantos buenos momentos. En especial, a mis compañeros de laboratorio 1B2, porque pasando tantas horas codo con codo, lo único que se me ocurre decir, es que son parte de la familia. Mención especial a Victoria, Javi y Víctor porque sois unos elementos; a Fran por su “capoeira” y a los más nuevos, Ferran y Javier por su aportación al “*juan-pot*”. A Borja y Lina, que aunque no fueran del 1B2, siempre han estado ahí desde el máster. Gracias por todos vuestros consejos e indicaciones, por todos los debates mantenidos y por crear buen ambiente en el laboratorio y fuera de él.

A todo el equipo de investigadores del ITQ, dispuestos a escuchar y echar una mano siempre que fuera necesario; a los Doctores Manuel Moliner y Alberto Puga por sus ratos de café y valiosos comentarios. Felicitar a Patricia Concepción y M. José Sabater, por haber colaborado directamente en algunos trabajos. Y a todo el personal de administración, gerencia y dirección del ITQ por todas las facilidades prestadas. A Marcos por todos los trámites de “gestión de tesis”. A Toni, por su profesionalidad con los pedidos. Al personal de taller, caracterización (en especial a José Miguel por todos los IR) e informática, por toda su ayuda. Reconocer también a José Gaona, gracias a sus reactores y enseñanzas.

Esta tesis está dedicada especialmente a mi familia, debo reconocer el papel de mis padres y hermano porque les debo todo lo que soy, y sin su apoyo difícilmente hubiera alcanzado esta meta; les agradezco inmensamente su motivación constante para dar y hacer lo mejor posible siempre. Gracias por todo. Dentro de familia, por supuesto, a mi mujer Fátima, reconocer su incansable apoyo y que ha sabido estar a mi lado en esta etapa. Gracias por su comprensión, amor incondicional y animarme en todo momento.

Sin olvidar los que ya se han ido. Abuelo Juan, y amigo Juanjo, donde quiera que estéis, desde aquí va mi más sentido recuerdo.

No puedo olvidarme de los muchos compañeros que han pasado pero representan un número tan elevado que me impide citarlos a todos. Agradezco a todos la ayuda prestada con gran cariño a Carmen, Pablo, Amada, Maike, Laura, Karen, Estefanía, Andrea, Claudia, Saray, Amparo, Sergio, Nacho, Nastia, Miguel, Marvin, Susana, Miriam, Diego, Ceci, Pilar, Ángel, Abde, Miguel, Judit, Paula, Faber, Fran, Iván, Eva, Sara, Nuria, Raquel, Larisha, Alberto, Eli, Isabel, Vicent, Chelo, Cristina, Belén, Marta, Jorge, Sergio, Pascual, Silvia... y a todos los que me faltan, dados por aludidos, por vuestro interés y apoyo os doy las gracias.

Por último, no me gustaría concluir sin hacer un agradecimiento a mis amigos de Cambil y Jaén por creer en mí todo este tiempo, apoyándome y animándome.

Finalmente, y no por ello menos importante, me gustaría agradecer especialmente a Cristóbal y Encarna, por despertar mi interés en la investigación, por introducirme en este camino en la Universidad de Jaén, y enseñarme que con esfuerzo y dedicación todo es posible.

A TODOS Y CADA UNO, GRACIAS.

A TOTS VOSALTRES, GRÀCIES.

A toda mi familia
y a mi pequeña ilusión

ÍNDICE

	Pág.
Capítulo I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PREFACIO. DECLARACIÓN INTERNACIONAL DE LA QUÍMICA	3
1.2. INDUSTRIA QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE	5
1.3. QUÍMICA SOSTENIBLE: “QUÍMICA VERDE”	8
1.4. LOS DOCE PRINCIPIOS DE QUÍMICA SOSTENIBLE	10
<i>1.4.1. Métrica de la química sostenible</i>	11
1.5. IMPORTANCIA DEL USO DE LOS CATALIZADORES	14
<i>1.5.1. Catálisis heterogénea</i>	17
<i>1.5.2. Catálisis heterogénea basada en nanopartículas metálicas soportadas</i>	19
1.5.3. Desactivación	23
1.6. BIOMASA: FUENTE RENOVABLE DE PRODUCTOS QUÍMICOS	25
1.7. FORMACIÓN DE ENLACES C-N. AMINACIÓN REDUCTIVA	31
1.8. REFERENCIAS	36
Capítulo II. OBJETIVOS	41

Bloque A. SÍNTESIS DE PIRROLIDONAS	43
A.1. INTRODUCCIÓN	43
A.1.1 Ácido levulínico	45
A.1.2 Pirrolidonas	47
A.1.3 Óxido de titanio como soporte	48
A.1.4 Antecedentes generales	49
Capítulo III. SÍNTESIS DE PIRROLIDONAS POR AMINACIÓN REDUCTIVA DE LEVULINATO DE ETILO	53
3.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS	54
3.1.1 Naturaleza de los centros activos del Pt en la AR quimioselectiva	66
3.1.2 Efecto del tamaño de partícula del metal en la actividad catalítica	72
3.1.3 Estudio de la generalidad del proceso	80
3.1.4 Estudio de la estabilidad y reusabilidad del catalizador	83
3.1.5 Aminación reductiva en reactor en lecho fijo	85
3.2 CONCLUSIONES	93
Capítulo IV. SÍNTESIS QUIMIOSELECTIVA DE PIRROLIDONAS A PARTIR DE LEVULINATO DE ETILO Y NITROCOMPUESTOS EN UN PROCESO MULTITETAPA	95
4.1 INTRODUCCIÓN	96
4.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE PT/TiO ₂ -NT Y PT/TiO ₂ EN LA AR DE LEVULINATO DE ETILO	97
4.2.1 Síntesis de 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas a partir de nitro-compuestos en un proceso multitetapa	105
4.2.2 Aminación reductiva catalizada por Pt soportado sobre nanotubos de TiO ₂ en un proceso multitetapa	113
4.2.3 Estabilidad y reutilización del catalizador de Pt/TiO ₂ -NT	117
4.2.4 Estudio de la generalidad del proceso	119
4.3 CONCLUSIONES	122
A.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	125
A.3. REFERENCIAS	133

BLOQUE B. SÍNTESIS DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURILAMINAS-N-SUSTITUIDAS	137
---------------------------------------------------------------------------	-----

Capítulo V. AMINACIÓN REDUCTIVA DE HMF CON CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVADO	139
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

5.1.1 5-Hidroximetilfurfural (HMF)	140
------------------------------------------	-----

5.1.2 Síntesis de 5-hidroximetil-2-furfurilaminas-N-sustituidas.....	141
----------------------------------------------------------------------	-----

5.2 ESTUDIO DE LA AMINACIÓN REDUCTIVA DE HMF CON ANILINA EN PRESENCIA DE DISTINTOS CATALIZADORES BASADOS EN METALES SOPORTADOS.....	144
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

5.2.1 Optimización de los parámetro de reacción.....	149
------------------------------------------------------	-----

5.2.2 Estudio de la generalidad del proceso.....	161
--------------------------------------------------	-----

5.2.3 Estudio de la estabilidad y reusabilidad del catalizador	164
----------------------------------------------------------------------	-----

5.3 CONCLUSIONES	167
------------------------	-----

5.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	169
--------------------------------------	-----

5.5. REFERENCIAS	172
------------------------	-----

BLOQUE C. SECCIÓN EXPERIMENTAL	175
--------------------------------------	-----

6.1 Técnicas de Caracterización estructural. Difracción de rayos X (DRX)	177
--------------------------------------------------------------------------------	-----

6.2 Técnicas de caracterización morfológica y textural	180
--------------------------------------------------------------	-----

6.2.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	180
----------------------------------------------------------	-----

6.2.2 Adsorción de Nitrógeno para Determinación del Área Superficial BET y Distribución de Tamaños de Poro.....	183
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

6.2.3 Espectroscopía FTIR.....	186
--------------------------------	-----

6.2.4 Quimisorción	190
--------------------------	-----

6.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	191
----------------------------------------------	-----

6.2.4 Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS).....	192
----------------------------------------------------------	-----

6.3 Técnicas de determinación química	195
---------------------------------------------	-----

6.3.1 Análisis por Espectrometría Óptica de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)	195
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

6.2.2 Análisis por Cromatografía de Gases (GC)	196
------------------------------------------------------	-----

6.2.3 RMN	189
-----------------	-----

6.4 Técnicas de preparación de nanopartículas metálicas soportadas	201
--------------------------------------------------------------------------	-----

6.5 Referencias	203
CONCLUSIONES GENERALES	205
RESUMEN, RESUM y SUMMARY	209
PUBLICACIONES	215

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS

%	: Porcentaje
mol%	: Fracción molar
τ	: Tiempo de contacto
$^{\circ}\text{C}$: Grados centígrados
Å	: Ångström
5-MFP	: 5-metil fenil pirrolidona
(acac) ₂	: Acetilacetato
Al ₂ O ₃	: Oxido de Aluminio
AL	: Ácido Levulínico
AN	: Anilina
AR	: Aminación reductiva
BET	: Brunauer Emmett Teller
CA	: Carbón activado
Cat	: Catalizador
CeO ₂	: Óxido de cerio
Col	: Colaboradores
Conv.	: Conversión
dec	: Decorado
DRX	: Difracción de Rayos X

-
- DTP : Distribución tamaño partícula
- E_a : Energía de activación
- EPA : Environmental Protect Agency
- Factor-E : Factor ambiental, del inglés, “Environmental Factor”.
- FTIR : del inglés, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy”
- GC-MS : Gas Chromatography-Mass Spectrometer (Cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas).
- H_2 : Hidrógeno
- HMF : 5-Hidroximetilfurfural
- ICP : Plasma Acoplado por Inducción
- IR : Espectroscopía Infrarroja
- LE : Levulinato de etilo
- MgO : Óxido de Magnesio
- nm : nanómetro
- N_2 : Nitrógeno
- NB : Nitrobenzeno
- NPs : Nanopartículas
- P : Presión
- PSD : Distribución del tamaño de partícula
- Rend. : Rendimiento
- RMN : Resonancia Magnética Nuclear.
- SMSI : Fuerte interacción metal soporte (del inglés, Support Metal Strong Interaction)
- Sel. : Selectividad
- S/C : Relación Sustrato/Catalizador
- t : Tiempo
- T : Temperatura

-
- TEM : Microscopía electrónica de transmisión (siglas TEM del inglés)
- TiO₂ : Oxido de Titanio
- TGA : Análisis Termogravimétrico
- TOF : Actividad específica de centro activo, del inglés, Turn Over Frequency
- TON : Núm. de renovación de centro activo, del inglés, Turn Over Number
- TPD : Desorción a temperatura programada
- u.a. : unidades arbitrarias
- WHSV : Velocidad espacial por unidad de peso y tiempo
- XPS : Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X
- XRD : Difracción de Rayos X (del inglés, X-ray Diffraction)

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



1.1 PREFACIO

DECLARACIÓN INTERNACIONAL DE LA QUÍMICA

El contenido de la reciente Declaración Internacional de la Química¹ que aquí se resume, ha sido motivo de reflexión y motivación de la presente tesis doctoral.

1. Fortalecer la concienciación social acerca del incalculable valor que aporta la ciencia en general, y de manera muy particular la Química.
2. Promover la confianza social y apoyo público a la ciencia como fuente de conocimiento, que ha permitido avanzar a la Humanidad.
3. Es necesario promover la excelencia en la educación científica, la investigación y la innovación tecnológica, así como su difusión.
4. Reconocer, valorar y apoyar la fundamental labor de los científicos/as que investigan y desarrollan los productos y aplicaciones, y la labor del docente en la formación científica de generaciones futuras.

5. Potenciar el desarrollo industrial de la Química y la competitividad de este sector, el cual permite trasladar los avances del laboratorio a las personas.
6. Asociar el conocimiento científico con las decisiones políticas para garantizar la protección de las personas y del medio ambiente.
7. Apostar de manera continuada por la I+D+i como herramienta fundamental para crear ventajas competitivas sostenibles actuales y futuras.
8. Valorar la Química en un nuevo modelo de Economía Circular que será parte de la solución al continuo crecimiento de la población del planeta.
9. En línea con los Objetivos del Desarrollo Sostenible, es necesario el compromiso con la protección del planeta y sus recursos naturales.

1.2 INDUSTRIA QUÍMICA Y DESARROLLO SOSTENIBLE

La Industria Química, por definición, se encarga de las transformaciones químicas, procesando las materias primas (naturales y sintéticas) en productos con valor añadido y de mayor interés.² Cada vez es más difícil ignorar que la química ha proporcionado grandes progresos y ha tenido un impacto indiscutible en la mejora de la calidad de vida y en el desarrollo de nuestra sociedad actual. Además de esto, la Química es capaz de resolver, en mayor o menor grado los problemas de las hambrunas (con la preparación de fertilizantes y plaguicidas para la agricultura), de las enfermedades (con el desarrollo de nuevos fármacos), de la energía (con el desarrollo de combustibles) y los problemas de la búsqueda de nuevos materiales.^{2,3}

La química junto a la tecnología son la base de prácticamente todos los avances científicos, tecnológicos e innovadores que nos han permitido progresar a la sociedad de confort como la conocemos a día de hoy, pero en la búsqueda de mayor esperanza y calidad de vida, se han generado problemas ambientales como la contaminación o el cambio climático.⁴

Desde finales de la década de los años 60, la contaminación ambiental empezó a tener una gran importancia y fue convirtiéndose en un problema reconocido a nivel mundial. La producción de residuos químicos provenientes de la industria fue uno de los problemas ambientales más preocupantes en el área de la Industria Química.

El desarrollo económico, tecnológico y social no han promovido la preservación de la Tierra como lugar donde poder vivir en un futuro, de modo que la protección del medio ambiente ha pasado a ser un objetivo más del desarrollo global. De no ser así, los excesos de contaminantes y la sobreexplotación de los recursos se convertirán en la mayor barrera para la propia supervivencia humana.⁵

La sostenibilidad industrial tiene como objetivo lograr una producción, procesamiento y el desarrollo sostenible, por lo que necesita de la química para ello.⁶ Para tratar de remediar este problema surgió una nueva filosofía, la “Química Verde”, que se basa en el diseño de procesos y productos químicos que permitan reducir o eliminar en lo posible la generación y el uso de sustancias químicas peligrosas, tanto para las personas como para el medio ambiente. Promoviendo siempre un desarrollo global y sostenible como estrategia de futuro y que suponga un progreso humano sostenido.⁷

La Química Sostenible se engloba dentro de una filosofía mayor, la del desarrollo sostenible:

« El desarrollo sostenible es aquel que satisface las necesidades actuales sin poner en peligro la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades ».^{8,9}

La justificación del desarrollo sostenible proviene del hecho de tener unos recursos naturales limitados susceptibles de agotarse, tanto como del hecho de que una creciente actividad económica sin

más criterio que el económico, produce graves problemas medioambientales que pueden llegar a ser irreversibles.

Se debe de hacer frente a todos los desafíos que se presentan a menudo en esta sociedad, y que aumentan con el crecimiento demográfico, como lo son el abastecimiento de agua, energía, alimentos, el acceso a la salud y tratamientos médicos, la protección del medio ambiente y la lucha contra el cambio climático; donde la Química no es un problema, sino que el desarrollo sostenible necesita la constante y relevante capacidad permanente para aportar soluciones a las demandas actuales. La Química, en sinergia con otras ciencias y áreas de conocimiento, seguirá asumiendo la responsabilidad de dar respuesta y soluciones sostenibles a la humanidad.

1.3 QUÍMICA SOSTENIBLE: “QUÍMICA VERDE”

La preocupación por las cuestiones ambientales ha hecho que en los últimos años surja todo un enfoque dentro de la química (Química Sostenible), cuyo objetivo es prevenir la contaminación desde su origen.¹⁰

La Química Sostenible o “Química Verde”,¹¹ presenta una serie de ventajas entre las que cabe destacar que es lógica (desde el punto de vista científico), más segura (que los procesos convencionales), con un menor coste y compatible con el desarrollo sostenible.¹²

Hay que recalcar, que no es una especialidad dentro de la química, sino un conjunto de principios, conocimientos y aplicaciones para abordar el desarrollo sostenible previniendo la contaminación desde el origen. Es una materia multidisciplinar que implica las distintas especialidades de la química, bioquímica, ingeniería química, toxicología y legislación, y que aborda todo el proceso de elaboración de un producto químico.⁴

Los pilares de la química sostenible vienen dados por las siguientes premisas:

- ✓ -Reemplazar: materias y procesos peligrosos y no sostenibles.
- ✓ -Reducir: uso de energía y de productos químicos.
- ✓ -Reciclar: reusar al máximo.

En definitiva, antes de nada hay que “recapacitar” y sustituir de forma sostenible, recapacitando como se podrían mejorar los procesos, para luchar contra el cambio climático.

Como ejemplos de procesos que utilizan la química ‘verde’, podríamos señalar, la fabricación de ibuprofeno. Anteriormente, su síntesis generaba un 60% de residuos, pero en la actualidad, mediante el uso de dos etapas catalíticas de hidrogenación y carbonilación, los residuos generados son del 1%. Se logra así, un proceso más limpio y se reduce el coste del producto.¹³

Un segundo ejemplo es la producción de óxido de etileno, un compuesto que desempeña un papel muy importante en la industria, que en el pasado se realizaba a través de un procedimiento que utilizaba cloro, carbonato cálcico y otros compuestos dando lugar a una gran cantidad de residuos. En la actualidad, se parte de etileno y, por reacción con oxígeno del aire, ayudada por un catalizador, la eficiencia es total, y no se genera residuo alguno.¹⁴

1.4 LOS DOCE PRINCIPIOS DE QUÍMICA SOSTENIBLE

Los doce Principios de la Química Verde fueron desarrollados por Paul Anastas y John Warner; y ayudan a valorar la sostenibilidad de un proceso químico, en basa a las siguientes condiciones:

Tabla 1.1. Los doce principios de la química sostenible.¹⁵

- 1. Prevenir la creación de residuos**
- 2. Maximizar la economía atómica**
- 3. Diseñar síntesis químicas menos peligrosas**
- 4. Diseñar productos y compuestos seguros**
- 5. Usar disolvente y condiciones de reacciones seguras**
- 6. Incrementar la eficiencia energética**
- 7. Usar materias primas renovables**
- 8. Evitar derivados químicos**
- 9. Usar catalizadores**
- 10. Diseñar productos biodegradables**
- 11. Analizar en tiempo real los procesos para evitar la contaminación**
- 12. Minimizar los riesgos de accidentes**

Los 12 principios esbozan los aspectos clave para la comprensión y el diseño eficaz de catalizadores necesarios para lograr las aspiraciones de una industria química más limpia y sostenible. Aunque es obvio que puede ser imposible cumplir todos los principios de manera simultánea.

Lo que en realidad pretende la química verde es desarrollar una química lo más benigna posible, que tenga en cuenta el mayor número posible de los principios enunciados.

Teniendo en cuenta lo enumerado anteriormente, una “síntesis ideal” puede ser aquella que contemple los siguientes puntos: economía atómica, mínima obtención de productos secundarios, una única etapa de reacción, utilización de reactivos no contaminantes, ni agresivos con el medio ambiente y uso de energías renovables.¹⁶

1.4.1 MÉTRICA DE LA QUÍMICA SOSTENIBLE:

ECONOMÍA ATÓMICA, FACTOR “E” Y COEFICIENTE “Q”

La economía atómica (EA) es un concepto introducido por Trost¹⁷ en el año 1991. Proporciona información de la cantidad de átomos introducidos como reactivo que forman parte del producto final:

$$\text{Economía Atómica} = \frac{\text{Peso molecular del producto final}}{\text{Suma de los pesos moleculares de todas las sustancias}} \times 100$$

Ecuación 1.1. Fórmula para cuantificar la economía atómica.

Otro de los conceptos surgidos a raíz de los principios de la Química Verde ha sido el Factor E, que relaciona la cantidad de material de desecho generado en un proceso, por cantidad de producto obtenido:

$$\text{Factor } E = \frac{\text{Peso residuos (Kg.)}}{\text{Peso productos (Kg.)}}$$

Ecuación 1.2. Cálculo del Factor E.

En la Tabla 1.2 se muestra la magnitud del problema en los distintos ámbitos de la Química Industrial; muy al contrario de lo que cabría pensar, las industrias farmacéuticas y de Química Fina son las que relativamente más productos secundarios o residuos generan.

Los valores de Factor E tan grandes para este tipo de procesos, son debidos a la necesidad de varios pasos de síntesis, al uso de catalizadores homogéneos en proporción estequiométrica y a la necesidad de emplear etapas de neutralización y aislamiento del producto final.

Tabla 1.2. Factor E para distintas industrias químicas.^{18,19}

	Productos (tn/año)	Factor E
<i>Industria Petroquímica</i>	10 ⁶ -10 ⁸	< 0.1
<i>Síntesis de productos químicos "bulk"</i>	10 ⁴ -10 ⁶	1–5
<i>Química Fina</i>	10 ² -10 ⁴	5–50
<i>Industria Farmacéutica</i>	10 ¹ -10 ³	25–100

Cuanto mayor es el Factor E, mayor cantidad de productos de desecho y consecuentemente mayor impacto medioambiental. Evidentemente lo ideal en cuanto a "comportamiento verde" supondría un factor E cero, lo que implicaría que todos los materiales que intervienen en un proceso, quedarán integrados en el producto final.

Sin embargo, no solo es importante considerar la cantidad de sub-productos generados, sino también la naturaleza y grado de toxicidad de los reactivos utilizados, así como de los desechos finales, ya que las legislaciones vigentes en países desarrollados son muy exigentes en lo relativo al vertido de efluentes, residuos sólidos, transporte, almacenamiento y uso de reactivos peligrosos y nocivos para el hombre y el medio ambiente. De hecho, para hacer una evaluación real de los procesos industriales, se utiliza un factor de impacto Q, que gradúa la agresividad hacia el medio ambiente de un reactivo, multiplicado por el Factor E. Como resultado se obtiene un Factor Medioambiental EQ.²⁰

$$EQ = \text{Factor } E \cdot Q$$

El factor de impacto Q se determina a partir de las frases R de cada uno de los compuestos empleados y del impacto medioambiental que supone su producción, éste a su vez, se cuantifica a partir de los precios de mercado de los productos, puesto que un aspecto importante del desarrollo sostenible es que los precios de los productos deben reflejar todos los costes, no solo económicos sino también medioambientales y sociales.²¹

1.5 IMPORTANCIA DEL USO DE LOS CATALIZADORES

Desde que en 1835, Berzelius definiera por primera vez “una sustancia cuya mera presencia induce reacciones que de otro modo no tendrían lugar”, la catálisis ha sido un proceso clave en las reacciones químicas. Alrededor del 80% de los procesos dependen de la catálisis de alguna forma, lo que explica la importancia de los procesos catalíticos y el esfuerzo que se le dedica en la actualidad.²² Además, no podemos olvidar dos hechos en los que radica también su importancia: ninguna forma de vida existiría sin enzimas, y la sociedad moderna no hubiese alcanzado el grado de desarrollo que posee sin los catalizadores.²³ De ahí que la investigación en catálisis sea uno de los principales campos en ciencia aplicada e involucre a otras áreas de la química (especialmente en química organometálica y ciencia de los materiales).²⁴

Como se ha podido ver en los principios anteriores, la catálisis constituye uno de los cimientos sobre los que se construye la Química Sostenible. Fue un éxito el uso de una cantidad diminuta de un catalizador para acelerar la reacción requerida e inhibir reacciones secundarias. Y se ha convertido en una herramienta fundamental para mejorar la economía atómica, prevenir la formación de residuos, mejorar la eficiencia energética, reducir el tiempo del proceso, y reducir la derivatización; de ahí que hoy en día se reemplacen rutas estequiométricas por otras catalíticas.^{20,25}

Por definición, un catalizador es una sustancia (compuesto o elemento) que añadida en poca cantidad a una reacción química es capaz de acelerar la velocidad, permaneciendo inalterado (idealmente no se consume durante la reacción) y sin afectar a su situación de equilibrio. Los catalizadores no alteran el balance energético final de la reacción química, solo proporcionan un camino de reacción alternativo, que permite que se alcance el equilibrio con mayor velocidad. Además, el catalizador puede influir en la selectividad de las reacciones químicas y depende de factores tales como la estructura superficial, propiedades electrónicas, estado de oxidación/reducción y propiedades texturales entre otras.

Las reacciones catalizadas pueden ser consideradas como un ciclo de reacciones (ciclo catalítico) que se repite múltiples veces (en un sistema ideal) hasta que los reactivos se han consumido y se ha formado el producto deseado.

Los catalizadores pueden ser clasificados dependiendo de si existe un catalizador en la misma fase que el sustrato o no; con lo que se diferencia entre catálisis homogénea, donde todos los reactivos involucrados en el proceso, incluyendo el catalizador, están en la misma fase; y la catálisis heterogénea es aquella en la que el catalizador y los reactivos se encuentran en fases diferentes y por lo tanto, se puede separar fácilmente por filtración al final de la reacción.

Y existen diferentes tipos para clasificar los procesos catalíticos: catálisis ácida y básica, enzimática, electrocatálisis, fotocatálisis y redox.

Existen diversas reacciones químicas que involucran la presencia de catalizadores de diversa naturaleza, para la formación de enlaces C-C, condensación aldólica, reacciones de acoplamiento de Heck, Suzuki, reacción de Wittig, Diels-Alder, etc.

Es necesario mencionar que el catalizador tiene un tiempo de vida limitado, como en el caso de metales de transición, que se desactivan con el tiempo; aunque muchos de ellos pueden reusarse o reutilizarse en otros procesos.

Históricamente, los catalizadores heterogéneos basados en níquel, platino, paladio y otros metales de transición se introdujeron por primera vez en procesos de hidrogenación (inicialmente para la reducción de alquenos) y después se ensayaron para otras transformaciones como aminaciones reductivas.²⁶

1.5.1 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

Los catalizadores heterogéneos son un pilar fundamental para la producción mundial de combustibles y productos químicos. Utilizándose en una amplia gama de situaciones, desde en el convertidor catalítico de los automóviles (reduciendo las emisiones nocivas), el craqueo en el sector petroquímico, la síntesis de amoníaco mediante el proceso Haber, y hasta la promoción de las reacciones en síntesis de química fina. Estos procesos no se podrían implementar a una escala tan importante sin la explotación de los catalizadores.²⁷

Una de las ventajas de los catalizadores heterogéneos es que su selectividad (regio-, quimio-, enantio- y estereoselectividad) se puede controlar mediante el ajuste de sus propiedades fisicoquímicas. Por este hecho, la catálisis heterogénea es más atractiva, aunque también tiene sus inconvenientes (problemas de difusión, procesos catalíticos complejos, etc.). La difusión de los reactivos a la superficie de contacto y la difusión de los productos desde dicha superficie puede ser la etapa controlante de la velocidad y una desventaja para el proceso catalítico.

En la Tabla 1.3 se representan las diferencias más importantes entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos. Siendo muy significativas las diferencias entre ambas. Destacando algunas ventajas de los catalizadores heterogéneos, nos encontramos que inmovilizan las especies activas en el soporte, su fácil manipulación y que permiten una recuperación sencilla.

Tabla 1.3. Diferencias generales entre los dos tipos de catálisis. Homogénea vs. Heterogénea.

	Cat. homogéneos	Cat. heterogéneos
Centros activos	Todos los átomos	Sólo átomos superficiales
Selectividad	Alta	Variable
Problemas de difusión	Nulos	Presentes
Condiciones de reacción	Medias	Severas
Aplicabilidad	Limitada	Extensa
Pérdida de actividad	Irreversible	Reversible
Estructura	Definida	Indefinida
Estabilidad térmica	Baja	Alta
Separación	Laboriosa	Fácil
Vida del catalizador	Variable	Larga
Costes por pérdida	Alta	Baja
Mecanismo	Asequible	Menos asequible

Un catalizador heterogéneo soportado es un material catalíticamente activo distribuido o depositado en pequeñas cantidades sobre la superficie de un soporte poroso, que puede ser inerte o contribuye a la actividad catalítica al aumentar el área superficial..

Los catalizadores soportados, junto con los sólidos ácidos, constituyen la parte más importante de los catalizadores heterogéneos y son los que tienen el mayor impacto económico, especialmente en procesos de refinado de petróleo e industrias de la química fina.

Las principales razones por las que se utilizan catalizadores soportados en industria son por su precio, actividad, selectividad y regenerabilidad. Por lo que el diseño y desarrollo de nuevos sistemas

catalíticos que muestren alta actividad y selectividad es de vital importancia para la mejora de los procesos actuales como para el desarrollo de otros nuevos inexistentes a día de hoy.²⁸

1.5.2 CATÁLISIS HETEROGÉNEA BASADA EN NANOPARTICULAS METÁLICAS SOPORTADAS

Desde que en 1912, Paul Sabatier recibiera el Premio Nobel de Química²⁹ por el uso de metales finamente divididos en reacciones de hidrogenación, la catálisis heterogénea basada en nanopartículas se ha desarrollado inmensamente. Los catalizadores soportados son materiales sólidos que están conformados principalmente por un soporte y por una especie activa dispersada sobre la superficie del soporte. Las reacciones catalizadas por éstos juegan un papel importante en muchos procesos industriales.³⁰

Tras toda la investigación y desarrollo llevados a cabo durante décadas, se han producido un gran número de catalizadores heterogéneos, muchos de ellos están basados en nanopartículas metálicas soportadas,³¹ cuyas características requieren de estudios a un nivel de observación nanométrico. En algunos casos, también existe una sinergia entre metal y soporte, dando lugar a un catalizador bifuncional.^{32,33}

Los objetivos principales del soporte son de servir de base para la fase metálica (permitiendo mejorar y optimizar su dispersión), o ser activo e intervenir directamente en la reacción. Pueden presentar

propiedades muy diferentes entre sí, como pueden ser el área superficial, el volumen de poro, la acidez/basicidad, las propiedades electrónicas y geométricas. Los materiales más explotados como soportes son sólidos porosos como las especies zeolíticas, carbonáceas, aluminosilicatos, óxidos metálicos, sumados a los nuevos materiales mesoporosos, materiales metal-orgánicos (MOFs) y redes poliméricas, que aportan mejoría en cuanto al área superficial y permiten una mayor especificidad sobre la síntesis de nuevos materiales catalíticos con propiedades controladas. En general, lo ideal es buscar soportes con una elevada porosidad y alta área superficial, para que el área activa por unidad de volumen sea elevada y la difusión de reactivos y productos resulte favorecida.

La superficie, la morfología y la porosidad inherente (es decir, las arquitecturas mesoporosas y ordenadas) desempeñan un papel fundamental en la determinación de la dispersión del centro activo, el tamaño de las nanopartículas y la cinética de difusión de los sustratos.³⁴ La aparición de interacciones entre el soporte (ácido/base) y el metal, proporcionan una versatilidad adicional en la actividad. La selectividad deseada y la cinética de reacción pueden ser dirigidas a través del conocimiento del comportamiento de soporte, lo que permite un diseño de catalizador inteligente.

Se ha revelado como indispensable la denominada nanociencia, que se define como *“el estudio de los fenómenos y manipulación de materiales a escala atómica, molecular y macromolecular, donde sus propiedades difieren, de forma significativa, de las mismas a gran esca-*

la". Y la nanotecnología que "es el diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control de la forma y del tamaño a escala nanométrica".³⁵ Así, el control del tamaño de la partícula metálica resulta ser un parámetro decisivo al trabajar con metales soportados.³⁶ En general, las reacciones se producen sobre la superficie del catalizador, pero la morfología y el tamaño pueden influir en la actividad debido a la diferente coordinación de los átomos metálicos que forman la estructura de la partícula.³⁷ Cuando las partículas metálicas son muy pequeñas, tenemos muchos átomos con números de coordinación muy bajos, como resultado, la partícula será inestable y muy reactiva presentando como principal problema su desactivación por procesos de sinterización.³⁸

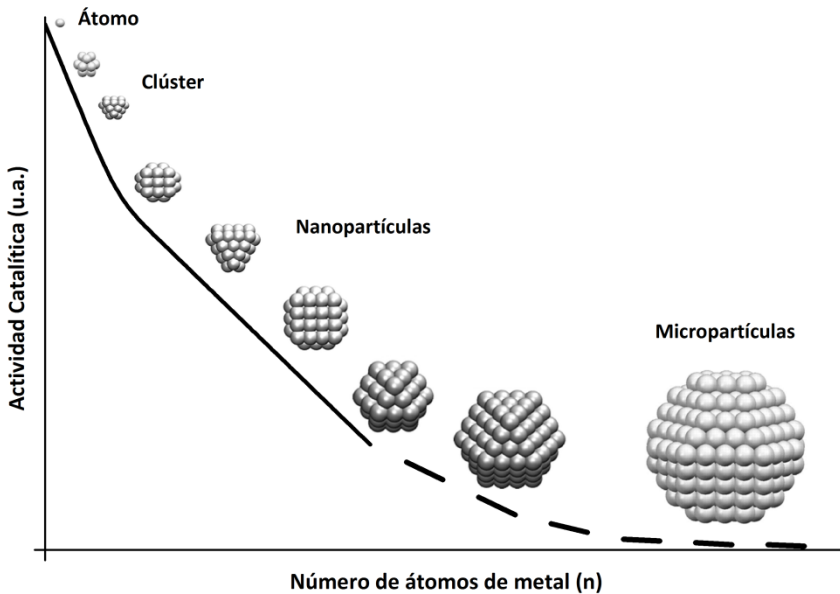


Figura 1.1. Gráfico con la actividad catalítica frente al número de átomos del metal.

En ciertos casos, cuanto menor sea el tamaño de la partícula metálica, menos acusada será la función metálica de la misma, haciéndose notar en mayor medida el efecto del soporte. Por otro lado, un tamaño de partícula demasiado grande no es deseable, debido a que la mayor parte del metal se encuentra en el interior de la partícula y es por tanto inaccesible para los reactivos (Figura 1.1). Las partículas de gran tamaño poseen principalmente grandes planos de cristal, mientras que las partículas de menor tamaño muestran principalmente átomos en bordes y aristas. Ambas estructuras influyen fuertemente en la actividad específica y la selectividad.

El desarrollo de nanomateriales metálicos ha sido un tema de gran interés entre los investigadores y las empresas en las últimas décadas debido a las propiedades catalíticas que estos materiales exhiben cuando están en la escala nanométrica.³⁹

Las nanopartículas metálicas se obtienen comúnmente a través de reacciones de reducción de iones metálicos de una sal. Durante estas reacciones, cuando la concentración de átomos metálicos alcanza un nivel de sobresaturación, tiene lugar el proceso de agregación, formándose pequeñas agrupaciones o núcleos (proceso de auto-nucleación). Una vez que comienza este proceso, los cúmulos crecen rápidamente y se producen los nanocristales del metal.⁴⁰

1.5.3 DESACTIVACIÓN

La desactivación de los catalizadores heterogéneos puede constituir una desventaja importante del proceso. Por ello, el estudio de las causas de desactivación es fundamental para diseñar una estrategia de recuperación de la actividad catalítica.^{41,42} La desactivación del catalizador puede estar originada por diferentes causas (Figura 1.2):

- 1) Formación de coque en el sitio activo por especies carbonosas, también llamado coquización.
- 2) Envenenamiento. Unión fuerte por quimisorción de subproductos sobre la superficie del catalizador, bloqueando los centros activos y disminuyendo la actividad.
- 3) Sinterización o aglomeración de nanopartículas.
- 4) Degradación mecánica.
- 5) Migración de las especies activas mediante lixiviación en solución (“leaching”).
- 6) Transformación química de especies activas (es decir, oxidación o reducción del metal empleado), favorecidas por las altas temperaturas.

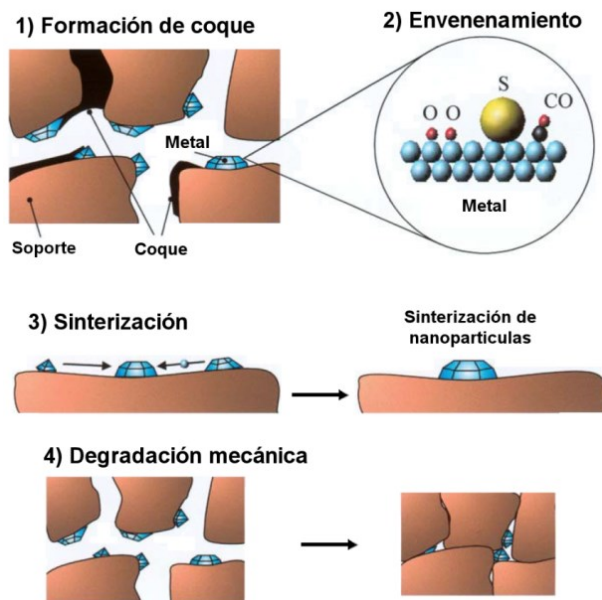


Figura 1.2. Mecanismos de desactivación.

(Imagen extraída de: <http://jultika.oulu.fi/Record/isbn951-42-6954-3>).

El mecanismo de desactivación del catalizador se ha postulado como un proceso complejo, y se puede clasificar como procesos térmicos, mecánicos y químicos. Las condiciones de reacción determinan a menudo el tipo y la velocidad de los fenómenos de desactivación. Y para alargar la vida útil de los catalizadores, se pueden regenerar o reactivar recuperando su actividad inicial.⁴³

1.6 BIOMASA: FUENTE RENOVABLE DE PRODUCTOS QUÍMICOS

La biomasa por definición, es el término utilizado para designar aquella materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, susceptible de ser aprovechada química⁴⁴ y energéticamente.⁴⁵ Por lo tanto, serían materias primas de tipo renovable, que se originan a partir de materia orgánica formada por vía biológica. De esta definición se excluye la materia orgánica de origen fósil, que aunque es materia orgánica biológica tiene su origen hace millones de años.

La biomasa, junto con el CO₂, son las únicas fuentes primarias de carbono en la tierra. Y desde tiempos remotos el hombre ha utilizado la biomasa como fuente energética para realizar sus tareas cotidianas, como por ejemplo con la combustión de madera. Además, la biomasa ha sido empleada a través de la historia para extraer una valiosa cantidad de productos tales como fármacos, saborizantes y fragancias, además de proporcionar alimentos, piensos y energía.

La humanidad es altamente dependiente del uso de recursos fósiles, promovido con un imparable consumo de combustibles, producción de plásticos, fibras sintéticas y nuevos materiales más complejos, que requieren cada vez más de una mayor cantidad de materias primas. Los problemas ambientales asociados han promovido una investigación muy activa dirigida a la transformación de la biomasa, como fuente renovable de carbono, para la producción de combusti-

bles^{44,46} y productos químicos.⁴⁷⁻⁴⁹ Los investigadores advierten de una gran necesidad de reducir o eliminar nuestra dependencia con el petróleo tan pronto como sea posible, debido a su naturaleza no renovable. Por tanto, son enormes los esfuerzos que se dedican para buscar una alternativa que satisfaga las necesidades actuales y futuras.⁵⁰⁻⁵²

Por ello, la transformación de moléculas plataformas derivadas de la biomasa lignocelulósica (materiales de partida o bloques de construcción para producir productos químicos por medio de rutas catalíticas) es reconocida en las últimas décadas como clave para convertir la biomasa en combustibles y productos químicos.^{53,54} Lo ideal es sustituir de forma progresiva compuestos petroquímicos por compuestos renovables y sostenibles. Y la derivatización de compuestos provenientes de la biomasa, es un paso clave en la valorización de los productos químicos.⁴⁹

Los factores responsables del atractivo de la biomasa como fuente de energía y conversión de biomasa a productos químicos son:

- ✓ Cambio climático y necesidad de reducir los gases de efecto invernadero.
- ✓ Necesidad de buscar fuentes de carbono renovables alternativas.
- ✓ El encarecimiento del precio del petróleo y su localización, principalmente en países conflictivos.
- ✓ Mejorar la confianza del público en la industria química.
- ✓ Posibilidad de utilizar los conocimientos científicos para optimizar el proceso de obtención de energía y productos químicos.

Como alternativa a las fuentes fósiles, la biomasa se presenta como fuente renovable de productos químicos. Por ello en la actualidad, se están realizando avances importantes en catálisis⁵⁵ para la valorización de la biomasa, transformándola en polímeros, disolventes, surfactantes, fibras, lubricantes, agroquímicos, fármacos y un largo etcétera.^{47,49} Además, la aplicación de la catálisis en estos procesos de valorización supone una ventaja y ayuda para reducir la huella ecológica.⁵⁵

Por razones socio-éticas, la materia prima no debe competir con la cadena alimentaria, con lo que la fracción más interesante para ser usada como renovable es la biomasa lignocelulósica; la cual está constituida principalmente por celulosa (40-50%), hemicelulosa (20-30%) y lignina (20-25%), y se puede encontrar disponible en madera, cultivos, residuos (agrícolas, forestales, microalgas y de las industrias alimentarias o del papel) y corrientes de desechos sin valor.⁵⁶

La celulosa es un polisacárido de cadenas lineales formadas por unidades de glucopiranosas, unidas por enlaces 1-4 glicosídicos en la configuración α , con un peso molecular medio de alrededor de $n=100000$; con fórmula empírica general $(C_6H_{10}O_5)_n$. La hemicelulosa es un heteropolisacárido complejo formado por azúcares C_5 y C_6 , que existe en asociación con la celulosa en las paredes celulares. Esta mezcla de polisacáridos está compuesta mayoritariamente de azúcares como la glucosa, manosa, xilosa, arabinosa y galactosa; y posee un peso molecular promedio inferior a $n=30000$.

Por otra parte, la lignina es un complejo polimérico aromático y altamente ramificado, que forma parte de la pared celular de cierto tipo de biomasa, especialmente la procedente de la madera, y está a menudo unida a fibras de celulosa para formar complejos lignocelulósicos.

En la Figura 1.3, se pueden contemplar los métodos disponibles para la transformación de la biomasa y que pueden ser divididos en tres categorías: rutas termoquímicas, químicas y biológicas.

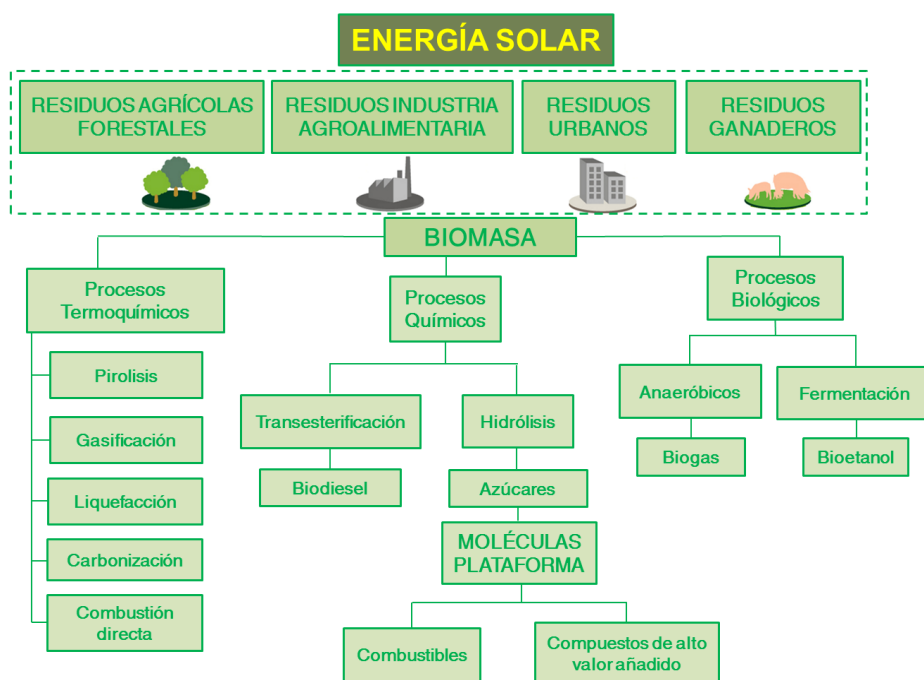


Figura 1.3. Posibles rutas de transformación de la biomasa disponibles actualmente.

Los procesos de transformación termoquímicos han sido estudiados e incluyen la pirolisis, la gasificación, la liquefacción directa, la carbonización y la combustión. El proceso de pirólisis se lleva a cabo a temperaturas entre 350 y 500 °C y se obtienen gran cantidad de compuestos altamente oxigenados, viscosos, corrosivos, relativamente inestables y químicamente muy complejos. La gasificación se lleva a cabo a temperaturas de 700-1000 °C, y se producen gases combustibles o gas de síntesis. La combustión directa de biomasa es el proceso más antiguo de aprovechamiento en el que se transforma la energía química almacenada en calor. Y la carbonización es un proceso en el cual la materia orgánica se descompone bajo la influencia de la temperatura (entre 200-250 °C) a presión autógena.

Existe otra manera de procesar la biomasa que requiere de la separación de sus compuestos (celulosa, hemicelulosa y lignina). Esta ruta permite la obtención de azúcares de 5 y 6 carbonos mediante los procesos de hidrólisis de hemicelulosa y celulosa respectivamente. Estos azúcares pueden convertirse en biocombustibles y productos químicos a través de procesos de fermentación (como es el caso del bioetanol y biobutanol) y procesos químicos.

Dentro de los procesos químicos, una aproximación muy importante para la conversión de biomasa es a través de la transformación de moléculas plataforma.^{53,54} Estas moléculas fueron seleccionadas por investigadores del *Pacific Northwest National Laboratory* (USA) y del *National Renewable Energy Laboratory* (USA) y comprenden una serie de compuestos que pueden ser fácilmente transformables en

otros productos de alto valor añadido.⁵³ La estructura química de las principales moléculas plataforma se presenta en la Figura 1.4.

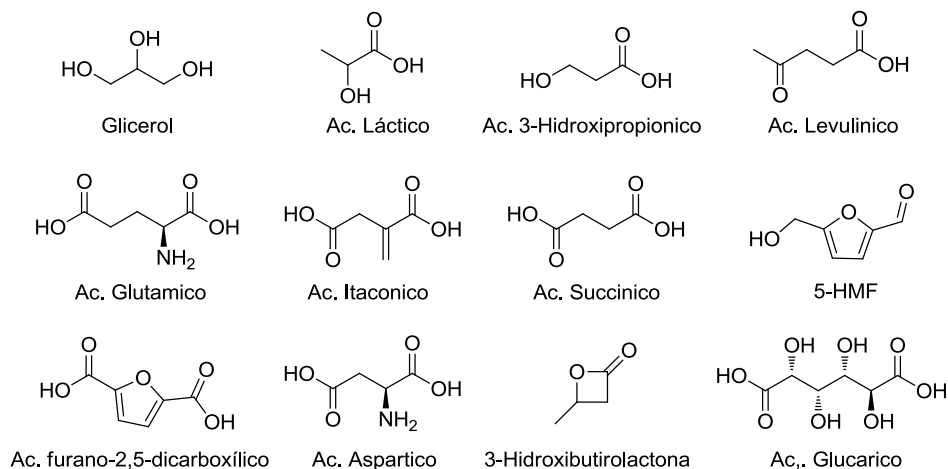


Figura 1.4. Estructura química de las principales moléculas plataforma.

En esta tesis se ha realizado un estudio de la conversión de dos de estas moléculas plataforma, el ácido levulínico (AL) y el 5-hidroximetilfurfural (HMF), en compuestos de alto valor añadido mediante un proceso de aminación reductiva (AR) utilizando catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas metálicas soportadas.

Hoy en día, el HMF y el ác. levulínico son consideradas especies químicas muy versátiles y prometedores,⁵⁷ y con potencial para la producción de biocombustibles y otros bioproductos de interés.⁵⁴ Se pueden producir a través de una ruta sintética de bajo coste, como la deshidratación ácida de hidratos de carbono.⁴⁸

1.7 FORMACIÓN DE ENLACES C-N: AMINACIÓN REDUCTIVA

El enlace carbono-nitrógeno es un enlace covalente fundamental presente en la naturaleza y forma parte de muchos materiales que utilizamos en nuestra vida cotidiana. Por ejemplo, los enlaces C-N están presentes en los 20 aminoácidos y en los ácidos nucleicos de los seres vivos. Muchas de las sustancias que usamos a diario contienen enlaces C-N⁵⁸: sustancias con actividad biológica (fármacos, drogas o pesticidas), aditivos alimentarios y cosméticos, surfactantes y desinfectantes (basados en sales de amonio cuaternario) y materiales poliméricos (Nylon 6,6). Muchos productos naturales y farmacéuticos contienen el grupo amino en su estructura química, como por ejemplo las anfetaminas, fármaco muy utilizado que se obtiene mediante una reacción de AR.⁵⁹

Como nota histórica, mencionar que la primera vez que se formó un enlace C-N en el laboratorio, fue en la síntesis de la urea.⁶⁰ Mientras que la utilización de metales de transición (Cu) como catalizador para formar este tipo de enlaces fue publicado por primera vez por Fritz Ullmann⁶¹ en 1903.

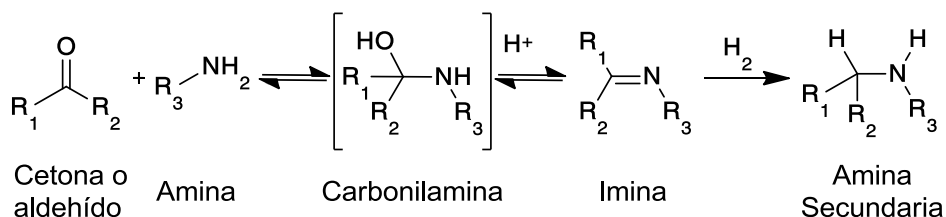
En las últimas décadas se ha incrementado el desarrollo de reacciones de formación de enlaces C-N catalizadas por metales de transición, siendo particularmente herramientas indispensables en la química sintética moderna y que resultó ser un desafío para los químicos hace unas décadas. Por eso, aun hoy en día el desarrollo de nuevas metodologías que permitan sintetizarlos de manera más efi-

ciente, continúa siendo un tema de interés. Exceptuando el proceso clásico de síntesis de aminas por reacción directa de amoniaco con haluros de alquilo, y la reducción de compuestos nitro o nitrilo, se han desarrollado diversos procedimientos tales como hidroaminación e hidroaminometilación, obteniéndose excelentes resultados.^{58,62} Además, de las reacciones mencionadas anteriormente, la aminación reductiva directa del compuesto carbonilo constituye un proceso atractivo, puesto que su principal subproducto es la formación de agua.

La aminación reductiva (AR) es una potente metodología ampliamente utilizada para la síntesis de aminas primarias, secundarias o terciarias. Consiste en la reacción entre un compuesto carbonílico (cetona o aldehído) con amoníaco o con una amina primaria o secundaria, siendo una de las rutas más útiles para la obtención de aminas y sus derivados.⁶³ El proceso implica la formación de iminas o enaminas como intermedios que son hidrogenados en presencia de un agente reductor (Esquema 1.1). Fue descrita a principios del siglo XX por Mignonac.⁶⁴ Desde entonces se aplica ampliamente para la preparación de aminas con diferente estructura química.

Generalmente, la aminación reductiva progresa a través de varias etapas consecutivas, la formación inicial de una carbonilamina intermedia por adición nucleofílica de una amina a un carbonilo; esta carbonilamina se deshidrata para formar una imina, que a continuación se reduce para formar la amina secundaria.⁶⁵ El equilibrio entre

aldehído/cetona e imina puede ser desplazado hacia la formación de imina eliminando el agua que se forma en el medio de reacción (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Mecanismo general de la aminación reductiva entre compuestos carbonilos y aminas.

Su principal ventaja es ser una metodología eficiente que se lleva a cabo a través de un proceso multietapa en el que se evita el aislamiento de iminas o enaminas intermedias.

Se conoce como aminación reductiva indirecta,⁶⁶ cuando la imina intermedia es aislada y reducida con un agente reductor apropiado. Convencionalmente, se ha llevado a cabo utilizando cantidades estequiométricas de agentes reductores tales como borohidruros, formiatos, silanos y muchos otros. Sin embargo, la baja eficiencia atómica, su difícil separación del medio de reacción y la generación de residuos a veces tóxicos y corrosivos son unas de las principales desventajas de esta metodología, siendo de interés ser sustituidos por otros procesos más sostenibles.

Desde el punto de vista económico y medioambiental la utilización de hidrógeno como agente reductor en presencia de catalizadores metálicos heterogéneos, constituye una mejor estrategia para llevar

a cabo la AR.^{67,68} De hecho, durante las últimas tres décadas numerosos grupos de investigación han estudiado esta transformación y los factores que le afectan, utilizando diferentes catalizadores heterogéneos como el níquel, platino y paladio.⁶⁹⁻⁷² En este contexto, la funcionalización de moléculas con grupos amino representa una interesante posibilidad para la síntesis sostenible de compuestos aminados.⁷³

Sin embargo, es habitual llevar a cabo la AR en un único reactor, en un proceso multietapa, denominadas también “one-pot”, donde los reactivos (amina, compuesto carbonílico y agente reductor) se encuentran en el mismo reactor, y al formarse la imina, simultáneamente se reduce. Este procedimiento se conoce también como aminación reductiva directa. Por ello, en la presente tesis se ha realizado un estudio de la aminación reductiva de moléculas plataforma utilizando hidrógeno como agente reductor en presencia de catalizadores heterogéneos basados en metales soportados.

La AR ocurre también en la naturaleza, concretamente en el metabolismo de aminoácidos (aa.), existe un proceso denominado transaminación, que consiste básicamente en una aminación reductiva reversible entre un aminoácido y un alfa-cetoácido, en la que el grupo amino del aa. es transferido, con la consiguiente conversión del aminoácido en su correspondiente cetoácido. Estas reacciones son llevadas a cabo por enzimas llamadas aminotransferasas y transaminasas.^{74,75}

Reductores como el cianoborohidruro de sodio, ha sido descrito para llevar a cabo la AR en una única etapa. Otro reductor también utilizado es el triacetoxiborohidruro de sodio [NaBH(OAc)₃], considerado como una alternativa más segura porque no tiene los problemas de toxicidad del NaBH₃CN,^{69,71} puesto que no puede liberar ácido cianhídrico en el medio de reacción.

1.8 REFERENCIAS

- (1) “*Declaración Internacional de la Química | Foro Química y Sociedad Sevilla (6th EuChemS Chemistry Congress)*,” **2016**.
- (2) “*The Chemical Industry*,” Heaton, A., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, **1994**.
- (3) Pollak, P. “*Fine Chemicals: The Industry and the Business, 2nd Edition*,” Pollak, P., Ed.; John Wiley & Sons, **2011**.
- (4) Jenck, J. F.; Agterberg, F.; Droescher, M. J.; Sikdar, S. K.; Anastas, P. T.; Zimmerman, J. B. *Green Chem.* **2004**, *6* (11), 544, DOI: 10.1039/b406854h.
- (5) Anastas, P. T.; Williamson, T. C.; Hjeresen, D.; Breen, J. J. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33* (5), 116A–119A, DOI: 10.1021/es992685c.
- (6) “TOGETHER FOR SUSTAINABILITY – The chemical initiative for sustainable supply chains”, <http://tfs-initiative.com/>.
- (7) Council, N. R. “*Sustainability in the Chemical Industry: Grand Challenges and Research Needs*,” Press, N. A., Ed.; National Academies Press: Washington, D.C., **2005**.
- (8) “*World Commission on Environment and Development. Our common future. Oxford University Press.*,” **1987**.
- (9) Holden, E.; Linnerud, K.; Banister, D. *Glob. Environ. Chang.* **2014**, *26*, 130–139, DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2014.04.006.
- (10) Centi, G.; Perathoner, S. *Catal. Today* **2003**, *77* (4), 287–297, DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00374-7.
- (11) Li, C.-J.; Anastas, P. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (4), 1413, DOI: 10.1039/c1cs90064a.
- (12) P.T. Anastas. “*Handbook of Green Chemistry, Green Catalysis, Heterogeneous Catalysis*,” **2009**.
- (13) Royal Society of Chemistry (RSC), *ibuprofen a case study in green chemistry. RSC Publ. Cambridge, UK*.
- (14) P. Dicks, A.; Hent, A. “*Green Chemistry Metrics*,” SpringerBriefs in Molecular Science; Springer International Publishing: Cham, **2015**.
- (15) Anastas, P. T.; Warner, J. C. “*Green Chemistry: Theory and*

- Practice*,” **1998**; Vol. 73.
- (16) Anastas, P. T.; Zimmerman, J. B. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37* (5), 94A–101A, DOI: 10.1021/es032373g.
- (17) Trost, B. *Science (80-.)*. **1991**, *254* (5037).
- (18) Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2007**, *9* (12), 1273, DOI: 10.1039/b713736m.
- (19) Sheldon, R. A. *Am. Chem. Soc. CHEMTECH; (United States)* **1994**, *24* (3), 38–47.
- (20) Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U. “*Green chemistry and catalysis*,” Wiley-VCH, **2007**.
- (21) Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2017**, *19* (1), 18–43, DOI: 10.1039/C6GC02157C.
- (22) Delidovich, I.; Palkovits, R. *Green Chem.* **2016**, *18* (3), 590–593, DOI: 10.1039/C5GC90070K.
- (23) Bowker, M. (Michael). “*The basis and applications of heterogeneous catalysis*,” Oxford University Press, **1998**.
- (24) Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. *Appl. Catal. A Gen.* **2001**, *221* (1), 3–13, DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00793-1.
- (25) Sheldon, R. A. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68* (4), 381–388, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<381::AID-JCTB620>3.0.CO;2-3.
- (26) Nishimura, S. *John Wiley Sons, Inc.* **2001**, *New York.*, 1–720.
- (27) Corma, A. *Faraday Discuss.* **2016**, *188* (0), 9–20, DOI: 10.1039/C6FD00066E.
- (28) Corma, A. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2016, pp 6112–6113.
- (29) The Nobel Prize in Chemistry 1912 http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1912/index.html (accessed Apr 26, 2017).
- (30) Toshima, N. *Nanoscale Mater.* **2003**, 79–96, DOI: 10.1007/b101855.
- (31) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2005, pp 7852–7872.
- (32) Allen, A. E.; MacMillan, D. W. C.; Shibasaki, M.; Kanai, M.;

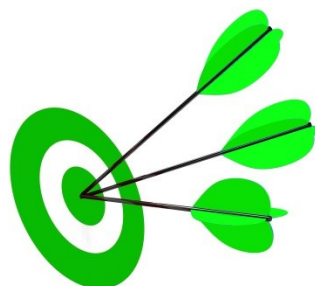
- Matsunaga, S. *Chem. Sci.* **2012**, *3* (3), 633, DOI: 10.1039/c2sc00907b.
- (33) Barbaro, P.; Liguori, F.; Linares, N.; Marrodan, C. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 24, 3807–3823, DOI: 10.1002/ejic.201200529.
- (34) An, K.; Somorjai, G. A. *ChemCatChem.* 2012, pp 1512–1524.
- (35) “*Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*,” The Royal Society, **2004**.
- (36) Aramendía, M. A.; Boráu, V.; García, I. M.; Jiménez, C.; Lafont, F.; Marinas, A.; Marinas, J. M.; Urbano, F. J. *J. Catal.* **1999**, *187* (2), 392–399, DOI: 10.1006/jcat.1999.2632.
- (37) Stakheev, A. Y.; Kustov, L. . *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *188* (1), 3–35, DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00232-X.
- (38) da Silva, A. L. M.; den Breejen, J. P.; Mattos, L. V.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P.; Noronha, F. B. *J. Catal.* **2014**, *318*, 67–74, DOI: 10.1016/j.jcat.2014.07.020.
- (39) Narayanan, R. *Green Chem. Lett. Rev.* **2012**, *5* (March 2015), 707–725, DOI: 10.1080/17518253.2012.700955.
- (40) Vasiliadou, E. S.; Heracleous, E.; Vasalos, I. A.; Lemonidou, A. A. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *92* (1), 90–99, DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.07.018.
- (41) Argyle, M.; Bartholomew, C. *Catalysts* **2015**, *5* (1), 145–269, DOI: 10.3390/catal5010145.
- (42) Sádaba, I.; López Granados, M.; Riisager, A.; Taarning, E.; Lin, Y.-C.; Huber, G. W. *Green Chem.* **2015**, *17* (8), 4133–4145, DOI: 10.1039/C5GC00804B.
- (43) Arai, M.; Zhao, F. *Catalysts* **2015**, *5*, 868–870, DOI: 10.3390/catal5020868.
- (44) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 516–547, DOI: 10.1039/C3GC41492B.
- (45) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (9), 4044–4098, DOI: 10.1021/cr068360d.
- (46) Bond, J. Q.; Upadhye, A. a.; Olcay, H.; Tompsett, G. a.; Jae, J.; Xing, R.; Alonso, D. M.; Wang, D.; Zhang, T.; Kumar, R.; Foster, A.; Sen, S. M.; Maravelias, C. T.; Malina, R.; Barrett, S. R. H.; Lobo, R.; Wyman, C. E.; Dumesic, J. a.; Huber, G. W.

- Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (4), 1500–1523, DOI: 10.1039/C3EE43846E.
- (47) Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502, DOI: 10.1021/cr050989d.
- (48) Gallezot, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (4), 1538–1558, DOI: 10.1039/c1cs15147a.
- (49) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Green Chem.* **2011**, *13* (3), 520, DOI: 10.1039/c0gc00639d.
- (50) Liu, B.; Zhang, Z. *ACS Catalysis*. 2016, pp 326–338.
- (51) Wettstein, S. G.; Martin Alonso, D.; Gurbuz, E. I.; Dumesic, J. A. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2012**, *1* (3), 218–224, DOI: 10.1016/j.coche.2012.04.002.
- (52) Zhou, C.-H.; Xia, X.; Lin, C.-X.; Tong, D.-S.; Beltramini, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (11), 5588–5617, DOI: 10.1039/c1cs15124j.
- (53) Werpy, T.; Petersen, G. “*Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas,*” Golden, CO, **2004**.
- (54) Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2010**, *12* (4), 539, DOI: 10.1039/b922014c.
- (55) Shuttleworth, P. S.; De Bruyn, M.; Parker, H. L.; Hunt, A. J.; Budarin, V. L. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 573–584, DOI: 10.1039/C3GC41555D.
- (56) Isikgor, F. H.; C. Remzi Becer. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4497–4559, DOI: 10.1039/C5PY00263J.
- (57) Gurbuz, E.; Alonso, D.; Bond, J.; Dumesic, J. *ChemSusChem* **2011**, *4* (3), 357–361, DOI: 10.1002/cssc.201000396.
- (58) Lawrence, S. A. “*Amines - Synthesis, Properties and Applications,*” **2004**; Vol. 1.
- (59) Johnson, D. S. (Douglas S.; Li, J. J. “*The art of drug synthesis,*” Wiley-Interscience, **2007**.
- (60) Wöhler, F. *Ann. der Phys. und Chemie* **1828**, *88* (2), 253–256, DOI: 10.1002/andp.18280880206.
- (61) Ullman, F. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2389.
- (62) “*Decker-Becker Secondary Amine Synthesis. Comprehensive*

- Organic Name Reactions and Reagents. 184:862–864.*,” John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, **2010**.
- (63) Larock, R. C. “*Comprehensive organic transformations: a guide to functional group preparations. Two Volume Set, 2nd Edition*,” Wiley-VCH, **2011**.
- (64) Mignonac, G. *Compt. rend.* **1921**, 172 (223).
- (65) Sun, X. “*Organic Mechanisms: Reactions, Methodology, and Biological Applications*,” **2013**.
- (66) Cho, B. T.; Kang, S. K. *Tetrahedron* **2005**, 61 (24), 5725–5734, DOI: 10.1016/j.tet.2005.04.039.
- (67) Stemmler, T.; Surkus, A. E.; Pohl, M. M.; Junge, K.; Beller, M. *ChemSusChem* **2014**, 7 (11), 3012–3016, DOI: 10.1002/cssc.201402413.
- (68) Pisiewicz, S.; Stemmler, T.; Surkus, A.-E.; Junge, K.; Beller, M.; Sridharan, V.; Suryavanshi, P. a.; Menéndez, J. C. *ChemCatChem* **2015**, 7 (11), 7157–7259, DOI: 10.1002/cctc.201402527.
- (69) Borch, R. F.; Bernstein, M. D.; Durst, H. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93 (12), 2897–2904, DOI: 10.1021/ja00741a013.
- (70) Borch, R. F.; Hassid, A. I. *J. Org. Chem.* **1972**, 37 (10), 1673–1674, DOI: 10.1021/jo00975a049.
- (71) Ahmed F. Abdel-Magid; Kenneth G. Carson; Bruce D. Harris; Cynthia A. Maryanoff, A.; Shah, R. D. *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3849–3862, DOI: 10.1021/JO960057X.
- (72) Baxter, E. W. J.; Reitz, A. B. *J. Org. React.* **2004**, 2, 1–714, DOI: 10.1002/0471264180.or059.01.
- (73) Raoufmoghaddam, S. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12 (37), 7179–7193, DOI: 10.1039/c4ob00620h.
- (74) Lehninger, A.; Nelson, D. L.; Cox, M. M. “*Principles of Biochemistry (6th ed.)*,” **2013**.
- (75) Dunbabin, A.; Subrizi, F.; Ward, J. M.; Sheppard, T. D.; Hailes, H. C.; Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2017**, 12, 539–554, DOI: 10.1039/C6GC02241C.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS



Teniendo en cuenta los antecedentes expuestos y el estado del tema en el momento de iniciar esta tesis doctoral, el objetivo general consiste en la obtención de productos químicos de alto valor añadido de interés en Química Fina a partir de moléculas plataforma derivadas de la biomasa (HMF y ácido levulínico), mediante la utilización de catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas metálicas soportadas considerando los principios de la Química Sostenible.

El trabajo realizado en esta tesis doctoral se ha dividido en dos bloques, dependiendo de la molécula plataforma estudiada, para el Bloque A está relacionado con el levulinato de etilo y el Bloque B con HMF:

-Bloque A:

Síntesis de 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas a partir de levulinato de etilo y diferentes aminas y nitrocompuestos, mediante aminación reductiva en un proceso en cascada. El proceso se llevará a cabo utilizando hidrógeno como agente reductor, en presencia de catalizadores heterogéneos bifuncionales basados en nanopartículas metálicas de platino soportadas sobre óxidos metálicos.

-Bloque B:

Síntesis de aminas secundarias derivadas de HMF mediante aminación reductiva utilizando hidrógeno como agente reductor, en presencia de catalizadores heterogéneos bifuncionales basados en nanopartículas metálicas de paladio soportadas sobre carbón activado.

En todos los casos, se intentará identificar los centros activos responsables de la actividad catalítica y de la selectividad, con las técnicas de caracterización adecuadas.

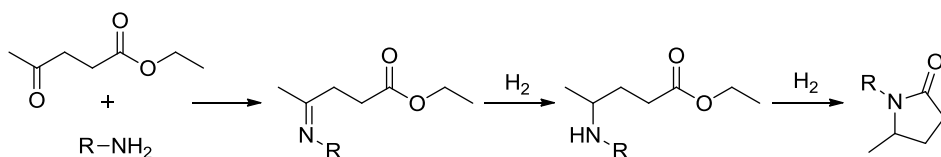
BLOQUE A

SÍNTESIS DE PIRROLIDONAS

A.1. INTRODUCCIÓN

Siguiendo los objetivos de esta tesis, en el presente bloque, se presentarán los resultados obtenidos en la preparación de pirrolidonas mediante AR de levulinato de etilo con: aminas (Capítulo III) y nitrocompuestos (Capítulo IV). Utilizando catalizadores bifuncionales basados en nanopartículas de Pt soportadas e H₂ como agente reductor.

Las 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas (5-MPS) se pueden obtener mediante AR de ácido levulínico (AL) o sus ésteres con aminas, usando hidrógeno molecular en presencia de un catalizador con capacidad hidrogenante. El procedimiento implica varios pasos que incluye en primer lugar, la formación de una imina intermedia debido al ataque nucleofílico del grupo amino al grupo carbonílico del AL (o éster). A continuación, se produce la hidrogenación de la imina a grupo amino seguida de la ciclación del amino éster formado, dando lugar a la 5-metil-2-pirrolidona N-sustituída correspondiente (Esquema A.1).



Esquema A.1. Proceso de AR para la síntesis de pirrolidonas.

En estudios recientes, la AR ha sido llevada a cabo utilizando ácido fórmico como fuente de H₂ en presencia de catalizadores homogéneos¹⁻³ y heterogéneos.⁴ De esta forma, -el ácido fórmico que se produce en cantidades equimoleculares con el ácido levulínico durante la transformación de hidratos de carbono en medios acuosos ácidos. Más recientemente, se han descrito transformaciones eficientes de ácido levulínico en pirrolidonas usando ácido fórmico en ausencia de catalizador, sin embargo se requiere una cantidad estequiométrica de trietilamina y DMSO como disolvente⁵ o bien se requieren de altas presiones y elevadas temperatura de reacción.⁶

Desde un punto de vista económico y ecológico, el uso de hidrógeno molecular en presencia de un catalizador heterogéneo para transformar el AL o sus ésteres en pirrolidonas es una estrategia atractiva para la obtención de pirrolidonas, sin embargo el número de estudios en la literatura es escaso. La AR de AL o sus ésteres con aminas,⁷⁻⁹ en fase líquida ha sido descrita utilizando diferentes metales (Ni, Pd, Pt, Ru, Rh e Ir) soportados sobre carbono u óxidos metálicos tales como SiO₂ y Al₂O₃; y sobre nanopartículas de aleaciones de FeNi soportadas sobre carbono.¹⁰ Pero además de que se requieren altas presiones de hidrógeno (entre 55-85 bares), disolventes orgánicos tales como dioxano, etanol o 2-metiltetrahidrofurano, se utilizan altas temperaturas de reacción (150-180 °C). Bajo estas condiciones de reacción, la selectividad a las pirrolidonas depende fuertemente de la naturaleza de la amina implicada, y concretamente cuando se usan aminas unidas a anillos aromáticos u otros grupos

susceptibles de ser reducidos, se forman productos reducidos, disminuyendo considerablemente la selectividad a pirrolidona.

Recientemente, Touchy y col.¹¹ han descrito que el Pt-MoO_x/TiO₂ es un catalizador eficiente para la AR entre AL con aminas primarias en condiciones suaves de reacción (100 °C, 3 bares de H₂) y en ausencia de disolvente. Sin embargo, además de que se requieren largos tiempos de reacción (20 h.), el catalizador no mostraba quimioselectividad cuando las aminas tenían grupos aceptores de hidrógeno, tales como dobles (C=C) y triples enlaces (C≡C).

Más recientemente, se ha descrito que el catalizador Pd/ZrO₂¹² ha mostrado una excelente actividad para la aminación reductiva de AL con aminas primarias obteniéndose las 5-MPS correspondientes, con alta conversión y selectividad.

A.1.1 ÁCIDO LEVULÍNICO

La transformación catalítica y selectiva de compuestos derivados de la biomasa (concretamente de las moléculas plataforma) es una tecnología clave en la producción de productos químicos de forma sostenible.

En este contexto, el ácido levulínico (AL) ha sido identificado como una de las moléculas plataforma más importantes, ya que se puede producir fácilmente a partir de materiales lignocelulósicos, que no

compiten con la alimentación, y se puede convertir en diversos productos químicos de alto valor añadido.^{13,14} Como se observa en la Figura A.1, el levulinato de etilo (LE) se obtiene de la hidrólisis ácida de carbohidratos provenientes de materias primas lignocelulósicas a bajo coste.¹⁵

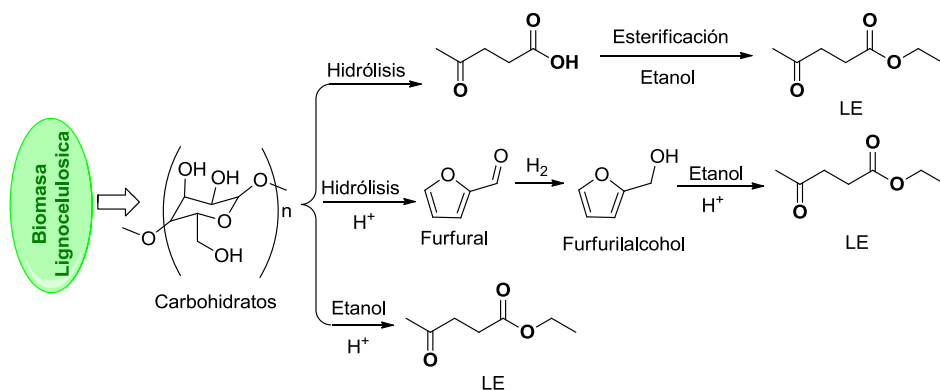


Figura A.1. Método general de obtención del AL y LE.

El ácido levulínico (AL) se produce a escala industrial mediante el tratamiento ácido de desechos agrícolas-forestales que contienen celulosa o hemicelulosa (hasta 75%), y la empresa multinacional GFBiochemicals se encarga de su comercialización a gran escala (10000 MT/año). El tratamiento ácido conduce a la hidrólisis de los polisacáridos a monosacáridos, y por lo general se realiza con ácidos fuertes (H_2SO_4 , HCl) a presiones atmosféricas y temperaturas alrededor de 100 °C. El hidrolizado resultante se hierve en una disolución de ácido diluido (por lo general se utiliza HCl) durante 20-48 h. El ácido levulínico se aísla del medio acuoso por extracción con disolventes orgánicos (éter, acetato de etilo) o en forma de esteres por extracción reactiva con diferentes alcoholes u olefinas.^{16,17}

La producción de los ésteres del ácido levulínico a partir de biomasa lignocelulósica, se ha estimado que pueden ser producidos a gran escala con un coste inferior de 0,50€/L.^{18,19}

A.1.2 PIRROLIDONAS

Son compuestos cíclicos de cinco miembros, que contienen la función lactama en su estructura química. Pertenecen al grupo de disolventes apróticos dipolares tales como dimetilformamida y sulfóxido de dimetilo, por ser miscible en agua y con la mayoría de los disolventes orgánicos comunes. Se utilizan en la industria petroquímica y de plásticos, por sus propiedades como disolvente, debido a su nula volatilidad y capacidad de disolver una gran variedad de materiales. También se usan aplicaciones agroquímicas, fármacos y otros como intermedios de síntesis (tensioactivos y aditivos para combustibles).^{8,20}

Concretamente, la 5-metil-2-pirrolidona (5-MP) debido a sus excelentes propiedades como disolvente, se utiliza para disolver una amplia gama de polímeros, para el tratamiento superficial de fibras textiles, resinas, recubrimientos plásticos o como decapante y en la preparación comercial de sulfuro de polifenileno (PPS, con alta resistencia a las altas temperaturas, mecánica y química). Además, en la industria farmacéutica, N-metil-2-pirrolidona se utiliza en la formulación de medicamentos para la administración por vía oral y transdérmica.²¹

Entre ellos, las 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas, que se pueden obtener por aminación reductiva (AR) de ácido levulínico (o sus ésteres), son productos de alto valor añadido, ampliamente utilizados como tensioactivos, disolventes, productos intermedios para la producción de fármacos, dispersantes en composiciones de aditivos de combustible, y en la fabricación de productos agroquímicos.^{8,20}

A.1.3 ÓXIDO DE TITANIO COMO SOPORTE

El óxido de titanio se utiliza para múltiples aplicaciones, especialmente en fotocatalisis y como soporte de catalizadores. Desde los años setenta, sin embargo, el óxido de titanio ha sido objeto de una gran cantidad de estudios, debido a las interacciones que se establecen entre este material, utilizado como soporte, y las fases activas soportadas en él, tras ser reducidos a alta temperatura. En 1978 Tauster y col.²² introdujeron el término “strong metal-support interaction” (SMSI) para definir el efecto que se observó entre el óxido de titanio y el platino soportado. Estas interacciones se distinguieron al principio por inhibir la quimisorción de hidrógeno en los metales tras ser reducidos a altas temperaturas. Sin embargo, a lo largo de los años se ha descubierto que tiene un efecto mucho mayor y puede modificar la actividad y selectividad de los metales nobles en diferentes reacciones catalíticas.

A.1.4 ANTECEDENTES GENERALES

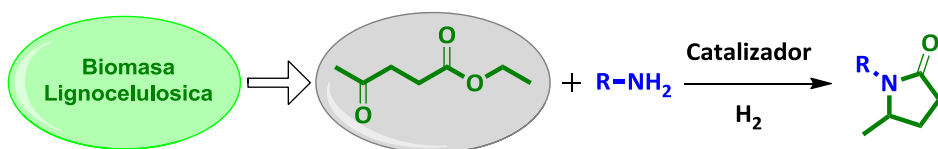
Los procesos multietapa que involucran distintas etapas catalíticas constituyen actualmente un área de investigación muy importante en Química Orgánica debido a que no solo disminuyen el consumo de energía y materias primas, sino también el factor E (Kg subproducto/Kg producto) y mejorando además la economía atómica.^{23,24} Puesto que es conocido, que el catalizador de Pt cuya superficie está decorada con grupos TiO_x (0.2%Pt/ TiO_2 (dec)), es altamente quimioselectivo para reducir compuestos con grupo nitro,²⁵ se consideró que podía ser eficiente para la producción de 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas en un proceso multietapa a partir de nitrocompuestos y levulinatos de alquilo. Hasta el momento, sólo Manzer^{7,26} había descrito la síntesis de pirrolidonas en un proceso en cascada a partir de nitrocompuestos y levulinato de etilo (LE) utilizando un catalizador de hidrogenación (paladio, rutenio, renio, rodio, iridio, platino, níquel, cobalto, cobre, hierro y osmio) soportados sobre diferentes óxidos). Sin embargo, los principales inconvenientes de este proceso son el uso de disolventes orgánicos, la necesidad de trabajar a elevadas presiones de H_2 (entre 48-69 bares), altas temperaturas de reacción (150-200 °C) y una baja relación molar de sustrato/catalizador. Además, se observó que bajo estas condiciones, la selectividad al producto deseado era limitada. Así por ejemplo, cuando la AR se llevó a cabo con nitrobenzono (NB) y LE, a la temperatura de 200 °C y una presión de 69 bares de H_2 , se alcanzó una conversión del 97% de levulinato de etilo y una selectividad a 5-metil-2-fenil pirrolidona (5-MFP) del 32% después de 24 horas de reacción.

La transformación de Beta-cetoácidos en pirrolidonas mediante aminación reductiva con amoníaco se realizó por primera vez por Shilling²⁷ en la década de los 60. Posteriormente, Manzer describió en varias patentes la aminación reductiva (AR) del ácido levulínico (AL) utilizando catalizadores heterogéneos e hidrógeno a alta presión.⁷ Recientemente, Shimizu²⁸ y colaboradores mostraron la AR de AL utilizando catalizadores basados en Pt y en ausencia de disolvente.

Las 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas (5-MPS) se pueden obtener mediante AR entre el ácido levulínico, hidrógeno y amoníaco o aminas (primarias o secundarias) en presencia de un catalizador con capacidad hidrogenante. Así catalizadores basados en Ni, como níquel soportado sobre tierra de diatomeas y níquel Raney, se han utilizado con éxito para obtener 5-metil-2-pirrolidona (5-MP) mediante la AR en fase gaseosa entre AL y NH₃. Más recientemente, Manzer⁹ ha patentado que el ácido levulínico y sus ésteres se pueden convertir en pirrolidonas utilizando diferentes metales, siendo los catalizadores basados en Pd y Pt los más activos, cuando la AR se lleva a cabo a temperaturas en torno a 150-220 °C y a presión de H₂ entre 50-70 bares. Además, indica que cuando se usan arilaminas, se pueden obtener N-aril o N-cicloalquilpirrolidonas, dependiendo del catalizador utilizado. De este estudio se observa que los catalizadores basados en Pt se obtienen principalmente las N-arilpirrolidonas, mientras que con catalizadores basados en Rh se obtienen preferentemente los derivados alquílicos.

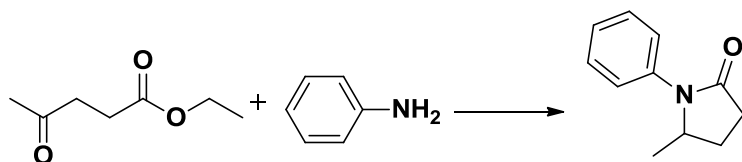
Aunque la reacción parece ser fácil, existen una variedad de reacciones consecutivas y secundarias tales como: reducción o aldolización del cetoéster (o cetoácido), la condensación de iminas con aminas para obtener aminas secundarias y terciarias, y la reducción del anillo aromático en el caso de aminas aromáticas, lo que puede disminuir drásticamente la selectividad y eficiencia del proceso. Así pues, dependiendo de la amina involucrada, es necesario encontrar un sistema catalítico apropiado que nos permita obtener el producto con alta selectividad para poder ser utilizado a escala industrial.

CAPÍTULO III

SÍNTESIS DE PIRROLIDONAS
POR AMINACIÓN REDUCTIVA
DE LEVULINATO DE ETILO

3.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS OBTENIDOS

De acuerdo con el primer objetivo de esta tesis, se procedió a seleccionar un catalizador heterogéneo bifuncional, que fuera óptimo para llevar a cabo la síntesis de pirrolidonas a partir de levulinato de etilo (LE), aminas primarias e hidrógeno como agente reductor. Para ello, se eligió como reacción modelo la aminación reductiva de LE con anilina (AN), como se puede observar en el Esquema 3.1.



Esquema 3.1. Síntesis de 5-MFP mediante AR entre LE y AN.

Es conocido que los metales nobles tales como Pt, Pd, Ru y Rh se utilizan ampliamente como catalizadores de hidrogenación. También el Au ha sido utilizado para llevar a cabo reacciones de hidrogenación, aunque generalmente muestra una menor actividad hidrogenante, debido probablemente a la menor capacidad del Au para disociar el hidrógeno.²⁹ Estudios previos de hidrogenación de derivados de nitrobenzeno (NB) sobre Au/TiO₂ mostraron que la adición de 100 ppm de Pt sobre el catalizador aumentaba considerablemente la velocidad de reacción.³⁰

Por otra parte, cuando el oro fue completamente sustituido por Pt, la velocidad de hidrogenación de los derivados de nitrobenzeno fue

mucho mayor, pero la quimioselectividad se redujo considerablemente, excepto cuando se utilizaron catalizadores de Pt altamente dispersos o nanopartículas de Pt "decorado" con TiO_x .³¹

Esta "decoración" de las nanopartículas de Pt con especies del soporte se produce cuando el catalizador es reducido a alta temperatura. Es conocido que la decoración se produce sobre las caras [111] y [100] del cristal, disminuyendo la fracción de átomos de Pt accesibles en las terrazas y aumentando el número de centros de la interfase Pt-Ti, lo que modifica enormemente la forma y tipo de adsorción sobre el centro activo. Así, en el caso de la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos se produce la adsorción preferencial del grupo nitro frente a otros grupos reducibles y como consecuencia la hidrogenación del grupo $-\text{NO}_2$ se produce con una elevada quimioselectividad.³²

Debido a la alta actividad y selectividad mostrada por el catalizador Pt/ TiO_2 (decorado) en la reducción de grupos nitro, se pensó que este catalizador podría ser un buen candidato para llevar a cabo la aminación reductiva del levulinato de etilo con aminas. Además este catalizador podría permitir acoplar la reducción de nitrocompuestos con la AR a través de un proceso en cascada.

Por ello, se preparó una muestra de Pt/ TiO_2 (con un 0.2% en peso de Pt) que se redujo en presencia de hidrógeno a 450 °C. Este tratamiento dio lugar a la muestra 0.2%Pt/ TiO_2 (dec). Este catalizador se

caracterizó por microscopía electrónica de alta resolución (Figura 3.1). Como se puede observar, aparece como un recubrimiento de especies TiO_x sobre la nanopartícula de Pt.

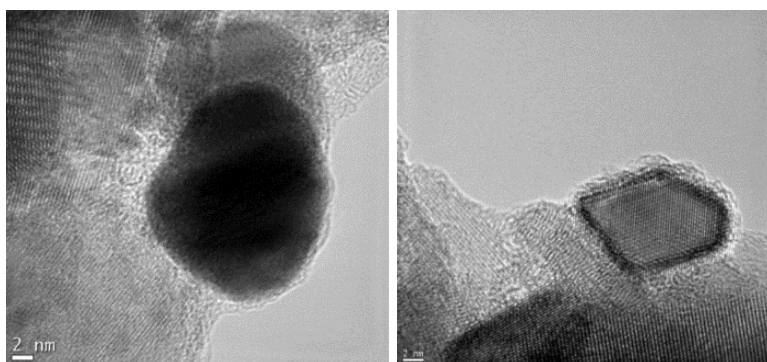


Figura 3.1. Imágenes de microscopio electrónico de alta resolución del catalizador Pt/TiO₂ (dec) reducido a 450 °C en flujo de H₂.

Otra evidencia que confirma la decoración del Pt, es a partir de datos de quimisorción de H₂. En la Tabla 3.1 se comparan el área de la superficie activa del metal de dos muestras de Pt soportado sobre óxido de titanio, ambas con 0.2% de Pt y reducidas a diferentes temperaturas.

Tabla 3.1. Quimisorción de hidrógeno.

Catalizador	T (°C) Reducción	Área de la superficie activa del metal (m ² /g) x 10 ⁻²	Dispersión Metálica (%)
0.2%Pt/TiO ₂ (dec)	450	2.43	4.93
0.2%Pt/TiO ₂ (no dec)	250	40.80	82.6

Como se observa claramente en la Tabla 3.1, el catalizador con mayor superficie activa y mayor dispersión metálica es el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (no dec), que está reducido a 250 °C (sin decorar teóricamente), lo cual indica que tiene todo el Pt superficial expuesto al exterior, mientras que en el catalizador activado a 450 °C, el metal está “decorado” con especies TiO_x y por ello, la superficie metálica expuesta es menor. Con lo que el decorado (dec) explica la menor quimisorción de H₂, relacionado con la aparición de una interfase metálica entre Pt-Ti (Figura 3.2).

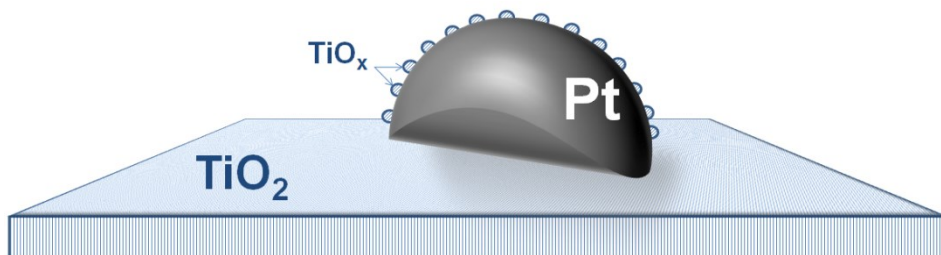


Figura 3.2. Ilustración esquemática del catalizador metálico (Pt) decorado con especies TiO_x.

La AR entre levulinato de etilo (LE) y anilina (AN) se llevó a cabo en presencia de 0.2%Pt/TiO₂ (dec), a la temperatura de 120 °C, 10 bares de hidrógeno y en ausencia de disolvente; y los resultados se presentan en la Figura 3.3.

Como se puede observar la imina intermedia se formó a tiempos cortos de reacción y corresponde a un producto primario e inestable; mientras que la formación de 5-metil-2-fenilpirrolidona (5-MFP, ma-

yoritario) corresponde a un producto secundario y estable. Además, de los resultados de la curva cinética, se puede deducir que cuando se forma la imina (Etapa 1, Esquema 3.2), rápidamente se hidrogena (Etapa 2, Esquema 3.2) para dar el aminoéster, el cual cicla rápidamente a 5-metil-N-fenil-2-pirrolidona (5-MFP) mediante un ataque nucleofílico del grupo amino al carbono carbonílico (Etapa 3, Esquema 3.2). De hecho, la etapa de ciclación es tan rápida, que no es posible detectar el aminoéster en el medio de reacción.

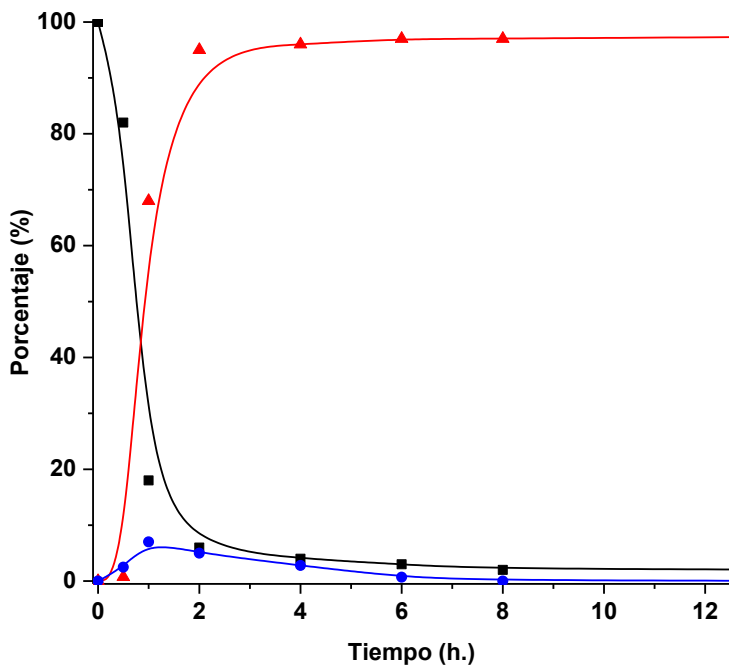
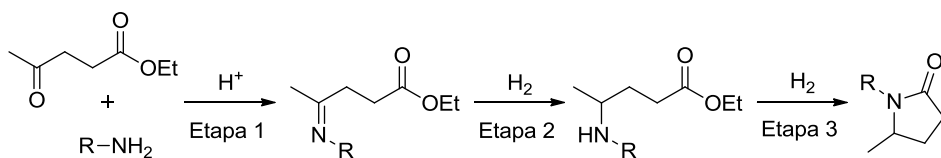


Figura 3.3. Resultado de la aminación reductiva de LE con anilina usando $0.2\%Pt/TiO_2$ (dec), (100 mg, 0.05mol% Pt) como catalizador, 10 bares de hidrógeno, a $120^\circ C$ y sin disolvente. [■] Conversión de AN; [▲] rendimiento de 5-MFP; [●] rendimiento de la imina intermedia.

Las condiciones de reacción escogidas para tal caso, son de cantidades equimolares de reactivos (2 mmoles), 100 mg de catalizador, con una fracción molar respecto a los reactivos de 0.05 (0.05mol% Pt). Con una presión de 10 bares de hidrógeno, a 120 °C de temperatura de reacción y sin disolvente.



Esquema 3.2. Etapas catalíticas para la reacción de AR entre LE y una amina.

Estos resultados parecen indicar que la etapa controlante de la velocidad de la reacción global podría ser la formación de imina. Para validar esta hipótesis, las dos etapas de la reacción, la formación de imina (etapa 1) y su hidrogenación (etapa 2) se estudiaron separadamente.

Así, en primer lugar, la reacción entre el levulinato de etilo y anilina se llevó a cabo en presencia de 0.2%Pt/TiO₂ (dec), utilizando nitrógeno en lugar de hidrógeno para evitar la posterior hidrogenación de la imina (etapa 2). Por otra parte, se determinó la velocidad de hidrogenación de la imina formada (etapa 2), llevando a cabo su hidrogenación con 0.2%Pt/TiO₂ (dec) como catalizador y 10 bares de presión de H₂ a la temperatura de 120 °C.

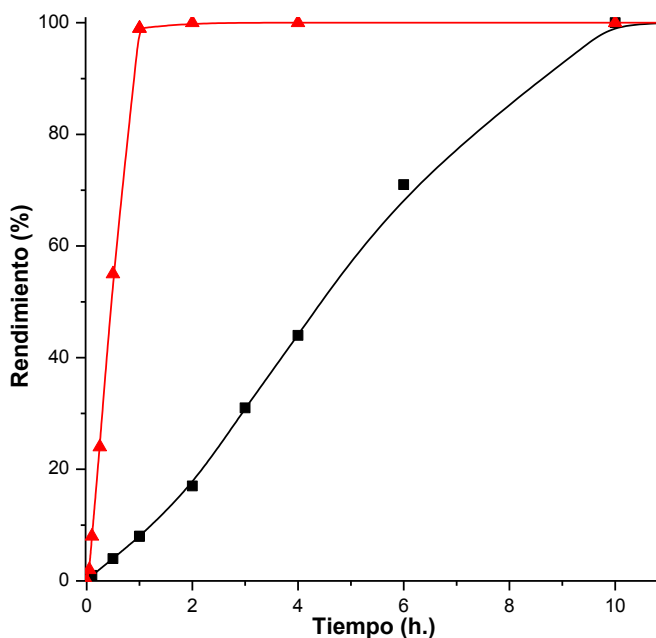


Figura 3.4. Actividad catalítica [■] Rendimiento (etapa 1) para la reacción de EL con anilina usando 0.2%Pt/TiO₂ (dec), (0.05mol% Pt) como catalizador, 5 bares de N₂ a 120 °C sin disolvente; [▲] rendimiento (etapa 2) para la hidrogenación de imina usando 0.2%Pt/TiO₂ (dec), (0.05mol% Pt) como catalizador, 10 bares de H₂ a 120 °C sin disolvente.

De los resultados obtenidos (Figura 3.4), se determinó que la velocidad inicial para la formación de la imina [■] (etapa 1) es de 0,09 mmolh⁻¹. Y se determinó que la velocidad inicial para la reacción de hidrogenación de la imina [▲] (etapa 2) es de 0,59 mmolh⁻¹.

Estos resultados permiten concluir que, la etapa controlante de la velocidad de reacción en el proceso multietapa (Esquema 3.2), es la formación de la imina. Por lo tanto, cabe esperar que la velocidad de reacción del proceso global deba ser prácticamente la misma que la

velocidad de la etapa más lenta, es decir $0,09 \text{ mmolh}^{-1}$ que corresponde a la formación de la imina. Sin embargo, la velocidad determinada para la reacción global calculada a partir de los datos de la Figura 3.3, resultó ser de $0,39 \text{ mmolh}^{-1}$. Este valor es muy superior al encontrado para la formación de la imina ($0,09 \text{ mmolh}^{-1}$) e inferior a la velocidad de la etapa de hidrogenación ($0,59 \text{ mmolh}^{-1}$).

Para encontrar una explicación razonable de estos resultados, cabe considerar dos aspectos, en primer lugar que la formación de la imina (etapa 1) es una reacción que no requiere la presencia de un catalizador pero la presencia de catalizadores ácidos puede aumentar la velocidad de la reacción; y en segundo lugar, que la velocidad de formación de la imina se determinó llevando a cabo la reacción en presencia de nitrógeno, en lugar de H_2 , que son condiciones de reacción muy diferentes a las que se utilizan en la reacción global.

Para determinar el efecto de la acidez del catalizador $0.2\% \text{Pt}/\text{TiO}_2$ (dec) sobre la velocidad de formación de imina, se llevó a cabo la reacción bajo atmósfera de N_2 en ausencia de catalizador. Los resultados mostraron que en ausencia de catalizador la velocidad es mucho más baja para la formación de la imina (0.004 mmolh^{-1}) que la obtenida en presencia del catalizador (0.09 mmolh^{-1}). Por lo tanto, la baja acidez que muestra el catalizador no es capaz de explicar la elevada velocidad de formación de la imina que tiene lugar en el proceso multietapa utilizando hidrógeno.

Además, este aumento de la velocidad en presencia de H_2 puede ser atribuida al desplazamiento de la reacción por la hidrogenación de la imina,³³ pero también sería posible que en presencia de hidrógeno, tuviera lugar un aumento de la acidez del catalizador $0.2\%Pt/TiO_2$ (dec) que contribuiría a aumentar la velocidad de formación de la imina. De hecho, es conocido que catalizadores metálicos soportados son capaces de generar centros ácidos protónicos en presencia de H_2 (g). Hattori y Shishido³⁴ demostraron que el H_2 es capaz de adsorberse disociativamente en centros metálicos de Pt para formar átomos de hidrógeno que pueden difundir y migrar, desplazándose por la superficie del soporte a centros ácidos de Lewis. Allí, estos átomos de hidrógeno pueden liberar un electrón para convertirse en protones. Este protón se estabiliza en el átomo de oxígeno cercano al centro ácido de Lewis. El electrón atrapado en el centro de Lewis puede reaccionar con un segundo átomo de hidrógeno para formar un hidruro, que se estabiliza en el centro ácido de Lewis. En conjunto, la molécula de hidrógeno se convierte en un protón y un hidruro, y el centro de Lewis pierde su función. Este centro ácido protónico así formado puede actuar como un centro catalíticamente activo en reacciones catalizadas por ácidos. Este efecto se conoce como “spillover” (Figura 3.5).

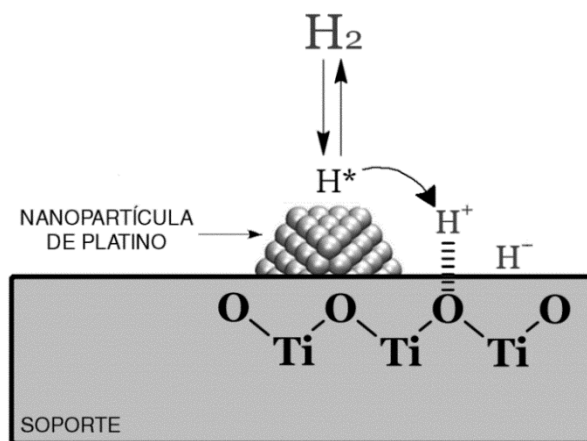


Figura 3.5. Disociación y migración al soporte de H_2 (efecto “spillover”) sobre el catalizador Pt/TiO₂.

El efecto spillover se define como el transporte de una fase activa adsorbida o formada en una primera fase (donador) hacia otra (aceptor). Así pues, para que se produzca este fenómeno tiene que existir una especie que se transporte, una fase dadora y una aceptora; y puede verse favorecido si existe una fase puente entre ambas.

Considerando las características semiconductoras que presenta el soporte esto podría estar ocurriendo en nuestro caso. Para confirmar esta hipótesis se llevaron a cabo los análisis de IR de dos muestras diferentes de 0.2%Pt/TiO₂ una solamente calcinada y otra reducida con H_2 .

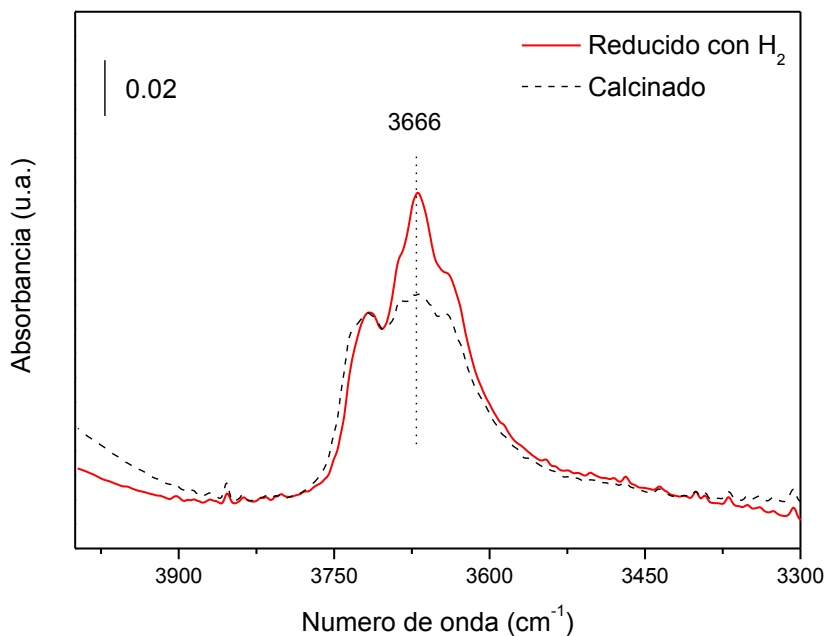


Figura 3.6. Espectro de IR del catalizador 0.2%Pt/TiO₂ calcinado (línea negra discontinua) y 0.2%Pt/TiO₂ (dec) (línea roja continua).

Los resultados de los espectros IR (Figura 3.6) mostraron claramente la formación de nuevos centros ácidos sobre el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec), con la aparición de la banda a 3666 cm⁻¹.

La formación de nuevos centros ácidos se confirmó además experimentalmente. En primer lugar se llevó a cabo la AR de LE con AN en presencia de TiO₂ (sin Pt), a 10 bares de presión de H₂ y 120 °C, y tras 12 horas de tiempo de reacción, sólo se detectó un 10% de la imina.

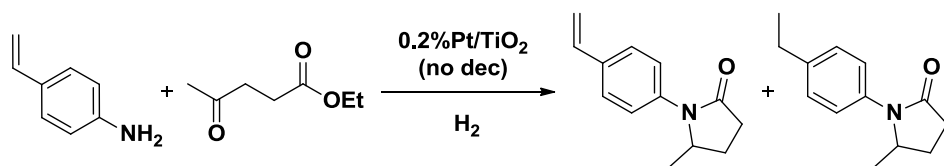
Adicionalmente, se llevó a cabo la acetalización de compuestos carbonílicos una reacción típicamente catalizada por centros ácidos. Así, se hizo reaccionar ciclohexanona con etanol, a 120 °C usando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) como catalizador en presencia y en ausencia de hidrógeno. Los resultados mostraron que en ausencia de hidrógeno, no se produce la formación del dietil acetal de la ciclohexanona. Sin embargo, en presencia de hidrógeno se formó 70% del dietilacetal junto con un 30% de ciclohexanol después de 12 horas, lo que avala que la reacción catalizada por ácidos sólo se produce en presencia de 0.2%Pt/TiO₂ (dec) cuando está presente el hidrógeno.

Los resultados obtenidos anteriormente apoyan la hipótesis de que se pueden formar centros ácidos protónicos sobre la superficie de 0.2%Pt/TiO₂ (dec) por disociación del hidrógeno sobre Pt y migración al soporte, y que estos centros ácidos pueden catalizar la formación de imina. Por lo tanto, en este caso podemos considerar que estamos ante un catalizador bifuncional (ácido-metal).

3.1.1 Naturaleza de los centros activos del Pt en la AR quimioselectiva

Tras encontrar que el material 0.2%Pt/TiO₂ (dec) era un catalizador activo en el proceso multietapa para la conversión de LE y AN en 5-MFP, nuestro interés se centró en determinar si este catalizador era además quimioselectivo, lo que nos permitiría preparar pirrolidonas a partir de derivados de la anilina con grupos susceptibles de ser reducidos.

Para ello, en primer lugar se llevó a cabo la aminación reductiva de LE con p-vinilanilina en presencia de varios catalizadores (0.2%Pt/TiO₂ (dec), 0.2%Pt/TiO₂ (no dec) y 0.2%Pt/ZrO₂). Los resultados se muestran en la Tabla 2 (entradas 1-3), observándose que el catalizador más activo y selectivo es el 0.2%Pt/TiO₂ (dec),

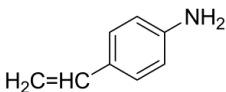
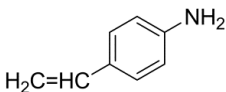
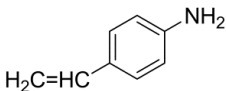
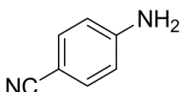
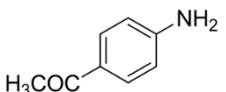


Esquema 3.3. Proceso de AR de LE y p- vinilanilina en presencia de 0.2%Pt/TiO₂(no dec).

La selectividad a pirrolidona fue relativamente menor para los otros dos catalizadores empleados, debido a la formación de la N-(4-etilfenil)-5-metil-2-pirrolidona (Esquema 3.3), que se forma por hidrogenación del grupo vinilo presente. Por lo tanto, el catalizador

0.2%Pt/TiO₂ (dec) no es sólo el más activo, sino que es el más quimioselectivo cuando la AR tiene lugar con compuestos aromáticos con grupos susceptibles de ser reducidos. Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en la reducción de derivados de nitrobeneno utilizando 0.2%Pt/TiO₂ (dec).³¹

Tabla 3.2. Resultados para la AR de LE con anilinas con sustituyentes susceptibles de ser hidrogenados, usando 0.2%Pt/TiO₂ (0.05mol% Pt) como catalizador.

Entrada	Catalizador	Aminas	Conv. (%) ^a	Sel. (%) ^b	Rend. (%) ^b
1	0.2%Pt/TiO ₂ (dec)		90	94	85
2	0.2%Pt/TiO ₂ (no dec)		46	60 ^c	28
3	0.2%Pt/ZrO ₂		56	37 ^d	21
4	0.2%Pt/TiO ₂ (dec)		91	90	82
5	0.2%Pt/TiO ₂ (dec)		90	90	81

Condiciones de reacción: LE (2 mmol), amina (2 mmol), hidrógeno (P=10 bares) 100 mg catalizador (0.05 mol% Pt), a 120 °C, 2h. ^a conversión de LE; ^b selectividad y rendimiento de pirrolidona; ^c se detectó un 10% del grupo vinil (C=C) de la pirrolidona hidrogenada. ^d 26% del grupo vinil (C=C) de la pirrolidona hidrogenada.

Como era de esperar, cuando se llevó a cabo la AR entre el LE y 4-aminobenzonitrilo (entrada 4, Tabla 3.2) y 4-aminoacetofenona (entrada 5, Tabla 3.2), también se observó la hidrogenación preferencial de la imina intermedia, dando lugar a excelentes rendimientos y selectividad a las pirrolidonas correspondientes.

Puesto que el catalizador decorado 0.2%Pt/TiO₂ (dec) presenta una velocidad intrínseca de hidrogenación de la imina superior a la velocidad de hidrogenación del grupo vinilo, mientras que se observa un efecto contrario cuando el catalizador no está decorado, se podría asumir que en el caso del catalizador decorado hay una adsorción preferente del grupo imina frente al doble enlace del grupo vinilo en el centro catalítico que sería responsable de su alta actividad y selectividad. Para comprobar esta hipótesis se diseñó un conjunto de experimentos catalíticos combinados con un estudio de espectroscopía IR "in situ". Como reactivos modelo se utilizó la imina del levulinato de etilo con butilamina (4-(butilimino)pentanoato de etilo) y estireno.

En primer lugar, se llevó a cabo la hidrogenación de estos sustratos por separado, y después utilizando una mezcla equimolar de ambos; y como catalizadores 0.2%Pt/TiO₂ (dec) y 0.2%Pt/TiO₂ (no dec). Los resultados de la actividad catalítica en función de los sitios activos expresados habitualmente como "TOF" para cada experiencia, se presentan en la Tabla 3.3.

Como se puede observar, la hidrogenación del grupo C=C del estireno está mucho más favorecida en el 0.2%Pt/TiO₂ (no dec) comparado con el 0.2%Pt/TiO₂ (dec), mientras que la velocidad de hidrogenación de la imina (TOF) es superior utilizando el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) en comparación con 0.2%Pt/TiO₂ (no dec). Además, los valores de TOF para la hidrogenación de imina prácticamente se mantienen cuando la imina se hidrogena sola o en presencia de estireno con ambos catalizadores. Por el contrario, la hidrogenación del estireno se inhibe considerablemente en presencia de la imina con el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (no dec), y totalmente, en el caso del catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec).

Tabla 3.3. Resultados catalíticos obtenidos (TOF) para la hidrogenación de estireno, 4-(butilimino)pentanoato de etilo y una mezcla equimolar, usando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) y 0.2%Pt/TiO₂ (no dec) como catalizadores.

Catalizador	TOF (h ⁻¹)			
	Hidrogenación de Estireno	Hidrogenación de Imina	Mezcla de Imina y Estireno	
			Hidrogenación de Estireno	Hidrogenación de Imina
0.2%Pt/TiO ₂ (dec)	357	632	0	578
0.2%Pt/TiO ₂ (no dec)	5265	187	19	174

Condiciones de reacción: imina (1 mmol), estireno (1 mmol), hidrógeno (P = 10 bares) 50 mg catalizador (0.05 mol%), a 120 °C. TOF = mmol producto formado por mmol Pt por h. (calculado respecto a la cantidad total de átomos de Pt en la muestra).

Estos resultados sugieren que la hidrogenación del grupo vinilo (C=C) no compite con la hidrogenación del grupo imina en los centros de Pt en la muestra de 0.2%Pt/TiO₂ (dec), debido a la posible adsorción preferencial de la imina con respecto al grupo vinilo.

Para comprobar esta hipótesis, la adsorción competitiva de la imina (formada a partir de LE y butilamina) y el estireno fue seguida por espectroscopia IR "in situ". Así, una mezcla equimolar de imina y estireno adsorbida sobre el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) (Figura 3.7), dio lugar a unas bandas de IR a 1600 y 1580 cm⁻¹ asociadas a la frecuencia de vibración de tensión del grupo C=N, y la banda IR a 1660 cm⁻¹ que se puede asociar a la frecuencia de vibración del grupo C=C del estireno. Así pues, tanto la imina como el estireno pueden adsorberse pero la intensidad de la banda a 1660 cm⁻¹ asociada al estireno es mucho menor que la intensidad de las bandas asociadas a la imina tanto a 25 °C como a 120 °C (Figura 3.8, espectros b y c respectivamente). Además, cuando se introdujo H₂ a 120 °C (Figura 3.9, espectro d), las bandas asociadas a la imina (1600, 1580, 1466 y 1380 cm⁻¹) disminuyeron, mientras que la banda a 1660 cm⁻¹ asociada al C=C del estireno permanece prácticamente sin cambios. Estos resultados confirmarían la adsorción preferencial del grupo imina en los centros de Pt activos frente al grupo vinilo (C=C), que explicaría la alta quimioselectividad observada en la muestra de 0.2%Pt/TiO₂ (dec), y que sería propiciada por la decoración del metal con especies TiO_x, que es la única diferencia entre los catalizadores empleados.

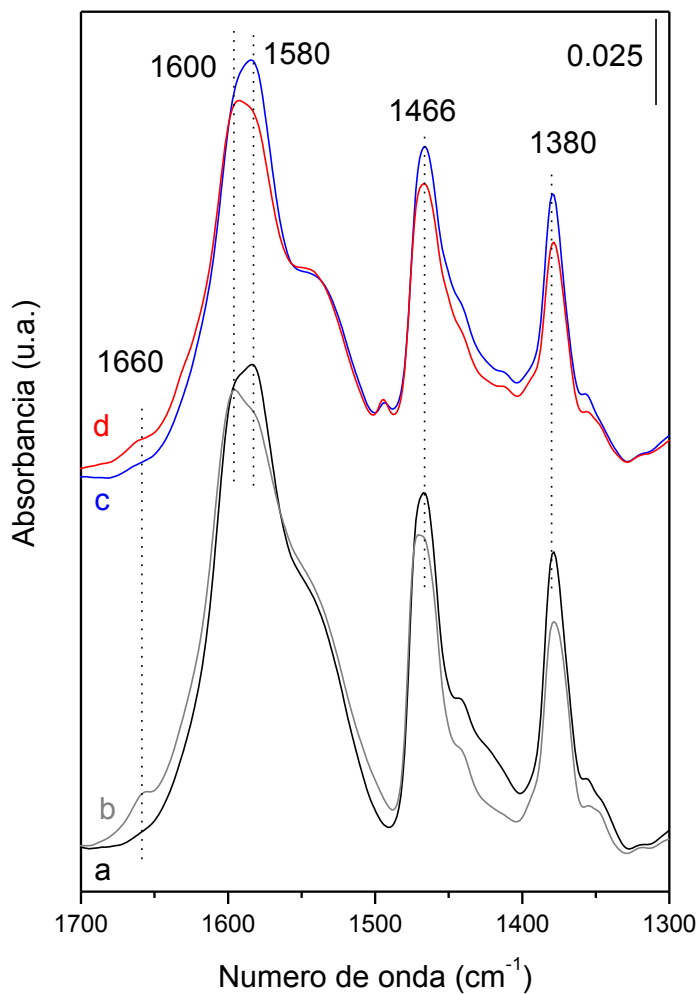


Figure 3.7. Espectros de IR del catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec): a) adsorción de 4-(butilimino)pentanoato de etilo (3mbar) a 25 °C, b) seguido de co-adsorción de estireno (3mbar) a 25 °C, c) a 120 °C, d) y con adición de H₂ a 30 mbares y 120 °C. Todos los espectros fueron registrados tras 30 min en equilibrio.

3.1.2 Efecto del tamaño de partícula del metal en la actividad catalítica

Puesto que la etapa determinante de la velocidad de la reacción es la formación de imina catalizado por los centros ácidos, y teniendo en cuenta que es necesaria la disociación y la migración de hidrógeno (efecto spillover) para formar dichos centros ácidos Bronsted en el soporte, se pensó que la dispersión metálica sobre el soporte podría tener un impacto importante en la velocidad de la reacción. Por ello, se estudió el efecto del tamaño de las nanopartículas metálicas sobre la AR. Para ello, se prepararon muestras con diferente contenido de Pt.

Para determinar el tamaño de las partículas de platino se empleó la técnica de Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM). En la Figura 3.8 se observan las imágenes que indican que el aumento de contenido de platino en los catalizadores conlleva a un incremento en el tamaño de las nanopartículas de Pt. La distribución de los tamaños (histogramas) se encuentran representados en la Figura 3.8 (a-d), y los datos se obtuvieron procesando las imágenes con el programa ImageJ. Como se puede observar en los histogramas, el tamaño medio de las nanopartículas de metal y el rango de distribución se incrementa al aumentar el porcentaje de platino sobre el soporte.

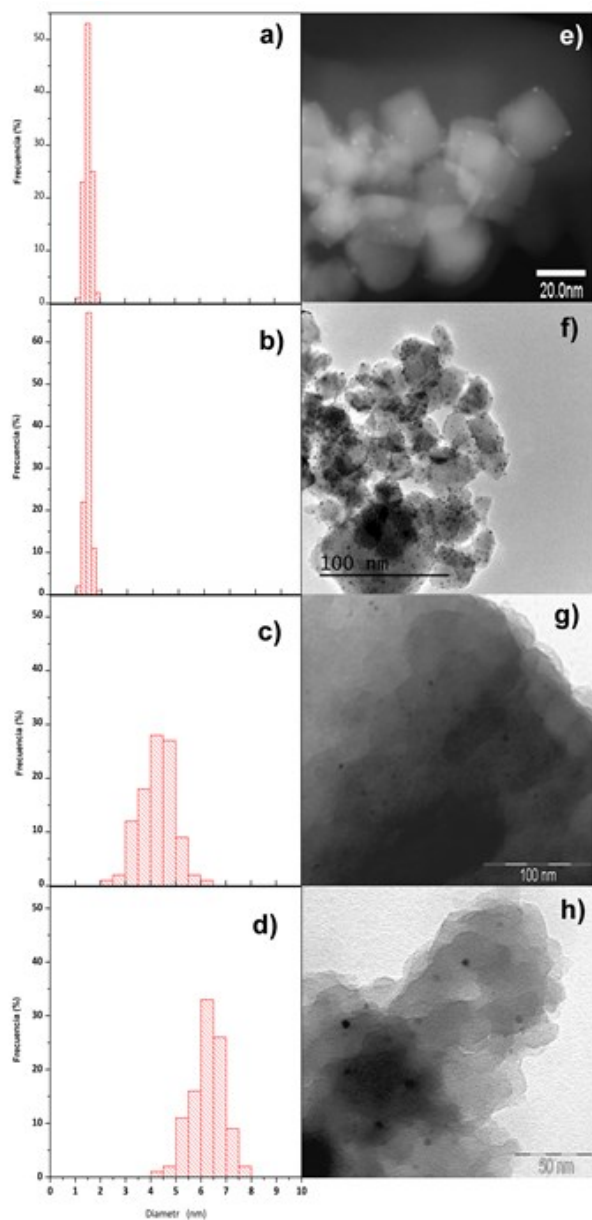


Figura 3.8. Distribución del tamaño de partícula (DTP) de Pt obtenido de imágenes de TEM para muestras de Pt/TiO₂. Histogramas del diámetro de nanopartículas de: a) 0.2%Pt/TiO₂ (dec), b) 0.2%Pt/TiO₂ (no dec), c) 1%Pt/TiO₂ (dec) y d) 5%Pt/TiO₂ (dec); y sus correspondientes imágenes de TEM (e–h).

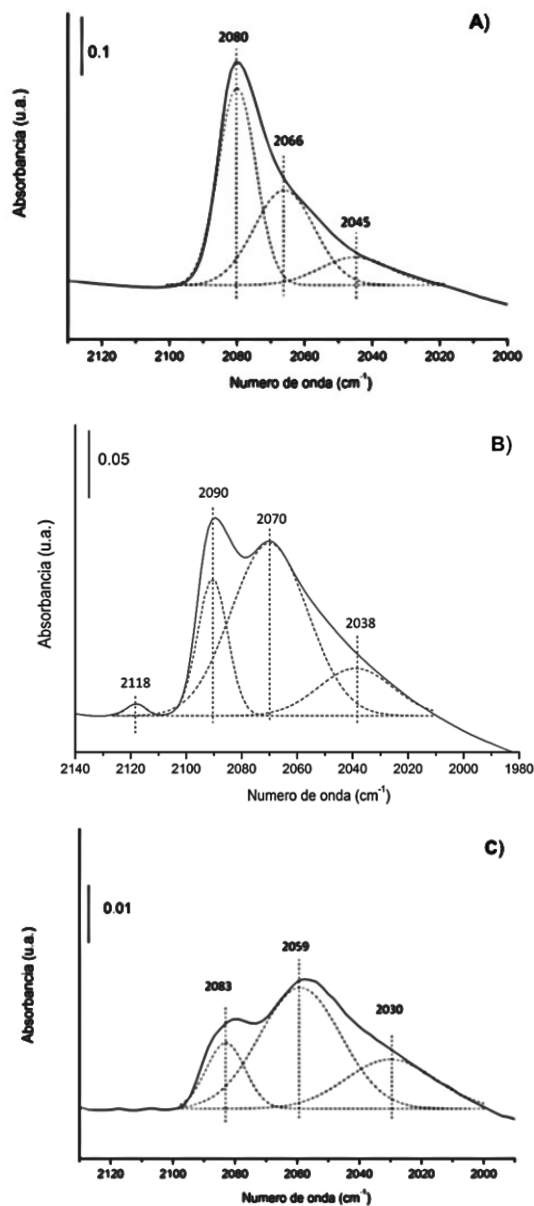


Figura 3.9. Espectros de IR de adsorción de CO sobre: a) 5%Pt/TiO₂ (dec), b) 1%Pt/TiO₂ (dec), y c) 0.2%Pt/TiO₂ (dec). Todos los espectros fueron normalizados respecto al contenido de metal en el material.

Además, los espectros de IR utilizando CO como molécula sonda para los catalizadores de Pt/TiO₂ con diferente carga de metal, mostraron que el metal exponía diferentes caras cristalográficas, con lo que la reactividad es diferente para distintos contenidos de metal (Figura 3.9).

Así, en el espectro de IR del catalizador con mayor contenido en platino (5%Pt) se observa principalmente una banda a 2080 cm⁻¹, que corresponde a moléculas de CO adsorbidas en terrazas del metal (111), (centros con un número de coordinación de 9).

Mientras que las bandas correspondientes a 2077-2070 cm⁻¹, se asocian a moléculas adsorbidas en planos (100) del Pt (centros con un número de coordinación de 8) y se aprecian claramente al disminuir el tamaño de cristal de 6-7 nm. a 4-5 nm (1%Pt). Finalmente, para el catalizador con menor contenido en platino (0.2%Pt), se observan las bandas de IR a frecuencias más bajas (2059 y 2030 cm⁻¹), que se asocian a la presencia de centros de baja coordinación,³⁵⁻³⁷ como pueden ser esquinas y vértices, presentes en gran medida en la muestra con menor tamaño de cristal.

Cuando se estudió la actividad catalítica de estas muestras en la aminación reductiva de LE y AN (Tabla 3.4), se observó que el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec), con el tamaño de partícula menor (y con alta proporción de centros de baja coordinación) es el que presenta

la mayor actividad y selectividad hacia la 5-MFP, indicando que una alta proporción de la imina es adsorbida en los defectos de las nanopartículas de Pt, los cuales se incrementan al disminuir el tamaño del cristal.

Tabla 3.4. Actividad catalítica de muestras de Pt/TiO₂ (dec) con diferentes cargas de Pt en la aminación reductiva de EL con anilina.

Contenido de Pt (%)	Tamaño de partícula medio (nm.)	Conv. (%)	Rend. (%)	TOF (h ⁻¹)
5	6.5	14	9	194
1	4.4	42	29	295
0.2	1.6	98	97	733

Condiciones de reacción: LE (2 mmol), AN (2 mmol), hidrógeno (P = 10 bares), catalizador (0.05 mol%), 6 horas a 120 °C. TOF = mmol producto formado por mmol Pt por h. (calculado respecto a la cantidad total de átomos de Pt en la muestra).

De hecho, los espectros de IR de la adsorción de la imina sobre Pt/TiO₂ (dec) de diferentes tamaños muestra una mayor interacción en el catalizador con menor tamaño de cristal (0.2%Pt/TiO₂ (dec)) frente a las muestras de mayor tamaño de cristal (5%Pt/TiO₂ (dec)). (Figura 3.10).

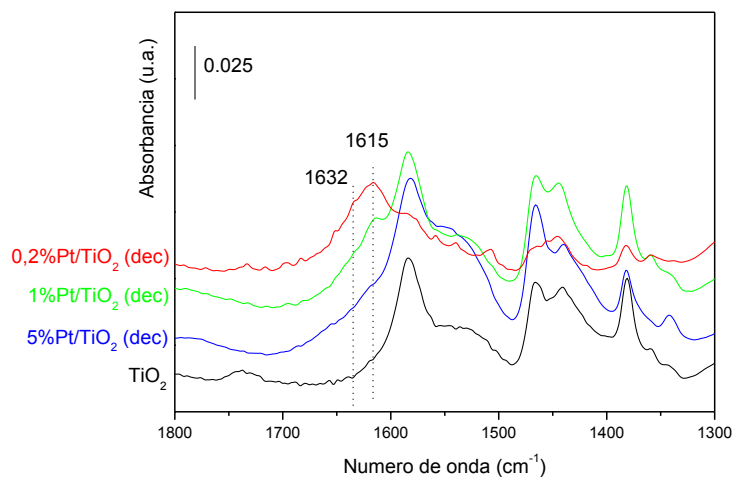


Figura 3.10. Espectro de IR de adsorción de 4-(butilimino)pentanoato de etilo (3mbar) sobre muestras de Pt/TiO₂ (dec) con diferentes tamaños de cristal.

En la Figura 3.10 se observa un desplazamiento de la frecuencia $\nu[\text{C}=\text{N}]$ a valores más altos para la muestra de tamaño de cristal más pequeño (0.2%Pt/TiO₂ (dec)), lo que corresponde a una mayor interacción de la imina con el centro activo.

Por otra parte, cuando se adsorbió estireno sobre los mismos catalizadores se encontró una tendencia opuesta; observándose una mayor interacción del C=C en la muestra de mayor tamaño de cristal (5%Pt/TiO₂ (dec)), que en la muestra de menor tamaño (0.2%Pt/TiO₂ (dec)). En la Figura 3.11 se puede observar como la banda de vibración del doble enlace se desplaza a frecuencias más altas al aumentar el tamaño de cristal.

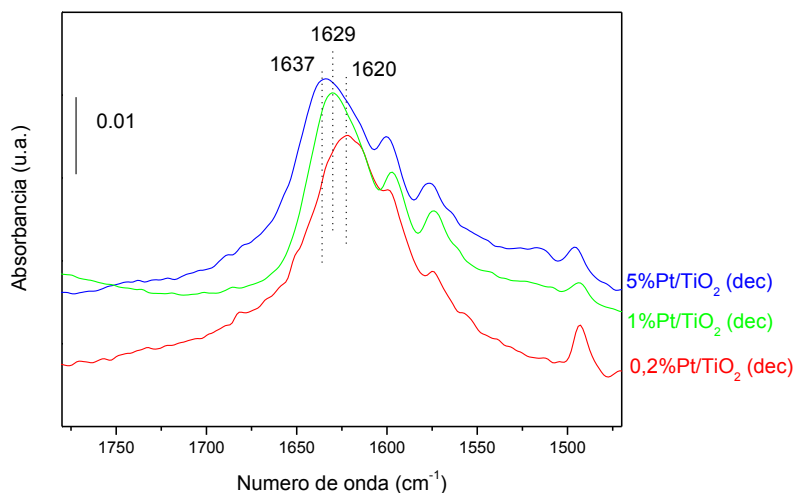


Figura 3.11. Espectro IR de adsorción de estireno (0.3mbar) sobre muestras de Pt/TiO₂ (dec) con diferente contenido metálico.

Estos resultados sugieren que la presencia de una elevada proporción de centros de Pt de baja coordinación, en la muestra con el menor tamaño de cristal (0.2%Pt/TiO₂ (dec)), es responsable de la quimioselectividad en la reacción de hidrogenación de la imina frente a la hidrogenación del doble enlace (C=C). De hecho, cuando se llevó a cabo la aminación reductiva entre LE y p-vinilanilina (Tabla 3.5) se obtuvo un 94% de selectividad a la pirrolidona correspondiente utilizando el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec), mientras que con la muestra de 5%Pt/TiO₂ (dec) se obtuvo un 95% de selectividad correspondiente a la hidrogenación del grupo vinilo (C=C).

Tabla 3.5. AR entre LE y p-vinilanilina utilizando Pt/TiO₂ (dec) con diferentes tamaños de cristal.

Catalizador	Conv. LE (%)	Reducción C=C (%)	Sel. Pirrolidona (%)	Rend. Pirrolidona (%)
0.2%Pt/TiO ₂ (dec)	90	0	94	85
1%Pt/TiO ₂ (dec)	40	55	60	24
5%Pt/TiO ₂ (dec)	0	95	0	0

Condiciones de reacción: LE (2 mmol), p-vinilanilina (2 mmol), hidrógeno (P = 10 bares), 100 mg catalizador (0.05 mol%), 2 horas a 120 °C.

Por otra parte, la interfase Pt-Ti tiene una mayor capacidad para la migración del H₂ sobre el soporte, y por tanto cabe esperar un incremento de la acidez, en muestras con una mayor dispersión de Pt. Para confirmar esta hipótesis, se estudió la reacción de acetalización de ciclohexanona con etanol, utilizando Pt/TiO₂ (dec) como catalizador, con diferentes cargas de metal. Los resultados se muestran en la Tabla 3.6, observándose un incremento en la actividad (TOF) cuando la dispersión de metal en el soporte se incrementa, confirmando que el orden de actividad y selectividad es 0.2%Pt/TiO₂ (dec) > 1%Pt/TiO₂ (dec) > 5%Pt/TiO₂ (dec).

Tabla 3.6. Velocidad inicial de la reacción de acetalización de ciclohexanona con etanol usando Pt/TiO₂ como catalizador con diferente dispersión de metal.

Catalizador	r ^o (mmol h ⁻¹)	TOF (h ⁻¹)
0.2%Pt/TiO ₂ (dec)	0.35	682
1%Pt/TiO ₂ (dec)	0.20	390
5%Pt/TiO ₂ (dec)	0.15	292

Condiciones de reacción: Ciclohexanona (1 mmol), etanol (1 ml), hidrógeno (P = 10 bares), catalizador (0.05 mol%), a 120 °C. TOF = mmol producto formado por mmol Pt por h. (calculado respecto a la cantidad total de átomos de Pt en la muestra).

3.1.3 Estudio de la generalidad del proceso

Para comprobar la generalidad del proceso, la AR se realizó con LE y diferentes aril-, alquil- y cicloalquil- aminas en presencia de 0.2%Pt/TiO₂ (dec) como catalizador y con una relación molar entre el sustrato y el catalizador de 2000. En los resultados de la Tabla 3.7 se puede observar que las aminas aromáticas sustituidas con grupos electrón-atrayentes (entradas 11-13) son más reactivas que las aminas aromáticas con sustituyentes electrodonantes (entradas 4-10), las cuales requieren tiempos de reacción más largos para alcanzar buenos rendimientos (92%-98%). Además, cuando el sustituyente se encuentra en posición -orto en la anilina se observa un considerable descenso en la selectividad al producto deseado.

En estos casos, aunque la conversión de LE sea elevada, el rendimiento de la pirrolidona es bajo, lo cual puede ser debido a la existencia de impedimentos estéricos que limitan la adsorción de la imina sobre los centros activos encargados de la hidrogenación (Tabla 3.7, entradas 4-6). De hecho, la imina intermedia fue el único subproducto detectado en el medio de reacción.

Por otra parte, se han obtenido buenas conversiones y selectividades a pirrolidonas utilizando alquil aminas e hidroxialquilaminas (entradas 15-21), mientras que con cicloalquilaminas, la conversión y selectividad depende enormemente del tamaño del ciclo (entradas 22-25). Este resultado puede ser debido a la existencia de efectos estéricos, para la formación de la imina y su posterior hidrogenación.

Con el objetivo de comparar la reacción con otras ya estudiadas, se incluyen datos que ya habían sido publicados por Manzer (entrada 3 y 24). Con lo que se puede observar una mejora muy significativa respecto a los que hemos obtenido con el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) con un rendimiento de la pirrolidona correspondiente del 100% frente al 16%, haciendo mención especial en que la presión utilizada en nuestro caso era unas 5 veces menor.

Tabla 3.7. Aminación reductiva de LE con diferentes aminas usando el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec).

Entrada	Amina	t (h.)	Conv. LE (%) ^a	Sel. Pirrolidona (%)	Rend. Pirrolidona (%)
1	anilina	6	98	95	93
2 ^a	anilina	18	100	100	100
3 ^b	anilina	4	58	28	16
4	2-metilnilina	6	96	42	40
5	2-etilnilina	6	92	28	26
6	2-isopropilnilina	6	92	40	37
7	4-etilnilina	6	93	97	90
8	4-metilnilina	6	98	91	90
9 ^b	4-metilnilina	6	78.1	63.9	50
10	4-metoxianilina	6	91	99	90
11	4-cloroanilina	2	95	91	87
12	4-aminobenzonitrilo	2	91	90	82
13	4-acetilnilina	2	90	90	81
14	4-vinilnilina	2	90	94	85
15	fenilmetilamina	2	99	91	90
16	2-feniletilamina	2	97	97	94
17	butilamina	6	88	94	83
18	hexilamina	2	75	98	62
19	octilamina	2	98	100	98
20	2-hidroxi-etilamina	6	96	95	92
21	3-hidroxi-propilamina	2	98	92	90
22	ciclopentilamina	6	61	80	49
23	ciclohexilamina	2	94	97	91
24 ^b	ciclohexilamina	4	92	86.6	79
25	cicloheptilamina	2	53	67	35

Condiciones de reacción: LE (2 mmol), amina (2 mmol), hidrógeno (P=10 bares), 100 mg catalizador (0.05 mol%), Relación Sustrato/Catalizador (S/C) = 2000, a 120 °C, sin disolvente. ^a5 bares a 150 °C; ^bResultados publicados en la ref 17. Condiciones de reacción: LE:amina:dioxano (%peso) = 0.30:0.25:0.50 g, 50 mg de catalizador comercial 5%Pt/C (ESCAT-248), S/C=0.15, a 150 °C, hidrógeno (55-69 bares).

3.1.4 Estudio de la estabilidad y reusabilidad del catalizador

Para demostrar que en el proceso catalítico están involucradas especies de Pt heterogéneas, se llevó a cabo la AR entre LE y octilamina utilizando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) en las condiciones de 10 bares de H₂ y 120 °C. La reacción se detuvo tras 60 minutos, y el catalizador se filtró, separándolo del medio de la reacción. Y la reacción sin catalizador se continuó durante 6h en las mismas condiciones iniciales de presión y temperatura. En la Figura 3.12 se observa que la reacción se detiene tras el filtrado del catalizador. Esto es indicativo de que el catalizador es estable y no existen especies de Pt disueltas en el medio de reacción, lo que está en concordancia con los análisis de ICP, que se mantiene la cantidad de metal en el catalizador.

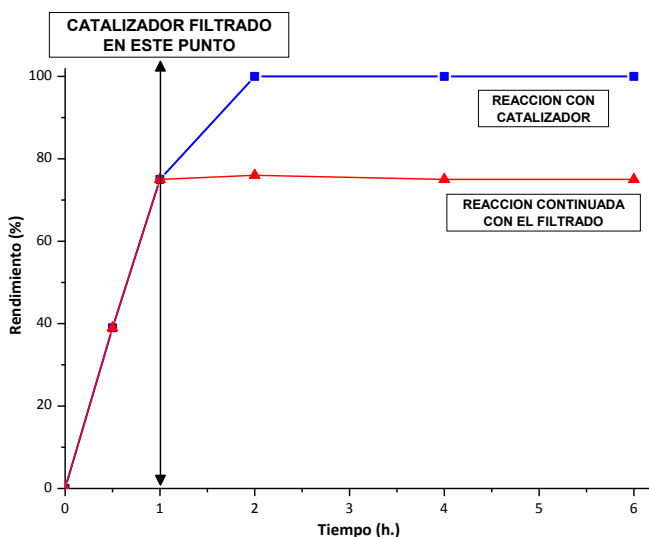


Figura 3.12. Aminación reductiva de EL con octilamina usando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) (100 mg, 0.05mol% Pt) como catalizador, 10 bares de hidrógeno a 120 °C sin disolvente. El catalizador fue filtrado tras 1h de reacción. [■] Rendimiento con catalizador; [▲] rendimiento tras el filtrado del catalizador.

Tras comprobar la naturaleza heterogénea del catalizador, se procedió a comprobar la reusabilidad del mismo. Para ello, tras la reacción de AR entre LE y anilina, el catalizador fue filtrado, separado y lavado con metanol antes de volver a ser usado en una segunda reacción.

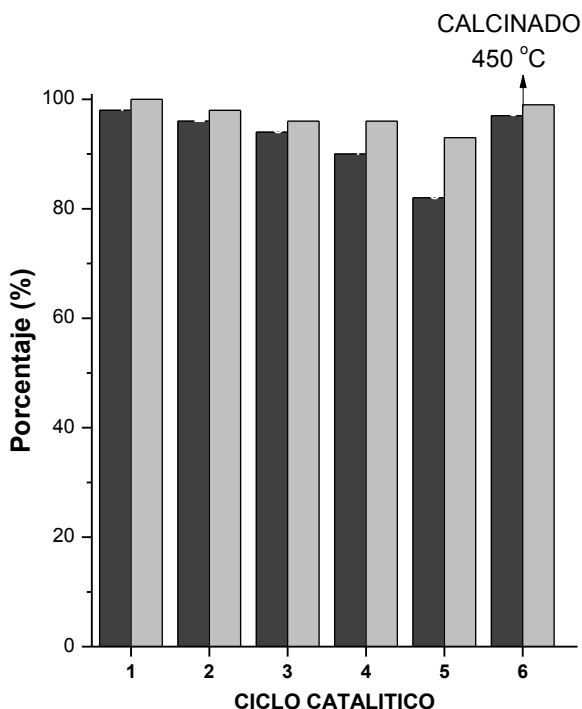


Figura 3.13. Reúso del catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) en la aminación reductiva de LE con octilamina. Condiciones de reacción: LE (2 mmol), anilina (2 mmol), hidrógeno (P=10 bares), 100 mg catalizador (0.05 mol%), Relación Sustrato/Catalizador (S/C) = 2000, a 120 °C, sin disolvente, tras 6 horas de reacción. [■] Conversión de LE; [▒] selectividad de pirrolidona.

Como puede verse en la Figura 3.13, la conversión y selectividad a pirrolidona disminuyeron levemente tras cinco usos consecutivos

del catalizador. Este resultado no se debe a una pérdida de Pt sobre el soporte, ya que la cantidad total de Pt se analizó mediante ICP y se comprobó que el porcentaje de Pt (0.2%Pt) se mantenía constante. Por lo tanto, se pensó que la pérdida de actividad podría ser debido a la adsorción de especies orgánicas en los centros activos del catalizador. Por ello, tras el quinto reuso, el catalizador fue calcinado y reducido a 450 °C, observándose una recuperación total de la actividad catalítica (Figura 3.13).

3.1.5 Aminación reductiva en reactor en lecho fijo

Continuando con nuestro estudio, se pensó en explorar la posibilidad de llevar a cabo el proceso en un reactor continuo en lecho fijo, el cual puede ofrecer importantes ventajas industriales cuando se requieren elevados volúmenes de producción. En la Figura 3.14 se muestra el esquema del proceso en continuo del lecho fijo para llevar a cabo la AR.

Comenzamos nuestro estudio con la optimización del proceso de la AR entre LE y AN utilizando Pt/TiO₂ (dec) como catalizador, en las mismas condiciones que en “batch” (120 °C y 10 bares H₂), y con una alimentación inicial de reactivos de 0.5 mLh⁻¹.

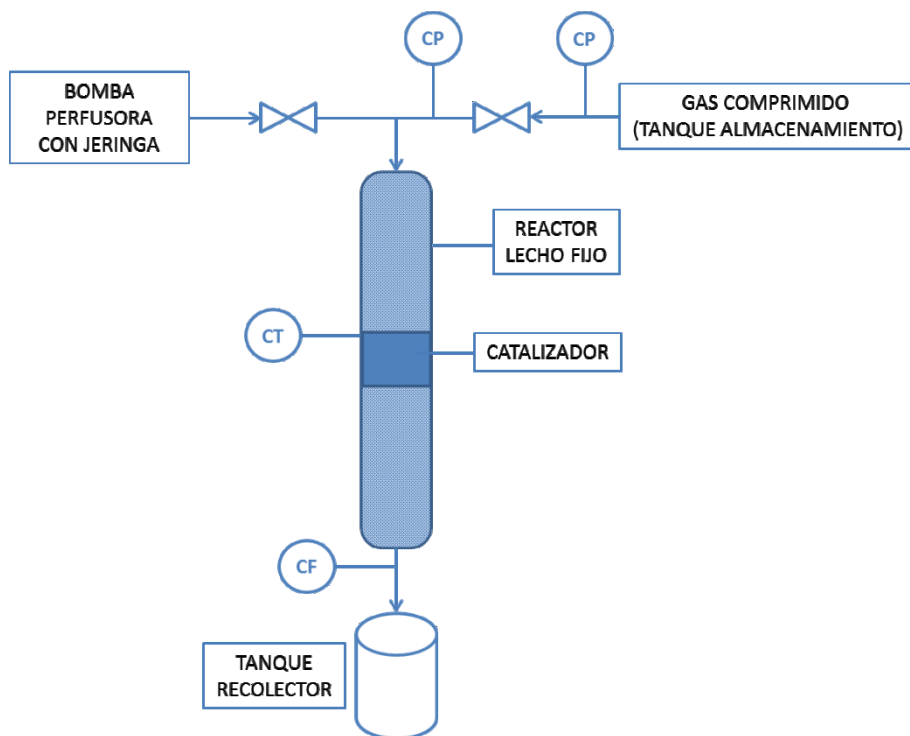


Figura 3.14. Sistema de reacción para el reactor de lecho fijo empleado. CP = Controlador de Presión; CT = Controlador de Temperatura; CF = Controlador de Flujo

A continuación, se modificó la cantidad de catalizador (0.3-1.5 g); el diferente contenido de platino del catalizador (0,2%, 1% y 5%); se estudiaron diferentes temperaturas (120-180 °C); y con distintas presiones de H₂ (1-10 bares). Los resultados de conversión de LE y rendimiento a la pirrolidona (5-MFP) se muestran en las Figuras 3.16-3.20 respectivamente.

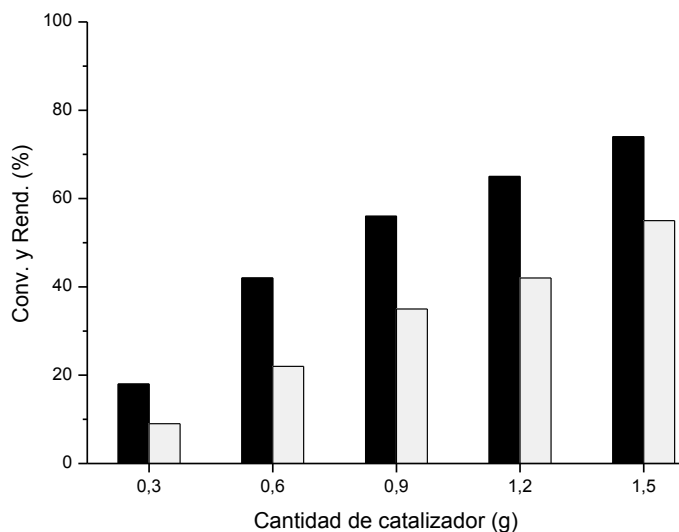


Figura 3.15. AR de LE con AN en reactor de lecho fijo usando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) con diferente cantidad de catalizador. Condiciones de reacción: cantidades equimolares de LE/anilina, presión de hidrógeno (P=10 bares) en flujo de 10mL/min, a 120 °C, sin disolvente, alimentación de reactivos 0.5 mLh⁻¹, tras 10 horas de reacción. [■] Conversión de LE; [▒] rendimiento de pirrolidona.

En la Figura 3.15 se observó que al aumentar la masa de catalizador, se producía un incremento en la conversión y el rendimiento, y se debía de emplear 1.5 g de catalizador para conseguir la actividad máxima.

En segundo lugar, se investigó como afectaba el porcentaje de Pt, y como se observa en la Figura 3.16, el catalizador con mayor rendimiento obtenido de la amina secundaria **2** es la muestra 0.2%Pt/TiO₂ (dec).

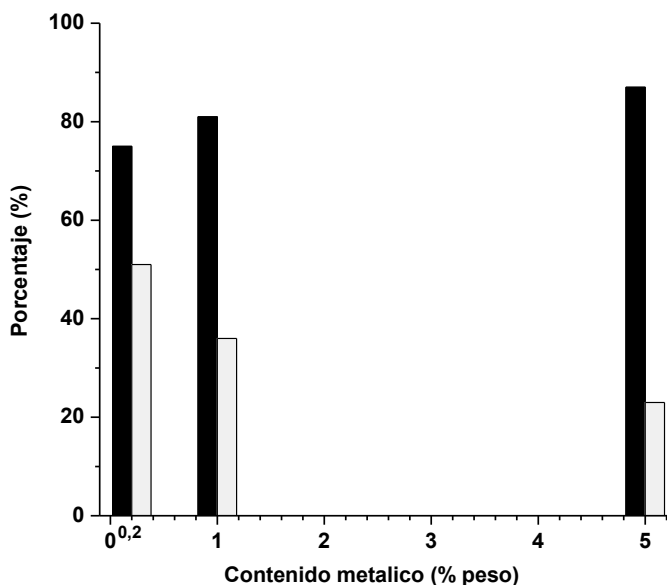


Figura 3.16. AR de LE con AN en reactor de lecho fijo usando Pt/TiO₂ (dec) con diferente cantidad de platino soportado. Condiciones de reacción: cantidades equimolares de LE/anilina, presión de hidrógeno (P=10 bares) en flujo de 10mL/min, a 120 °C, sin disolvente, alimentación de reactivos 0.5 mLh⁻¹, tras 10 horas de reacción. [■] Conversión de LE; [▒] rendimiento de pirrolidona.

Una vez fijada la cantidad máxima de catalizador y el porcentaje de Pt soportado, se determinó la influencia de la temperatura (120-180 °C). En la Figura 3.17 se puede observar, que un aumento en la temperatura consigue incrementar la conversión de reactivos, pero en el caso del rendimiento al producto deseado el óptimo fue con una temperatura de reacción de 150 °C.

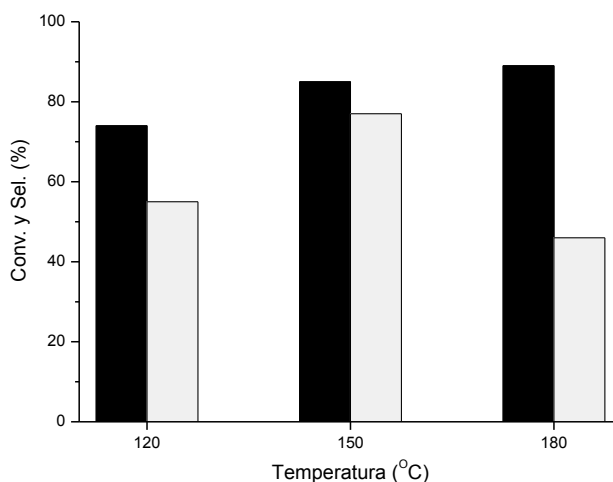


Figura 3.17. AR de LE con AN usando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) con diferentes temperaturas. Condiciones de reacción: cantidades equimolares de LE/anilina, presión de hidrógeno (P=10 bares) en flujo de 10mL/min, sin disolvente, alimentación de reactivos 0.5 mLh⁻¹, tras 10 horas de reacción. [■] Conversión de LE; [■] rendimiento de pirrolidona.

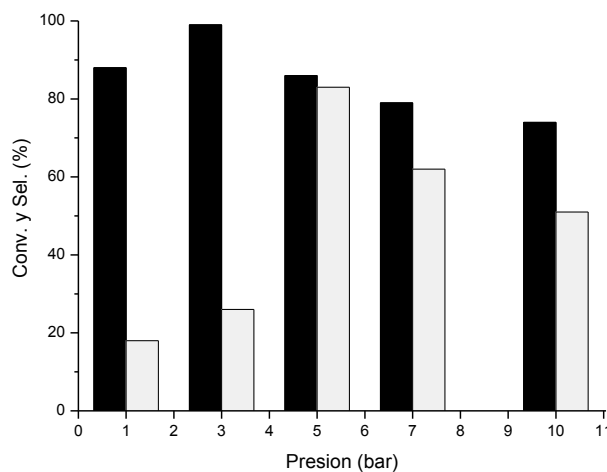


Figura 3.18. AR de LE con AN usando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) con diferentes presiones de H₂. Condiciones de reacción: cantidades equimolares de LE/anilina, presión de hidrógeno variable, en flujo de 10mL/min, a 150 °C, sin disolvente, alimentación de reactivos 0.5 mLh⁻¹, tras 10 horas de reacción. [■] Conversión de LE; [■] rendimiento de pirrolidona.

Conocida la temperatura más adecuada para el proceso, se continuó modificando la presión (1-10 bares H_2). De los resultados obtenidos en la Figura 3.18, se puede comprobar que el óptimo de presión se encuentra a 5 bares de presión de H_2 , con lo que se consigue el mayor rendimiento a la amina secundaria **2**.

De todos los resultados anteriores, se puede concluir que las condiciones óptimas de reacción establecidas para el proceso en lecho fijo son: 1.5 g de catalizador, con 0.2%Pt soportado sobre TiO_2 , a una temperatura de 150 °C y una presión de H_2 de 5 bares.

Por último, investigamos como influía la alimentación de los reactivos, utilizando flujos de 0.5, 1 y 1.5 mLh^{-1} , para obtener un mayor rendimiento de producto. Y en la Figura 3.20 se observa una disminución en la conversión al aumentar el flujo de entrada de reactivos, lo que indica que el catalizador no era capaz de convertir toda la alimentación.

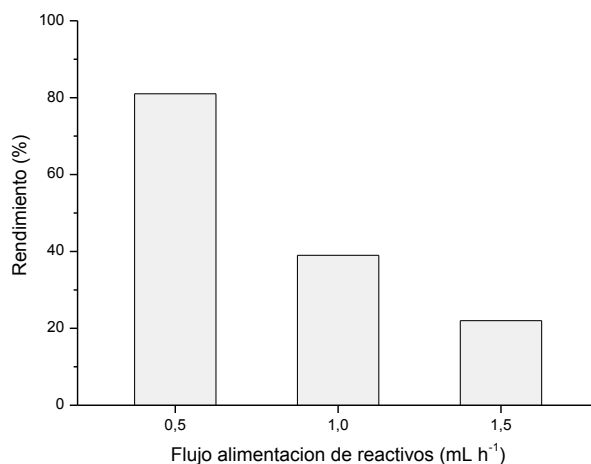


Figura 3.19. AR de LE con AN en reactor de lecho fijo usando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) con diferentes cantidades de alimentación de reactivos. Condiciones de reacción: cantidades equimolares de LE/anilina, presión de hidrógeno 5 bares, en flujo de 10mL/min, 1.5 g de catalizador, a 150 °C, sin disolvente.

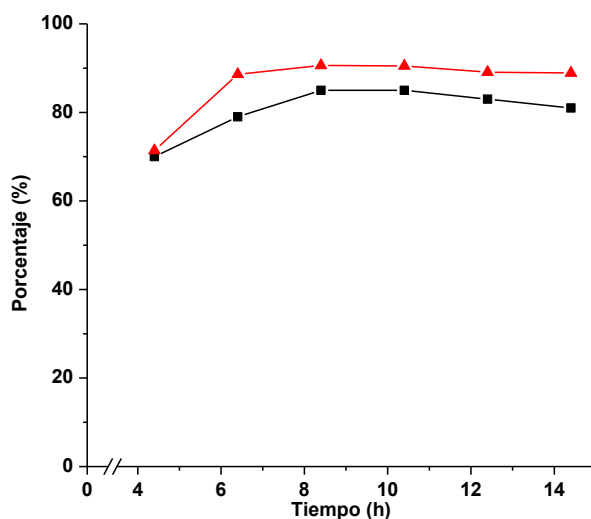


Figura 3.20. Aminación reductiva de LE con anilina en reactor de lecho fijo. Condiciones de reacción: cantidades equimolares de LE/anilina, presión de hidrógeno (P=5 bares) en flujo de 10mL/min, 1500 mg catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec), a 150 °C, sin disolvente, alimentación de reactivos a 0.5 mLh⁻¹. [■] Conversión de LE; [▲] selectividad a 5-MFP.

Así, bajo los parámetros de reacción optimizados, es decir, con 1.5 g de catalizador, a 150 °C, 5 bares de hidrógeno, flujo de reactivos de 0.5 mLh⁻¹ correspondiente a una velocidad espacial por unidad de peso y tiempo (WHSV) de 0.22 h⁻¹ y tiempo de contacto (τ) = 4,5 h., se obtuvo una excelente conversión de levulinato de etilo (85%) y selectividad a la 5-metil-N-fenil-2-pirrolidona (90%), permaneciendo prácticamente constantes durante 10 horas de reacción (Figura 3.20).

3.2. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados anteriores, las conclusiones más destacadas que pueden extraerse del presente capítulo son las siguientes:

Se ha realizado con éxito la aminación reductiva de levulinato de etilo con aminas obteniéndose las correspondientes 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas utilizando H_2 como agente reductor en presencia de 0.2%Pt/TiO₂ (dec) como catalizador bajo condiciones suaves de reacción y en ausencia de disolvente.

El proceso implica como primera etapa la formación de una imina intermedia, seguida de la hidrogenación del grupo imina y la posterior ciclación en pirrolidona. La reacción requiere de un catalizador bifuncional con centros ácidos y metálicos. En nuestro caso, el Pt/TiO₂ aumenta su actividad catalítica y quimioselectividad cuando las caras de los cristales de Pt están decoradas con TiO_x, siendo posible lograr una alta conversión y selectividad a las correspondientes 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas; incluso cuando están presentes en la amina sustituyentes susceptibles de ser hidrogenados.

Un estudio cinético mostró que la etapa controlante de la reacción global, es la formación de la imina intermedia, cuya velocidad de formación se incrementa por la presencia de centros ácidos protónicos generados por la disociación y migración de H_2 desde el metal al soporte de TiO₂ (efecto “spillover”).

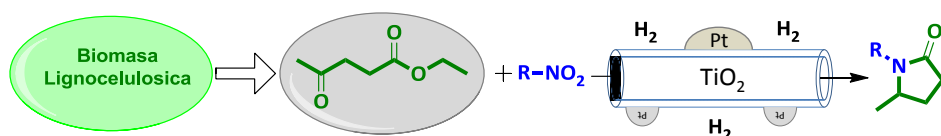
El estudio de la influencia del tamaño de cristal de metal en la actividad catalítica y la selectividad mostró, que la muestra con el tamaño de cristal más pequeño presenta la mayor actividad y selectividad a la correspondiente pirrolidona. Este efecto se atribuyó a la presencia de una mayor concentración de centros de Pt con baja coordinación (superficie insaturada como esquinas o aristas). Siendo las responsables de la adsorción preferencial de la imina intermedia.

El catalizador optimizado se puede regenerar y reutilizar hasta en cinco ciclos consecutivos, observándose una ligera pérdida de actividad. Sin embargo, la actividad inicial puede ser completamente restaurada después de la calcinación del catalizador a 450°C. El catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) se puede utilizar para producir una gran variedad de pirrolidonas con excelentes rendimientos.

Finalmente, se ha presentado la preparación de 5-metil-2-fenil-pirrolidona a partir de LE y AN, que puede llevarse a cabo con éxito en un proceso en continuo utilizando un reactor de lecho fijo.

CAPITULO IV

SÍNTESIS QUIMIOSELECTIVA DE PIRROLIDONAS A PARTIR DE LEVULINATO DE ETILO Y NITROCOMPUESTOS EN UN PROCESO MULTIETAPA



4.1 INTRODUCCIÓN

Es conocido, que las nanopartículas metálicas pueden modificar su actividad catalítica variando no sólo el tamaño, la morfología o la composición de las partículas metálicas, sino también de la naturaleza del soporte. Recientemente, el descubrimiento de los nanotubos de titanato abre la posibilidad de utilizarlos como soporte de catalizadores metálicos, debido a que poseen una gran superficie específica y pueden dispersar eficazmente el metal depositado, como consecuencia de la fuerte interacción metal-soporte.³⁸ Particularmente, el platino soportado sobre nanotubos de óxido de titanio (Pt/TiO₂-NT) es un sistema catalítico recientemente estudiado para la hidrogenación del cinamaldehído,^{39,40} y en otras aplicaciones relacionadas con sus propiedades fotocatalíticas.⁴¹⁻⁴³

En este capítulo se mostrará que el Pt soportado sobre nanotubos de titanio (Pt/TiO₂-NT) es un excelente catalizador quimioselectivo para la producción de 5-MPS mediante la AR entre nitrocompuestos y levulinato de etilo en un proceso multietapa. Además, se mostrará que el menor rendimiento del Pt/TiO₂ (dec) es debido a una fuerte adsorción del nitrocompuesto en la superficie del catalizador, reduciendo considerablemente los centros activos disponibles.

4.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA DE PT/TiO₂-NT Y PT/TiO₂ EN LA AR DE LEVULINATO DE ETILO

Para estudiar la influencia de la morfología del soporte de óxido de titanio (TiO₂) sobre la actividad catalítica en la síntesis de N-arilpirrolidonas, se prepararon nanotubos de TiO₂ y el platino se depositó mediante impregnación (con una carga de 0,2%Pt en peso). A continuación, el material fue sometido a un proceso de activación que consistió en calentar el catalizador a 450 °C con un flujo de H₂ durante 3 horas. Como se ha comentado anteriormente en este proceso, las caras del cristal de Pt (111) y (110) se recubren parcialmente con TiO_x del soporte, a este material se le denomina 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec).

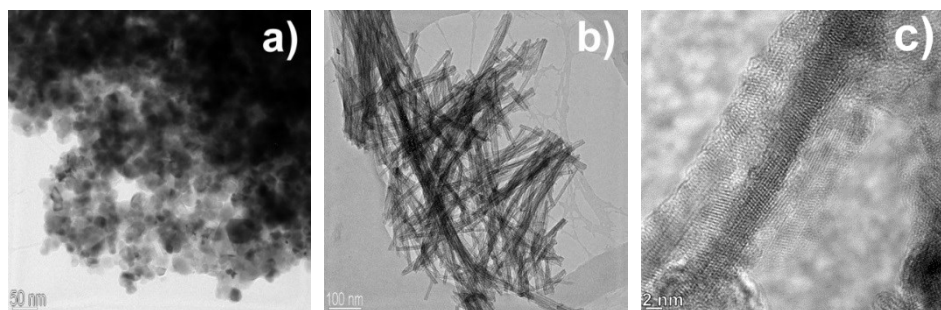
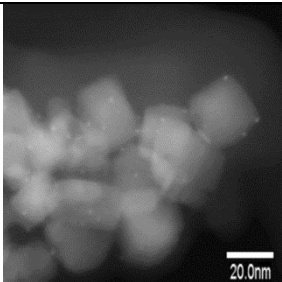
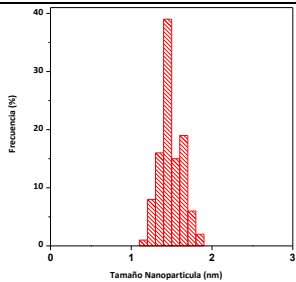
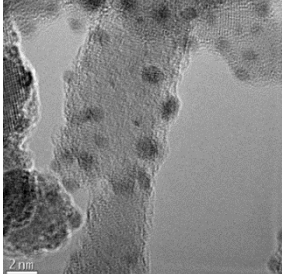
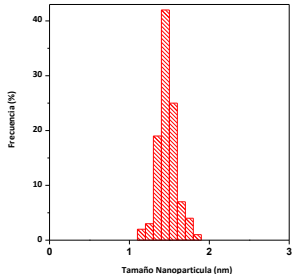


Figura 4.1. Imágenes de microscopía electrónica, a) TiO₂ (P25), b) Nanotubos de TiO₂ y c) detalle en alta resolución de un NT.

En la Figura 4.1 se muestran las imágenes de microscopía de los diferentes materiales preparados (TiO₂ y TiO₂-NT), así como en la Tabla 4.1, las características físico-químicas más relevantes de las muestras utilizadas en este trabajo.

Tabla 4.1. Distribución del tamaño de partícula (DTP) de Pt, obtenido de las imágenes de TEM para muestras de Pt/TiO₂, Área B.E.T. e imágenes de TEM con los correspondientes histogramas del diámetro de partícula.

Catalizador	DTP (nm)	Área B.E.T. (m ² g ⁻¹)	Imágenes de TEM	Histogramas
0.2%Pt / TiO ₂ (dec)	1.6	63		
0.2%Pt/ TiO ₂ -NT (dec)	1.6	261		

Como era de esperar, la superficie BET del material de Pt soportado sobre TiO₂-NT es considerablemente mayor que el preparado con TiO₂, mientras que el tamaño de las nanopartículas de Pt es prácticamente similar para ambos catalizadores (tamaño medio de 1,6 nm.).

Los experimentos de quimisorción de hidrógeno mostraron que la dispersión del metal en ambos catalizadores era similar (Tabla 4.2).

Tabla 4.2. Quimisorción de hidrógeno de los diferentes catalizadores de Pt soportado.

Catalizador	Área activa de la superficie de metal (m ² /g)	Dispersión Metálica (%)
0.2%Pt/TiO ₂ (dec)	$2.437 \cdot 10^{-2}$	4.93
0.2%Pt/TiO ₂ (no dec)	$4.080 \cdot 10^{-1}$	82.6
0.2%Pt/TiO ₂ -NT (dec)	$2.580 \cdot 10^{-2}$	5.23
0.2%Pt/TiO ₂ -NT (no dec)	$3.837 \cdot 10^{-1}$	77.6

Con objeto de comparación, en la Tabla 4.2 se incluye la dispersión de Pt sobre catalizadores no decorados 0.2%Pt/TiO₂ (no dec) y 0.2%Pt/TiO₂-NT (no dec) (catalizadores activados en flujo de H₂ a 250 °C) y en ambos casos se observó una dispersión metálica alrededor del 80%. Mientras que para los catalizadores decorados (0.2%Pt/TiO₂ (dec) y 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec)) la dispersión metálica se redujo hasta en un 5% aproximadamente.

Una vez caracterizados los catalizadores se procedió inicialmente al estudio de la actividad catalítica de ambos materiales decorados en la AR entre el LE con dos aminas diferentes (anilina (AN) y 2-feniletilamina (2-FEA)). Así, la AR se llevó a cabo con cantidades equimolares de ambos reactivos en ausencia de disolvente, a una presión de hidrógeno de 10 bares y a una temperatura de 120 °C, en presencia de ambos catalizadores (0,2%Pt/TiO₂-NT (dec) y 0,2%Pt/TiO₂ (dec)).

Como puede observarse en la Tabla 4.3, se alcanzaron excelentes conversiones y selectividades a las correspondientes pirrolidonas. Sin embargo, cuando se compararon los valores de actividad expresada como TOF (velocidad inicial de reacción por mmol de Pt) para ambos catalizadores, se observó que la actividad catalítica del catalizador 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec) era menor que la mostrada por el catalizador 0,2%Pt/TiO₂ (dec), y además se requerían tiempos de reacción más largos para lograr altas conversiones (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Resultados de la AR de LE con diferentes aminas utilizando 0.2%Pt/TiO₂ y 0,2%Pt/TiO₂-NT como catalizadores.

Catalizador	Reactivo	TOF (h ⁻¹)	r ^o (mmol h ⁻¹)	t (h)	Conv (%)	Rend (%)	Sel. (%)
0.2%Pt/TiO ₂ (dec)	AN	733	0.376	6	98	91	93
	2-FEA	749	0.384	2	97	94	97
0.2%Pt/TiO ₂ - NT (dec)	AN	187	0.096	48	85	83	98
	2-FEA	390	0.200	8	100	97	97

Condiciones de reacción: levulinato de etilo (2 mmol), amina (2 mmol), hidrógeno (10 bares), catalizador (0,05% en moles), a 120 °C. En todos los casos, el único subproducto detectado fue la imina intermedia. r^o (velocidad inicial de aparición de pirrolidona), TOF (velocidad inicial de formación de pirrolidona por mmol de Pt). * Rendimiento por GC. / 2-FEA = 2-feniletilamina

Para comprobar si la menor actividad mostrada por el material 0.2%Pt/TiO₂-NT podría ser debido a cambios en la estructura nanotubular del catalizador causado en el proceso de reducción, se llevó a cabo el análisis por difracción de rayos X (DRX) de una serie de

muestras de TiO_2 -NT reducidas en un intervalo de temperatura entre 150 y 650 °C. Los resultados de DRX (Figura 4.2) muestran que la estructura nanotubular del catalizador 0.2%Pt/ TiO_2 -NT se conserva después de la reducción con H_2 a 450 °C, mientras que si el proceso de reducción se realiza a temperaturas superiores de 500 °C, la estructura nanotubular del soporte desaparece completamente, dando lugar a muestras cristalinas en las que predomina la fase anatasa del TiO_2 . Este hecho ha sido también observado por otros investigadores que estudiaron la estabilidad térmica de materiales nanotubulares.⁴⁴

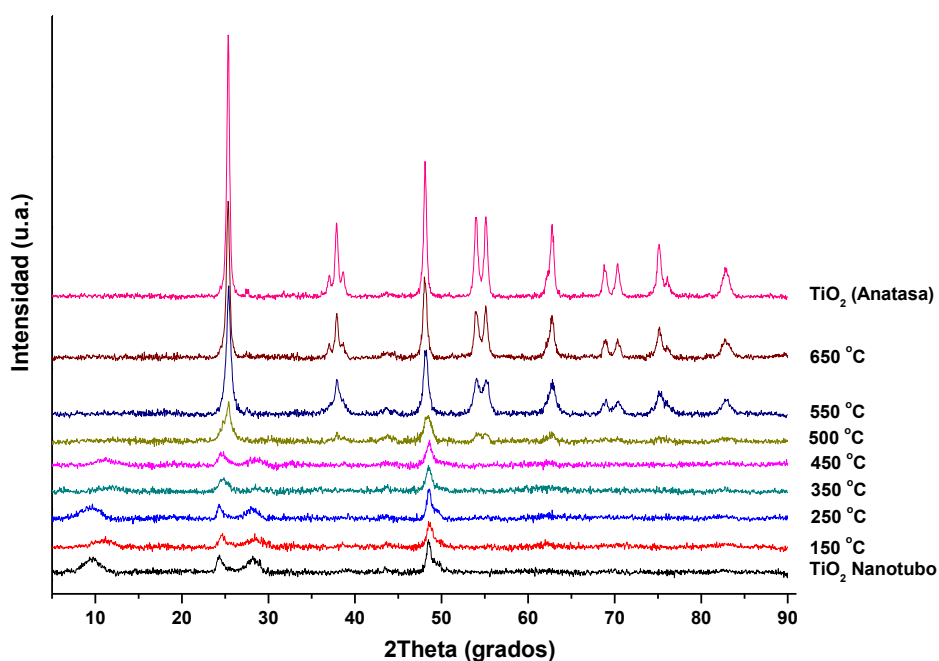


Figura 4.2. Difractogramas de Rayos X (DRX) de las muestras de TiO_2 -NT, Pt/ TiO_2 -NT (reducido entre 150-650 °C) y TiO_2 (Anatasa).

Teniendo en cuenta que ambos catalizadores poseen un tamaño de nanopartículas de Pt similar, la diferente actividad catalítica debe

de atribuirse a la diferente microestructura del soporte. Como se ha mostrado previamente en el capítulo anterior, en la AR entre el LE y aminas en presencia de Pt/TiO₂ (dec), la etapa controlante de la velocidad de la reacción es la formación de la imina, que era catalizada por centros ácidos del soporte. Por ello, se pensó que la diferencia en la actividad podía estar relacionada con la diferente acidez de ambos soportes. Para comprobarlo, la reacción entre anilina y LE se realizó en ausencia de H₂ usando Pt/TiO₂ (dec) y Pt/TiO₂-NT (dec) como catalizadores. Los resultados mostrados en la Figura 4.3, indican que la velocidad inicial de formación de la imina es superior cuando se utiliza 0.2%Pt/TiO₂ (dec) como catalizador (Figura 4.3).

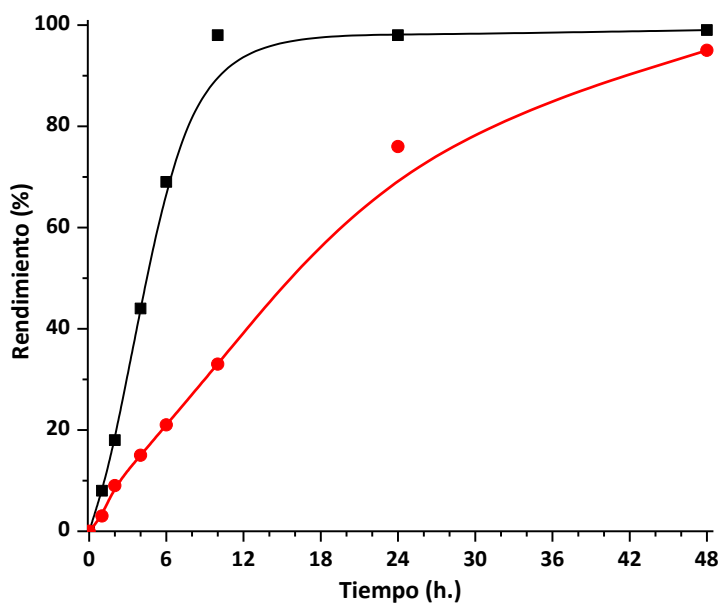


Figura 4.3. Actividad catalítica para la formación de imina mediante reacción entre LE y anilina en ausencia de H₂ a 120 °C. [■] Rend. utilizando 0,2%Pt/TiO₂ (dec); [●] Rend. utilizando 0,2%Pt/TiO₂-NT (dec).

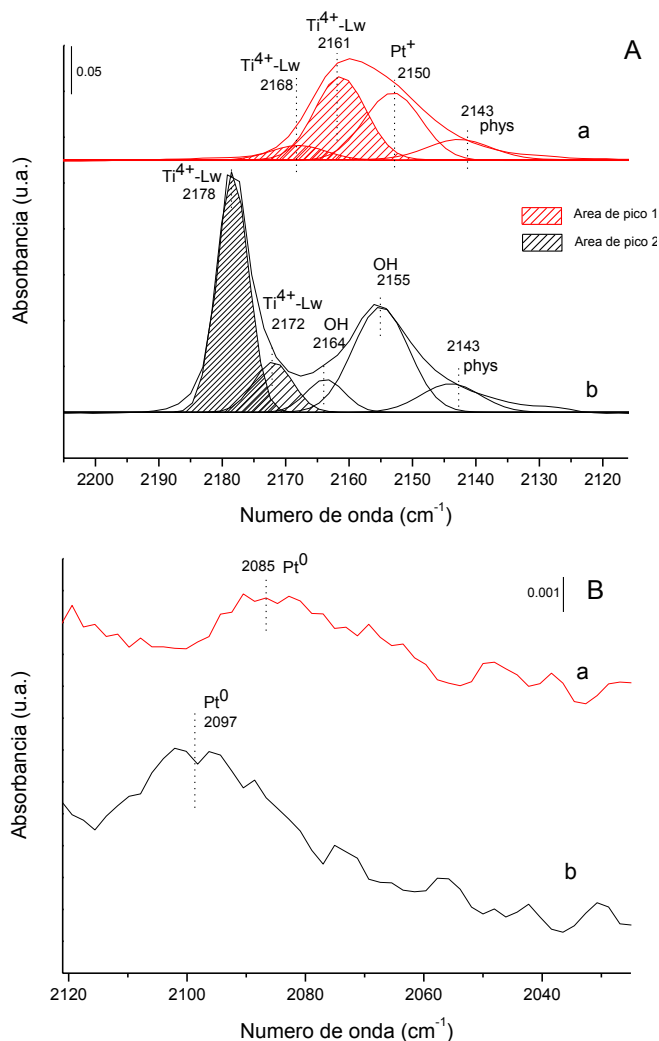


Figura 4.4. Espectro de IR de CO adsorbido a 77K en: a) 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec) y b) muestras de 0.2%Pt/TiO₂ (dec), (A) en la región de IR de 2200-2120 cm⁻¹ y (B) en la región de IR de 2120-2025 cm⁻¹.

Además, la acidez de ambos catalizadores se determinó por espectroscopia IR utilizando CO como molécula sonda, y los resultados mostraron que el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) presentaba no solo

una mayor cantidad de centros ácidos de Lewis (aproximadamente el doble) sino además mostraban una mayor fuerza ácida que el catalizador 0,2%Pt/TiO₂-NT (dec) (Figura 4.4).

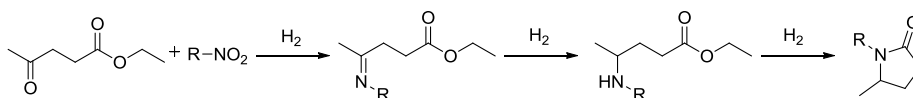
El área de la banda correspondiente a los centros ácidos de Lewis para cada muestra se incluye en la Figura (4.4.A), observándose que la muestra de 0.2%Pt/TiO₂ (dec) presenta prácticamente el doble de centros ácidos de Lewis que la muestra de 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec). En el espectro de IR de adsorción de CO en el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec), se muestran dos bandas a 2178 y 2172 cm⁻¹ asociadas a los centros ácidos de Lewis Ti⁴⁺ del soporte (TiO₂)⁴⁵ y dos bandas a 2164 y 2155 cm⁻¹ correspondientes a los grupos hidroxilo del TiO₂. No puede descartarse la contribución de las bandas de IR que resultan de la interacción CO-Pt²⁺,⁴⁶ aunque si estuviesen presentes deberían ser muy bajas debido al proceso de pre-reducción con H₂ de las muestras antes de los estudios de FTIR-CO.

Además, se observa claramente una banda a 2097 cm⁻¹ (Figura 4.4.B) asociada a la interacción del CO con centros metálicos de Pt⁰.⁴⁷ En contraste, en la muestra de 0,2%Pt/TiO₂-NT (dec), se observan dos bandas a frecuencias más bajas (2168 y 2161 cm⁻¹) que podrían estar asociadas a centros ácidos con menor acidez (Ti⁴⁺-Lewis), aunque de nuevo no puede ser descartada la contribución de la interacción CO-Pt²⁺. Dado que no se han observado grupos hidroxilo en la región IR entre 4000-3000 cm⁻¹, la banda IR de baja frecuencia a 2150 cm⁻¹ tiene que estar relacionada con centros Pt⁺ en la superficie menos oxidados.⁴⁵ Además, la banda a 2085 cm⁻¹ (Figura 4.4.B) co-

rresponde a la interacción de CO con centros de Pt con más insaturaciones que en la muestra de 0.2%Pt/TiO₂ (dec).^{48,49} De estos resultados se puede concluir que la menor actividad catalítica del catalizador Pt/TiO₂-NT (dec) con respecto a 0.2%Pt/TiO₂ (dec) en la AR de LE con anilina se puede atribuir a su menor acidez.

4.2.1 Síntesis de 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas a partir de nitrocompuestos en un proceso multietapa

Motivados por los excelentes resultados mostrados en el capítulo anterior en la síntesis de pirrolidonas por AR, y puesto que es conocido que el material 0.2%Pt/TiO₂ (dec) es un catalizador eficiente y selectivo para reducir los grupos nitro a amino,^{32,50,51} se pensó que este material podría ser un excelente candidato para realizar la síntesis de pirrolidonas a partir de nitrocompuestos y levulinato de etilo (LE) en un proceso multietapa (Esquema 4.2).



Esquema 4.2. Proceso de AR para la síntesis de pirrolidonas a partir de LE y nitro derivados.

Así inicialmente, se llevó a cabo la reacción multietapa a partir de una mezcla equimolar de nitrobenceno y LE, en ausencia de disolvente, a una presión de hidrógeno de 10 bares, a 120 °C y utilizando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) como catalizador.

Como se esperaba, el nitrobenzono se convirtió casi cuantitativamente en anilina después de 2 h de reacción (Figura 4.5), sin embargo el rendimiento de 5-metil-N-fenil-2-pirrolidona (5-MFP) fue muy bajo (9%) para una conversión de LE del 19% tras 6 h de reacción. Además, se obtuvieron otros subproductos con bajo rendimiento tales como N,N-diciclohexil amina (3) y N-ciclohexil-N-fenil amina (4) (Esquema 4.3), que provienen de la reducción de nitrobenzono seguida de reacciones de acoplamiento.⁵²

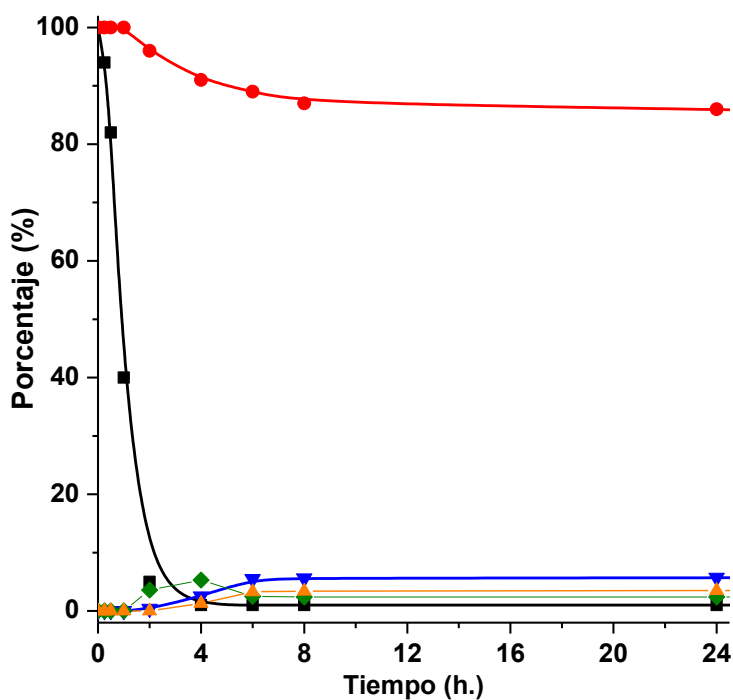
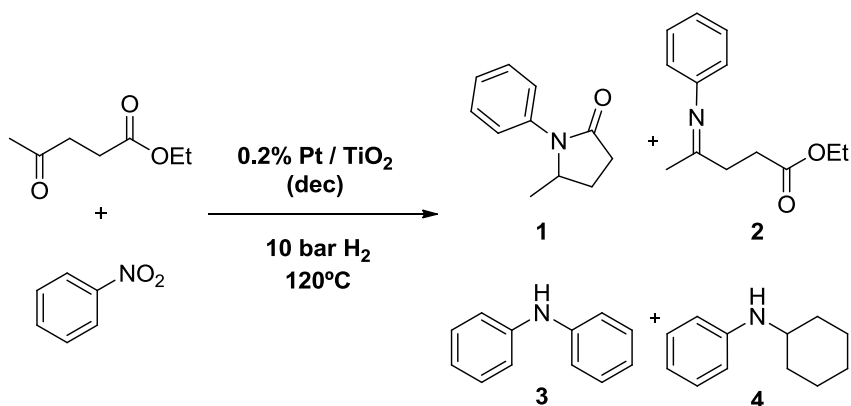


Figura 4.5. Resultados de la síntesis de pirrolidona en un proceso “one-pot” a partir de nitrobenzono y levulinato de etilo, en presencia de 0.2%Pt/TiO₂ (dec), a 120 °C y 10 bares de H₂. [■] Conversión de nitrobenzono; [●] conversión de LE; [▼] Rendimiento de pirrolidona (1); [◆] Rendimiento de imina (2); [▲] rendimiento de subproductos (3 + 4).



Esquema 4.3. Productos obtenidos en la AR entre LE y NB utilizando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) como catalizador para la síntesis de pirrolidonas en un proceso “one-pot”.

La baja actividad catalítica mostrada por el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) para el proceso “one-pot” sugiere que durante el primer paso, es decir, la reducción del grupo nitro, el catalizador se desactiva. Para estudiar la desactivación del catalizador, tras la reacción, el sólido se sometió a una extracción sólido-líquido utilizando un aparato Soxhlet, y a continuación se analizó mediante Espectrometría de Masas de Desorción Programada con la Temperatura (TPD-MS). Los resultados indicaron la presencia de nitrobenceno en el catalizador. De hecho, el análisis TG del catalizador, después de la extracción con Soxhlet, mostró que un 4% de nitrobenceno quedaba retenido sobre el catalizador. Además, un análisis espectroscópico de IR del catalizador después de la reacción mostró bandas de absorción a 1350 y 1525 cm⁻¹ correspondientes al nitrobenceno (Figura 4.6).

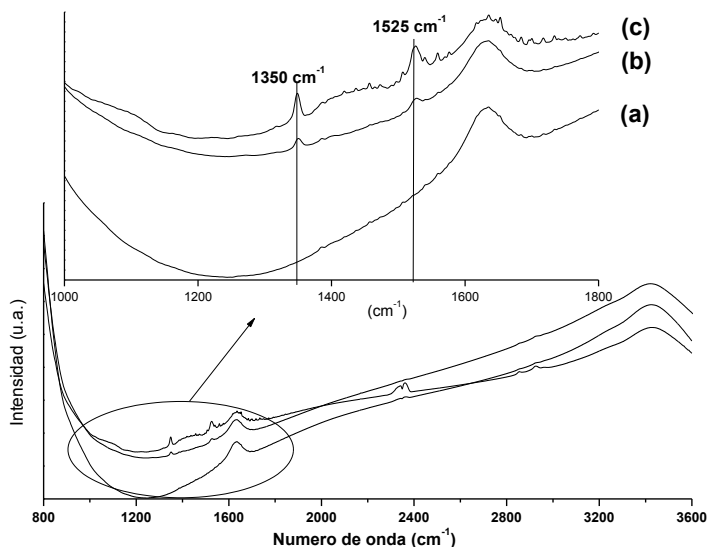


Figura 4.6. Espectros de infrarrojo del catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec): (a) fresco, (b) después de la reacción “one-pot”, (c) fresco en los que se añadió nitrobenzeno (5% en peso).

Estos resultados sugieren que el nitrobenzeno que queda retenido sobre la superficie del catalizador durante la primera etapa de la reacción, podría ser la causa de la desactivación del catalizador en la segunda etapa de la AR. De hecho, cuando se utilizó el catalizador usado en la primera etapa, es decir, en la hidrogenación de nitrobenzeno, en la segunda etapa (AR de LE con AN), se obtuvieron rendimientos de pirrolidona muy bajos (Figura 4.7), mostrando que el catalizador se desactiva fuertemente durante la primera etapa.

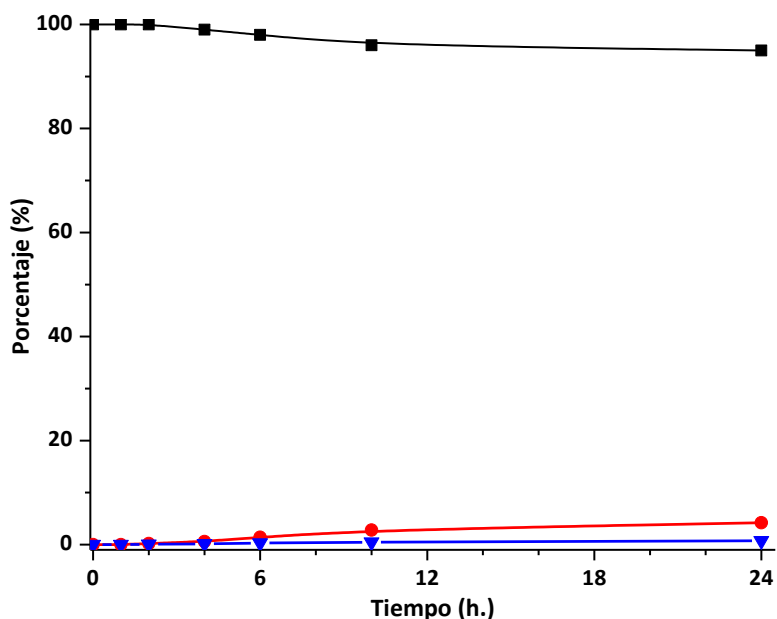


Figura 4.7. Resultados de la formación de pirrolidona mediante aminación reductiva de LE con anilina utilizando como catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) (previamente utilizado en la hidrogenación de nitrobenzeno), a 120 °C y 10 bares de H₂. [■] Conversión de LE; [●] rendimiento de imina; [▼] rendimiento de pirrolidona.

Además, se realizó un experimento adicional en la AR, entre LE y AN que consistió en añadir a la mezcla inicial de reacción diferentes porcentajes de nitrobenzeno (NB) (<1% en peso). Los resultados que se muestran en la Figura 4.8 indican que se produce una disminución considerable del rendimiento de pirrolidona cuando se añade nitrobenzeno en cantidades entre 0,4 y 1% en peso respecto al LE.

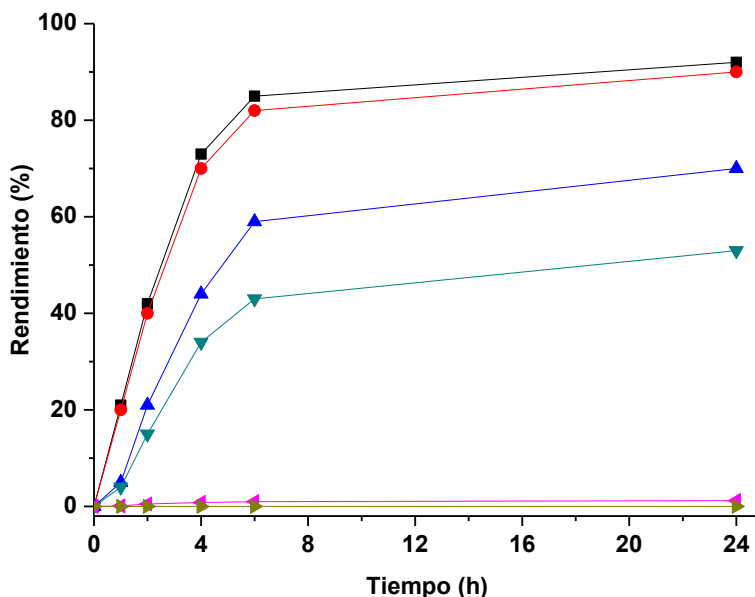


Figura 4.8. Resultados del rendimiento de pirrolidona obtenido en la AR de AN con LE utilizando como catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec), a 120 °C y 10 bares de H₂, añadiendo diferentes cantidades de nitrobenzeno. [■] 0%; [●] 0.1 %, [▲] 0.2 %, [▼] 0.4 %, [◀] 0.8 %, [▶] 1 %.

A continuación, con el fin de dilucidar si la desactivación del catalizador afecta a la formación de la imina y su hidrogenación durante la segunda etapa (Esquema 4.3), ambos procesos se estudiaron por separado. Así, en primer lugar se estudió la obtención de la imina intermedia a partir de LE y anilina en ausencia de hidrógeno a la temperatura de 120 °C en presencia de un catalizador utilizado previamente en la primera etapa, es decir, en la reducción del nitrobenzeno. Los resultados se representan en la Figura 4.9 y se han comparado con los obtenidos cuando la reacción se llevó a cabo utilizando catalizador fresco en las mismas condiciones de reacción (Figura 4.1). Como se puede observar en la Figura 4.9, la desactivación del

catalizador afecta fuertemente a la formación de la imina. Teniendo en cuenta que la formación de imina debe ser promovida por los centros ácidos de Lewis Ti^{IV} del soporte, estos resultados sugieren que estos centros ácidos de Lewis se desactivan fuertemente por el nitrocompuesto adsorbido sobre el catalizador.

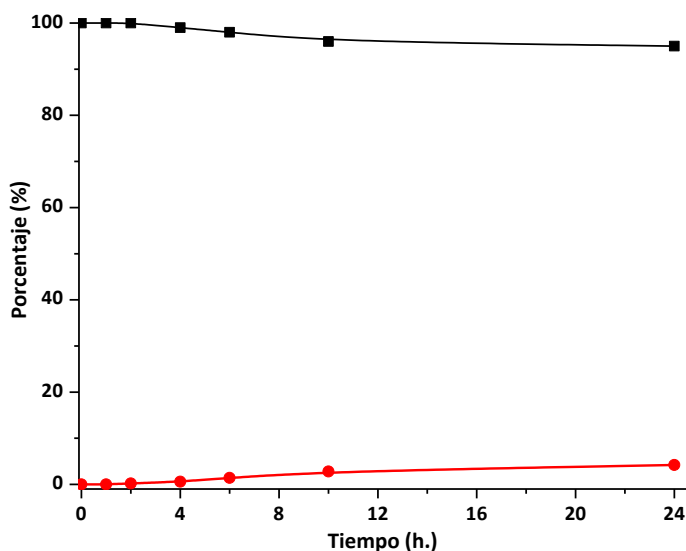


Figura 4.9. Resultados de la actividad catalítica en la formación de imina entre LE y AN en ausencia de H_2 a $120\text{ }^\circ\text{C}$, en presencia de $0.2\%\text{Pt/TiO}_2$ (dec) como catalizador. [■] Conversión de LE; [●] rendimiento de imina.

Por otra parte, la actividad catalítica del catalizador usado en la primera etapa (la reducción de nitrobenzeno) se utilizó en la hidrogenación de imina (obtenida por reacción entre LE y anilina), y se comparó con la actividad catalítica mostrada en presencia del catalizador fresco.

En la Figura 4.10 se muestra el rendimiento de pirrolidona en función del tiempo en la hidrogenación de imina (segunda etapa) utilizando catalizador fresco y usado.

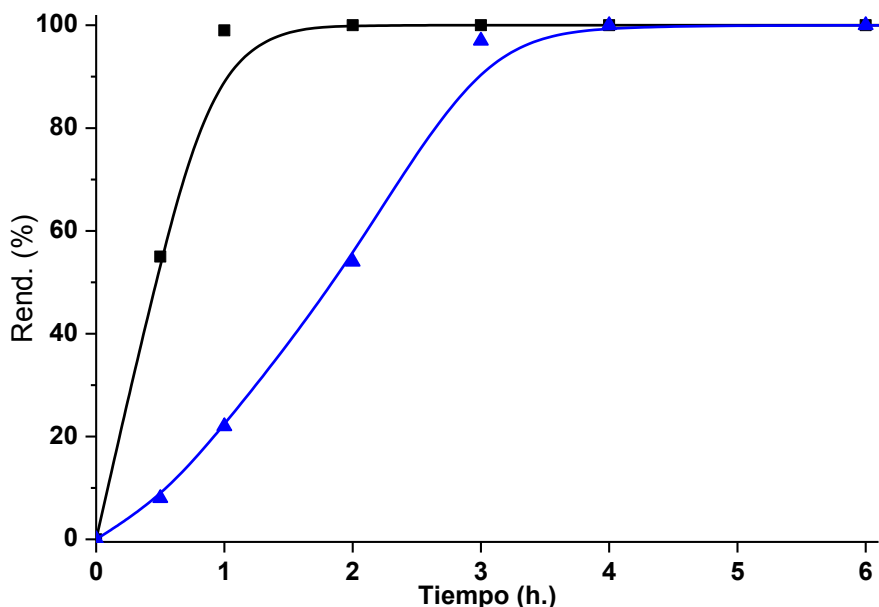


Figura 4.10. Resultados de rendimiento de pirrolidona del proceso de hidrogenación de la imina utilizando 0.2%Pt/TiO₂ (dec) como catalizador en ausencia de disolvente orgánico adicional a 120 °C y 10 bares de H₂. [■] Rendimiento de pirrolidona con catalizador fresco. [▲] Rendimiento de pirrolidona con catalizador usado.

De los datos de la Figura 4.10, se observa una disminución importante en la velocidad de formación de pirrolidona cuando la reacción se llevó a cabo en presencia de catalizador usado. De hecho, cuando se calculó la velocidad inicial de hidrogenación de la imina para dar pirrolidona con el catalizador fresco era de 0,57 mmolh⁻¹, mientras

que en presencia del catalizador usado, la velocidad de hidrogenación inicial se redujo prácticamente a la mitad ($0,25 \text{ mmol h}^{-1}$).

Los resultados presentados anteriormente para la formación de 5-metil-N-fenil-2-pirrolidona a partir de nitrobenzono y LE en un proceso multietapa, permiten concluir que durante la primera etapa (hidrogenación del nitrobenzono) se produce una fuerte desactivación del catalizador, debido a una adsorción permanente del nitrobenzono sobre los centros ácidos del soporte. Así pues, parece que la adsorción de este reactivo tiene un efecto negativo en ambos procesos, la formación de la imina y su hidrogenación, siendo el primero el más fuertemente afectado. Así pues, considerando que la etapa controlante de la velocidad de reacción es la formación de la imina, la adsorción de nitrobenzono es la principal causa del bajo rendimiento observado en el proceso multietapa en presencia de $0.2\% \text{Pt/TiO}_2$ (dec) como catalizador.

4.2.2 Aminación reductiva catalizada por Pt soportado sobre nanotubos de TiO_2 en un proceso multietapa

La síntesis de 5-metil-N-fenil-2-pirrolidona (5-HFP) a partir de nitrobenzono (NB) y levulinato de etilo (LE) se llevó a cabo en un proceso en cascada utilizando $0.2\% \text{Pt/TiO}_2\text{-NT}$ (dec). Los resultados en la Figura 4.11, muestran que la velocidad inicial de reducción del grupo nitro usando el $\text{Pt/TiO}_2\text{-NT}$ (dec) es menor ($0,27 \text{ mol h}^{-1}$) que

en presencia de 0.2%Pt/TiO₂ (dec) que resultó ser de 0,40 mol h⁻¹ (Figura 4.5).

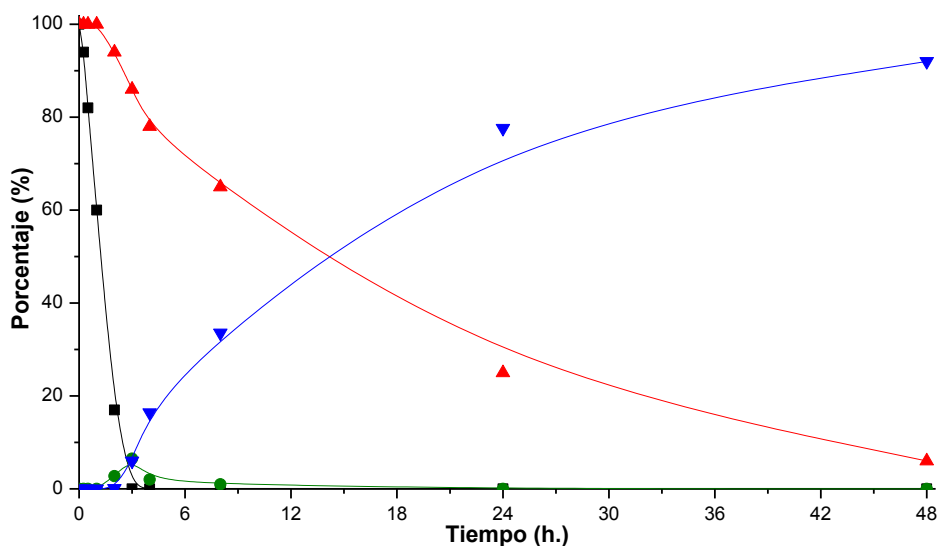


Figura 4.11. Resultados de la síntesis de 5-MFP en un proceso “one-pot”, a partir de NB y EL en presencia del catalizador Pt/TiO₂-NT (dec), a 120 °C, 10 bares H₂ y en ausencia de disolvente orgánico. [■] Conversión de nitrobenzeno; [▲] conversión de LE; [●] rendimiento de imina; [▼] rendimiento de pirrolidona.

Sin embargo, el catalizador Pt/TiO₂-NT (dec) fue capaz catalizar eficientemente la posterior AR del LE con la AN, logrando una alta conversión y selectividad a 5-metil-N-fenil-2-pirrolidona. Estos resultados parecen indicar que en este caso, la desactivación del catalizador debido a la absorción del NB en los centros ácidos es prácticamente despreciable. De hecho, cuando se analizó el catalizador de 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec) usado en la reacción mediante espectroscopia IR, no se detectaron las bandas de adsorción de nitrobenzeno a 1350

y 1525 cm^{-1} (Figura 4.12), además la cantidad total de material orgánico retenido en el catalizador, medido por TGA, fue menor de un 2% en peso, respecto a la cantidad total del catalizador.

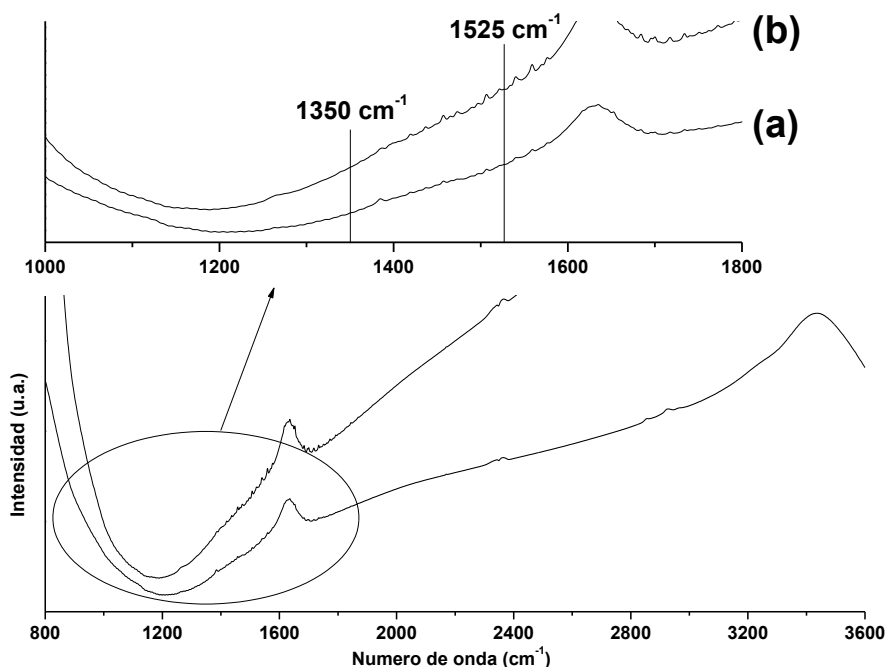


Figura 4.12. Espectros de infrarrojo del catalizador $0.2\%Pt/TiO_2-NT$ (dec): (a) fresco, (b) después de la reacción “one-pot”.

Para explicar estos resultados, se estudió la interacción del nitrobenzono en ambos catalizadores mediante la espectroscopía FTIR. Como se puede comprobar en la Figura 4.13, el nitrobenzono se adsorbe en ambos catalizadores en dos sitios, en el soporte de TiO_2 , banda a 1528 cm^{-1} $\nu[NO]$ y en los centros de la interfase Pt-Ti, banda $\nu[NO]$ a 1518 cm^{-1} .^{48,49}

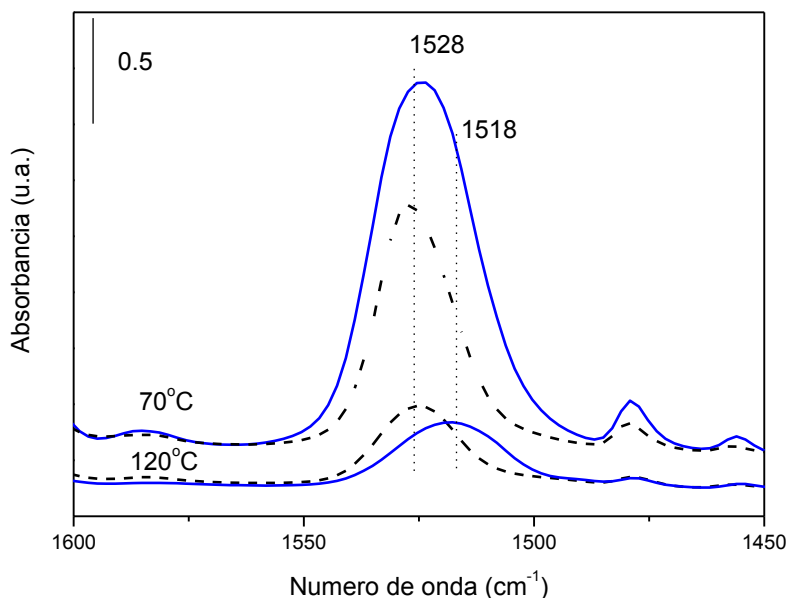


Figura 4.13. Espectros de infrarrojos (región ν_{NO}) de la adsorción de nitrobenzeno en los catalizadores: a) 0.2%Pt/TiO₂ (dec) (línea negra discontinua) y b) 0,2%Pt/TiO₂-NT (dec) (línea azul); obtenidos a 70 °C y 120 °C.

Para analizar la estabilidad del nitrobenzeno adsorbido se registró el espectro IR a diferentes temperaturas (70 °C y 120 °C). En dichos espectros se observa que la fuerza de interacción de NB con los centros de adsorción era diferente para ambos catalizadores. Así, en el catalizador 0,2%Pt/TiO₂-NT (dec), la máxima adsorción a 120 °C aparece a 1518 cm⁻¹ (centros asociados a la interfase), mientras que en la muestra de 0.2%Pt/TiO₂ (dec) la máxima adsorción a 120 °C se encuentra a 1528 cm⁻¹ (asociado al soporte). Por lo tanto, en el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) se observa una interacción más fuerte del grupo nitro con los centros del soporte, mientras que con la muestra de 0,2%Pt/TiO₂-NT, la interacción más fuerte tiene lugar en los cen-

tros de la interfase. Este resultado concuerda con que la mayor acidez de los centros ácidos de Lewis de Pt/TiO₂ (dec) (Figura 4.13) son los responsables de la rápida desactivación del catalizador debido a la fuerte adsorción de nitrobenzeno que bloquea los centros ácidos de Lewis (Ti^{IV}). Mientras que en la muestra 0,2%Pt/TiO₂-NT (dec) la fuerte interacción entre el grupo nitro y los centros de la interfase (centros Pt-Ti), estaba relacionada con el mayor grado de insaturación del Pt. En la Figura 4.5.B se aprecia una menor frecuencia de la vibración ($\nu[\text{CO}]$) correspondiente al Pt⁰-CO. Esta fuerte interacción conduce a una menor actividad en el proceso de hidrogenación del NB, debido a que los centros de la interfase Pt-Ti son los activos en la etapa de hidrogenación del grupo nitro.²⁹

4.2.3 Estabilidad y reutilización del catalizador de Pt/TiO₂-NT

El estudio de la estabilidad y reutilización del catalizador 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec) se llevó a cabo en la reacción entre NB y LE, a 120 °C, a una presión de 10 bares de H₂ y en ausencia de disolvente.

Después del primer ciclo, el catalizador se separó por filtración y se lavó minuciosamente con metanol antes de cada reutilización (sección experimental). Como se puede observar en la Figura 4.14, el catalizador se reutilizó en tres ciclos consecutivos con una mínima disminución de la actividad catalítica. Por ello, después del cuarto ciclo, el catalizador se activó a 450 °C con flujo de hidrógeno, recuperando su actividad catalítica inicial.

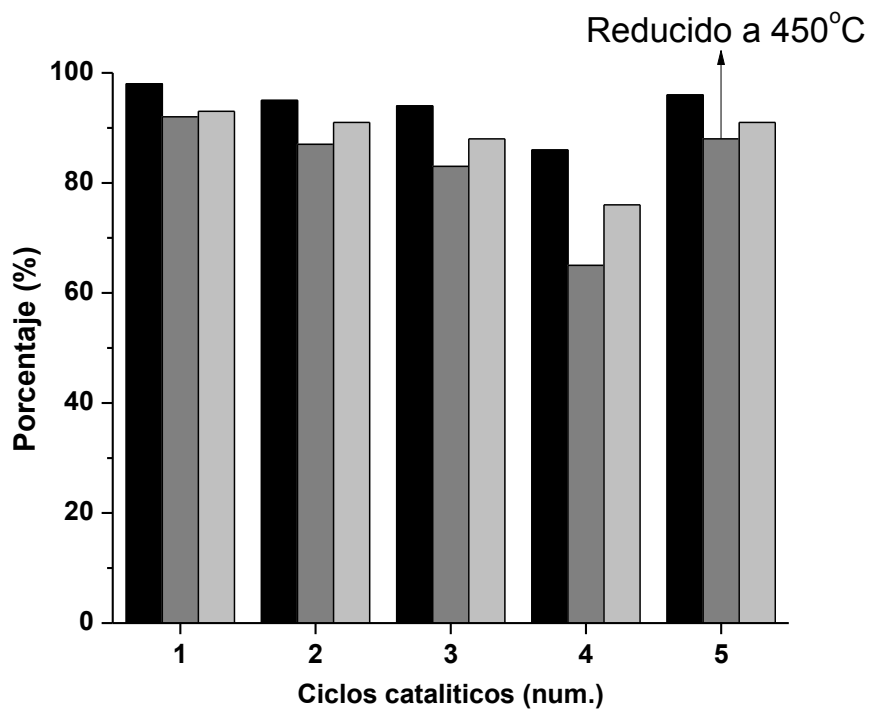


Figura 4.14. Reutilización del catalizador 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec) en la síntesis de pirrolidona a partir de NB y LE. [■] Selectividad de pirrolidona; [■] rendimiento de pirrolidona; [■] conversión de LE.

4.2.4 Estudio de la generalidad del proceso

Para establecer la generalidad del proceso catalítico propuesto para la obtención de pirrolidonas, se estudió la AR entre el LE y diferentes nitrocompuestos utilizando 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec) como catalizador.

Cuando los nitrocompuestos seleccionados fueron sólidos, se utilizó LE como reactivo y disolvente, y las reacciones se realizaron usando una relación molar LE:nitro compuesto de 3:1, a la temperatura de 120 °C bajo 10 bares de presión de H₂. Los resultados de los correspondientes 5-metil-N-aril-pirrolidonas se presentan en la Tabla 4.4. En todos los casos se obtuvieron excelentes selectividades a las correspondientes pirrolidonas. Cuando se utilizan nitrocompuestos que contienen grupos susceptibles de ser reducidos tales como grupos nitrilo, aldehído, cetona y alquenos (entrada 4, 5, 7, 9 y 12). No se observó la reducción de estos grupos, siendo en todos los casos la imina intermedia el único subproducto detectado. La alta quimioselectividad mostrada por el catalizador 0.2%Pt/TiO₂-NT para reducir los grupos nitro en presencia de otros grupos reducibles está de acuerdo con resultados previos sobre la reducción de nitroaromáticos utilizando Pt/TiO₂ como catalizador.^{50,51,53}

Tabla 4.4. Síntesis de diferentes pirrolidonas mediante AR de EL y nitrocompuestos utilizando 0.2%Pt/TiO₂-NT (dec) como catalizador.

Entrada	Reactivo	Conv. (%)	Rend. (%)	Sel. (%)
1 ^a	Nitrobencono	94	92	98
2 ^b	Nitrobencono	17	9.6	56.5
3	Nitrociclohexano	78	77	98
4	4-Nitrobenzonitrilo	90	75	84
5	4-Nitrobenzaldehido	80	63	80
6	1-Nitro-4-metoxibenco	66	61	92
7	4-Nitroacetofenona	62	59	95
8	4-Nitroclorobencono	68	55	81
9	4-Nitroestireno	63	47	74
10	3-Nitroclorobencono	65	51	78
11	2-Bromo-5-Cloro nitrobencono	61	49	80
12 ^a	1-Nitrociclohexeno	54	36	66
13	2-Nitroclorobencono	47	28	59

Condiciones de reacción: LE (3 mmol), nitrocompuesto (1 mmol), hidrógeno (10 bares), 50 mg catalizador (0.05 mol%), Relación Sustrato/Catalizador (S/C) = 2000, 120 °C, 48 h; ^a LE (1 mmol), NB (1 mmol); ^b 5%Pt/Al₂O₃ (50g) 1g (EL(30%):NB(26%):Dioxano (44%), 150 °C, bajo 51.7 bares de H₂ y 7 horas. ¹⁸ *Rendimiento por GC.

Por otra parte, como se puede observar en la Tabla 4.4, la máxima conversión se alcanza cuando la reacción se produce entre LE y NB (entrada 1), mientras que cuando en el anillo aromático hay presente otro grupo funcional (independientemente de su carácter dador o aceptor de electrones), se observa una menor conversión. Esto podría estar relacionado con la existencia de efectos estéricos durante la adsorción de los reactivos en los centros activos del catalizador. Cabe resaltar que en el caso de los nitrocompuestos aromáticos con un sustituyente en posición orto (entrada 13), la conversión es sensiblemente menor que si se encuentra en posición para (entrada 8). A efectos de comparación, se ha añadido en la Tabla 4.4 (entrada 2), los resultados obtenidos por Manzer²⁶ para la reacción entre LE y NB.

4.3 CONCLUSIONES

Se ha mostrado que es posible sintetizar derivados de pirrolidona directamente a partir de LE y nitrocompuestos en un proceso multietapa de una manera quimioselectiva, en ausencia de un disolvente orgánico y bajo condiciones suaves de reacción, utilizando Pt soportado sobre nanotubos de TiO_2 como catalizador ($0.2\% \text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-NT}$ (dec)). La reacción requiere un catalizador bifuncional con centros ácidos y metálicos. La función hidrogenante del catalizador actúa de forma quimioselectiva reduciendo el grupo nitro y la imina, mientras que la función ácida, cataliza la formación de la imina. También se ha observado que los centros ácidos fuertes del catalizador se desactivan por la adsorción de nitrocompuestos y el proceso en cascada se detiene tras la reducción del nitrocompuesto. El catalizador $0.2\% \text{Pt}/\text{TiO}_2$ (dec) muestra una elevada velocidad de hidrogenación del grupo nitro, pero se desactiva para realizar las reacciones consecutivas de aminación y ciclación. El catalizador $0.2\% \text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-NT}$ (dec) es excelente para llevar a cabo el proceso en cascada, y no se observa desactivación después de la etapa de hidrogenación del nitrocompuesto.

El catalizador se puede regenerar y reutilizar en varios ciclos consecutivos observándose una ligera desactivación, sin embargo después de calcinar se recupera totalmente la actividad catalítica.

A.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los reactivos y disolventes fueron suministrados por Aldrich y se usaron sin posteriores tratamientos. El TiO_2 (Aeroxide-P25, área superficial específica, Brunauer-Emmet- Teller (BET) = $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) se suministró de Evonik.

A.2.1. Preparación de catalizadores.

-Preparación de 0.2%Pt/TiO₂ (dec)

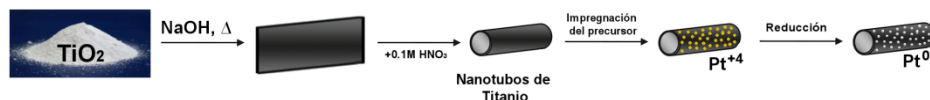
La preparación se realizó de acuerdo con lo descrito en la bibliografía.³² En un matraz de base redonda de 50 mL, se introducen 10 mL de agua MiliQ, 5 g de óxido de titanio y 26,55 mg de la sal $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La mezcla se agita durante toda una noche, en atmósfera inerte (N_2) y en ausencia de luz (recubriendo el matraz). Pasado este tiempo de agitación, la mezcla se secó en una estufa ($100 \text{ }^\circ\text{C}$) para eliminar el agua (durante unas 5 horas). A continuación, el sólido se calcinó con una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. hasta $450 \text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de N_2 con el fin de eliminar los cloruros de la muestra, y se activó a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ con una corriente de H_2 (100%) durante 3 horas para asegurar que todo el Pt está reducido y decorado. El catalizador preparado se le denomina 0.2%Pt/TiO₂ (dec), y puede ser utilizado una vez activado o tras ser almacenado bajo atmósfera inerte.

-Preparación de nanotubos de TiO_2

La preparación de los nanotubos de TiO_2 se realizó de acuerdo con lo descrito en bibliografía.⁵⁴ Así, en un autoclave revestido de teflón se añadió 1 g de TiO_2 y 15 ml de una disolución acuosa de NaOH (10 M). El autoclave se calentó en un horno, manteniendo la temperatura a 150 °C durante 20 h. A continuación, el precipitado se filtró y el sólido se lavó con agua desionizada, varias veces hasta que el pH del filtrado tuviera un valor entre 7-8. Posteriormente, se le añadió al sólido 100 ml de una disolución 0,1 M de HNO_3 , se agitó durante 5 min, se filtró de nuevo, y se lavó hasta que el pH del filtrado estaba comprendido entre 6-7. El material se secó durante la noche en un horno de circulación de aire a 120 °C.

- Preparación de 0.2%Pt/ TiO_2 -NT (dec)

La preparación del este catalizador es idéntica a la usada para el catalizador de 0.2%Pt/ TiO_2 (dec), simplemente cambiando el soporte de TiO_2 por los nanotubos de TiO_2 preparados previamente. El catalizador preparado se le denomina 0.2%Pt/ TiO_2 -NT (dec).



A.2.2. Reacción de aminación reductiva entre levulinato de etilo y aminas

De forma general, la reacción se realizó en un reactor de vidrio (2mL de capacidad) equipado con un controlador de presión y una sonda con el fin de llevar a cabo la extracción de alícuotas para monitorizar la reacción.

En cada reacción, se añadieron una mezcla equimolar de reactivos de 2 mmoles, que contenía 100 mg de catalizador (0.05 mol% con respecto al metal). Y como patrón interno se utilizó dodecano.

A continuación, el aire del reactor se eliminó tres veces con N₂ a la presión de 4 bares. A continuación, el reactor fue purgado con H₂ y presurizado con H₂ hasta la presión de 10 bares, para asegurar una presión constante durante el curso de la reacción, se fue presurizando el reactor en función del consumo de hidrógeno. El reactor se mantiene a 120 °C y 10 bares de H₂, durante un tiempo variable, según el derivado de amina empleado en cada caso. Durante el transcurso de la reacción se extrajeron periódicamente muestras (pequeñas alícuotas extraídas con una microjeringa).

Acabada la reacción, el catalizador se separó del crudo de reacción por centrifugación. Una vez separado el catalizador, los productos fueron analizados por cromatografía de gases; y caracterizados con técnicas cromatográficas (GC-MS) y espectroscopía RMN cuando fue necesario.

A.2.3. Reacción AR entre levulinato de etilo y aminas en reactor de lecho fijo

La reacción en continuo en reactor de lecho fijo se realizó a presión de H_2 en un reactor tubular de acero inoxidable de 50 cm de longitud y 4.25 mm de diámetro interno. En general, los experimentos se llevaron a cabo con 1.5 g de catalizador, que se pastilló y tamizó a un tamaño de partícula entre 0.2-0.4 mm. En el reactor, se introdujo carburo de silicio (SiC) que actuó como sólido inerte de relleno. Antes de llevar a cabo la reacción, el catalizador se activó a la temperatura de 450 °C en un flujo de H_2 . A continuación, el reactor se alimentó una mezcla equimolar de LE y AN con una bomba de perfusora, suministrada por Cole-Parmer, con modelo de referencia EW-74900-10, a una velocidad de 0.5 mLh^{-1} lo cual corresponde a una velocidad espacial por unidad de peso y tiempo (WHSV) de 0.22 h^{-1} y un tiempo de contacto de 4.43 h. La temperatura de reacción se mantuvo a 150 °C.

El control de temperatura se hizo mediante un termopar en contacto directo con el lecho catalítico. Los productos de reacción fueron analizados mediante cromatografía de gases (CG).

A.2.4. Reacción de aminación reductiva entre LE y nitrocompuestos

De forma general, la reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio reforzado (2mL de capacidad) equipado con un controlador de presión y una válvula que se emplea como sistema adecuado para presurizar el reactor y a la vez sirve como sonda, con el fin de llevar a cabo la extracción de alícuotas para monitorizar la reacción. La calefacción y agitación se pueden conseguir con una placa calefactora provista de agitación magnética.

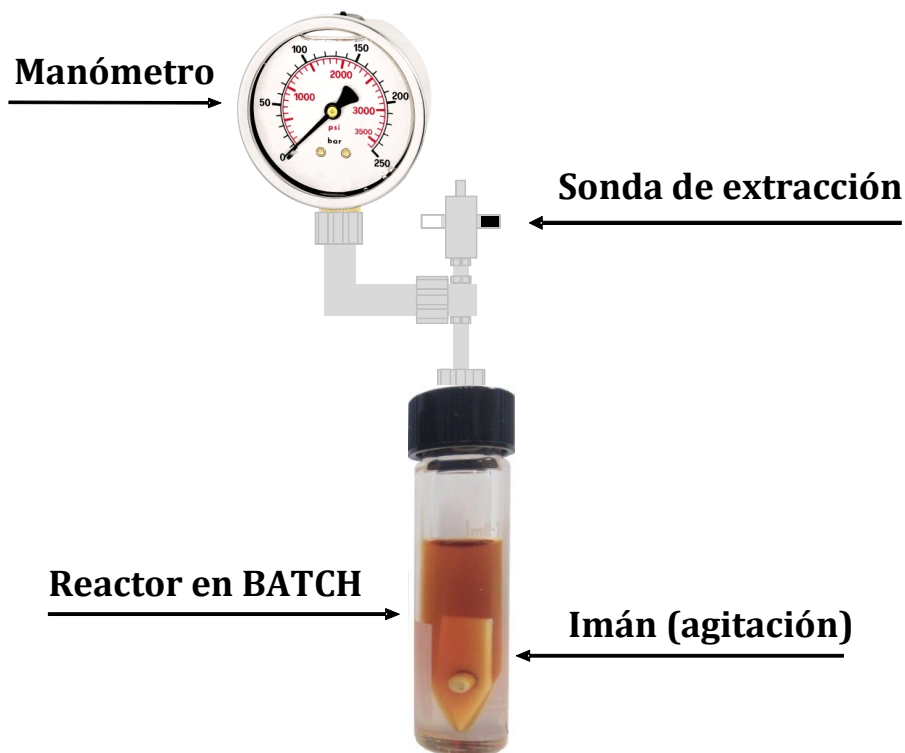


Figura - Reactor tipo "Batch" empleado en este trabajo.

En el reactor se introdujo una mezcla equimolar de ambos reactivos de 1 mmol, 50 mg de catalizador (0.05 mol% con respecto al metal), y dodecano como patrón interno.

Previamente, el aire del reactor se eliminó tres veces con N₂ a la presión de 4 bares. A continuación, el reactor fue purgado con H₂ y presurizado con H₂ hasta la presión de 10 bares, para asegurar una presión constante durante el curso de la reacción. Así el reactor fue presurizando en función del consumo de hidrógeno y se mantuvo a 120 °C y 10 bares de H₂, durante un tiempo variable, según el nitrocompuesto empleado en cada caso. Durante el transcurso de la reacción se extrajeron periódicamente muestras con una microjeringa para ser analizadas. Acabada la reacción, el catalizador se separó del crudo de la reacción por centrifugación. La fase líquida fue analizada con técnicas cromatográficas (GC-MS). Los análisis de cromatografía de gases (Agilent GC-7980A) y GC-MS (Agilent GC 6890N y MS 5973N) provistos con una columna capilar HP-5 (Agilent) usando N₂ como gas portador.

A.2.5 Cálculo del diámetro de las nanopartícula metálicas

Los diámetros de las partículas se obtuvieron mediante recuento de las partículas observadas en las micrografías obtenidas por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM). Para ello, en primer lugar se seleccionaron en torno a 200 partículas y el tamaño de cada

una de ellas se determinó mediante el programa libre ImageJ. A continuación, se representó el porcentaje de partículas frente al tamaño de las nanopartículas en forma de histograma, asumiendo que el tamaño promedio de estas partículas como el más representativo de la muestra en cuestión.

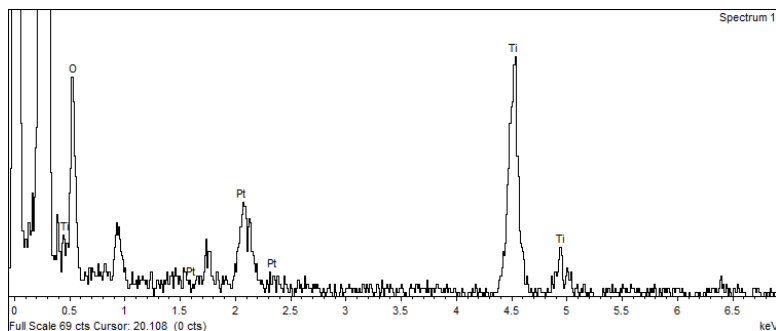
Las imágenes de la Figura 10, revelaron que los tamaños de las nanopartículas de platino aumentaron al incrementar el porcentaje de platino en la muestra de 0,2 a 5%. Los DTP se determinaron de acuerdo a un tratamiento adecuado de las imágenes utilizando el software ImageJ. Hay que indicar que se utilizaron aproximadamente 10 imágenes para determinar la DTP de cada catalizador. Por lo tanto, se contaron miles de nanopartículas en total.

Como se observa en los histogramas, al aumentar el % de Pt en el catalizador, se produce un incremento en el tamaño medio de las nanopartículas, y además se amplía el rango en el histograma, observando un desplazamiento a la derecha del mismo.

De acuerdo con las imágenes de TEM mostradas, la mayoría de las nanopartículas metálicas producidas en la síntesis presenta una forma esférica.

A.2.6. Caracterización del catalizador

Análisis del tamaño de partícula: Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para los catalizadores de platino soportados se obtuvieron con un microscopio electrónico JEOL 2100 Funcionando a 200 kV. Antes de ser transferidos a la cámara del microscopio, las muestras dispersadas con diclorometano, se depositaron sobre una rejilla de cobre revestida con carbono y luego se llevaron rápidamente al evaporador de vacío. La distribución de tamaños de las nanopartículas metálicas se determinó midiendo aproximadamente unas 200 partículas de forma aleatoria sobre las imágenes. Además, para obtener mayor detalle de la composición superficial de las nanopartículas de Pt en los catalizadores, se han realizado nanoanálisis por STEM-ELES.



La carga de Pt de los catalizadores se midió mediante espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) usando un espectrómetro Varian 715-ES.

Espectroscopia de infrarrojo (IR): espectroscopia IR de los catalizadores, así como los del CO y nitrobenzono adsorbidos, se llevó a cabo con un espectrofotómetro Bruker Vertex 70 con un detector DTGS-TEC, y una resolución de 4 cm^{-1} y 32 scan. En resumen, las muestras de 10 mg/cm^2 de polvo de catalizador se pre-activaron en la celda de IR a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h en hidrógeno, seguido de 1 g de desgasificación a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y vacío dinámico de 10^{-6} mbar. Para los experimentos de FTIR-CO, las muestras, después de la pre-activación, se enfriaron a $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el CO se adsorbió al aumentar la dosificación ($0,2\text{ mbar}-2\text{ mbar}$). Los espectros se recogieron en cada dosificación. Para los estudios de FTIR con nitrobenzono, las muestras, después de la pre-activación, se enfriaron a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el nitrobenzono se adsorbió hasta la saturación ($0,2-0,4\text{ mbar}$). Posteriormente se evacuó la muestra a temperatura ambiente bajo vacío dinámico (10^{-6} mbar) seguido de elevación de la temperatura a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los espectros se registraron a cada temperatura. Para el tratamiento de espectros se utilizó el software ORIGIN y se normalizaron todos los espectros para el peso de la muestra.

Se realizaron los análisis de difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro Panalytical CUBIX utilizando radiación monocromática Cu ($K\alpha = 0,15417$ nm) a 45 kV y 40 mA. El ángulo (2θ) se midió en un intervalo de barrido entre $2,00^\circ$ y $90,03^\circ$ en pasos de $0,0401^\circ$ con un tiempo de recuento de 34,92.

Quimisorción de hidrógeno La dispersión metálica de los catalizadores se midió por quimisorción de hidrógeno usando un Quantachrome Instruments (Autosorb-1) bajo una presión de hidrógeno desde 0 mm Hg hasta 800 mm Hg en una isoterma de 40°C .

A.3 REFERENCIAS

- (1) Wei, Y.; Wang, C.; Jiang, X.; Xue, D.; Li, J.; Xiao, J. *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, *49* (47), 5408–5410, DOI: 10.1039/c3cc41661e.
- (2) Huang, Y. B.; Dai, J. J.; Deng, X. J.; Qu, Y. C.; Guo, Q. X.; Fu, Y. *ChemSusChem* **2011**, *4* (11), 1578–1581, DOI: 10.1002/cssc.201100344.
- (3) Ortiz-Cervantes, C.; Flores-Alamo, M.; García, J. J. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57* (7), 766–771, DOI: 10.1016/j.tetlet.2016.01.018.
- (4) Du, X. L.; He, L.; Zhao, S.; Liu, Y. M.; Cao, Y.; He, H. Y.; Fan, K. N. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (34), 7815–7819, DOI: 10.1002/anie.201100102.
- (5) Wei, Y.; Wang, C.; Jiang, X.; Xue, D.; Liu, Z.-T.; Xiao, J. *Green Chem.* **2014**, *16* (3), 1093, DOI: 10.1039/c3gc42125b.
- (6) Ledoux, A.; Sandjong Kuigwa, L. *Green Chem.* **2015**, *17* (6), 3251–3254, DOI: 10.1039/C5GC00417A.
- (7) Manzer, L. “Production of 5-Methyl-N-aryl-2-pyrrolidone and 5-methyl-N-alkyl-2-pyrrolidone by reductive amination of levulinic acid with nitro compounds.” US6818593 (B2), 2004.
- (8) Manzer, L. E. “Process for making 5-methyl -N-alkyl-2-pyrrolidone from alkyl amines and alkyl levulinate esters.” US2006247443 (A1), 2006.
- (9) Manzer, L. “Production of 5-methyl-N-aryl-2-pyrrolidone and 5-methyl-N-alkyl-2-pyrrolidone by reductive of levulinic acid esters with aryl and alkyl amines.” US7129362(B2), 2006.
- (10) Chieffi, G.; Braun, M.; Esposito, D. *ChemSusChem* **2015**, *8* (21), 3590–3594, DOI: 10.1002/cssc.201500804.
- (11) Touchy, A. S.; Hakim Siddiki, S. M. A.; Kon, K.; Shimizu, K. I. *ACS Catal.* **2014**, *4* (9), 3045–3050, DOI: 10.1021/cs500757k.
- (12) Zhang, J.; Xie, B.; Wang, L.; Yi, X.; Wang, C.; Wang, G.; Dai, Z.; Zheng, A.; Xiao, F.-S. *ChemCatChem* **2016**, DOI: 10.1002/cctc.201600739.
- (13) Pileidis, F. D.; Titirici, M.-M. *ChemSusChem* **2016**, *9* (6), 562–

- 582, DOI: 10.1002/cssc.201501405.
- (14) Yan, K.; Jarvis, C.; Gu, J.; Yan, Y. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 986–997, DOI: 10.1016/j.rser.2015.07.021.
- (15) Morone, A.; Apte, M.; Pandey, R. A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2015, pp 548–565.
- (16) Gurbuz, E.; Alonso, D.; Bond, J.; Dumesic, J. *ChemSusChem* **2011**, *4* (3), 357–361, DOI: 10.1002/cssc.201000396.
- (17) Peng, L.; Lin, L.; Li, H.; Yang, Q. *Appl. Energy* **2011**, *88* (12), 4590–4596, DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.05.049.
- (18) Manzer, L. “*Feedstocks for the Future. Biomass derivatives: a sustainable source of chemicals;*” Bozell, J. J., Patel, M. K., Eds.; ACS Symposium Series; American Chemical Society, **2006**.
- (19) Levulinic Acid Market by Application (Plasticizers, Pharmaceuticals & Cosmetics), Technology (Acid Hydrolysis, Biofine), and Region (North America, Europe, Asia-Pacific and Rest of the World) - Global Forecast to 2021 http://www.researchandmarkets.com/research/tthfhh/levulinic_acid.
- (20) Manzer, L. E. “Production of 5-Methyl-N-aryl-2-pyrrolidone and 5-Methyl-N-cycloalkyl-2-pyrrolidone by reductive amination of levulinic acid with arylamines.” US6743819 (B1), 2004.
- (21) Harreus, A. L.; Backes, R. In *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2011**.
- (22) Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (1), 170–175, DOI: 10.1021/ja00469a029.
- (23) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Green Chem.* **2011**, *13* (3), 520, DOI: 10.1039/c0gc00639d.
- (24) José Climent, M.; Corma, A.; Iborra, S. *RSC Adv.* **2012**, *2* (1), 16–58, DOI: 10.1039/C1RA00807B.
- (25) Yoshida, H.; Igarashi, N.; Fujita, S.; Panpranot, J.; Arai, M. *Catal. Letters* **2015**, *145* (2), 606–611, DOI: 10.1007/s10562-014-1404-4.
- (26) Manzer, L. “Production of 5-methyl-N-aryl-2-pyrrolidone and

- 5-methyl-N-alkyl-2-pyrrolidone by reductive amination of levulinic acid esters with nitro compounds.” US6855731 (B2), 2005.
- (27) Shilling, W. L. “US Patent 32355562,” 1966.
- (28) Touchy, A. S.; Hakim Siddiki, S. M. A.; Kon, K.; Shimizu, K. *ACS Catal.* **2014**, *4* (9), 3045–3050, DOI: 10.1021/cs500757k.
- (29) Corma, A.; Concepción, P.; Serna, P. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, *46* (38), 7266–7269, DOI: 10.1002/anie.200700823.
- (30) Budroni, G.; Corma, A. *J. Catal.* **2008**, *257* (2), 403–408, DOI: 10.1016/j.jcat.2008.05.031.
- (31) Corma, A.; Serna, P.; Concepción, P.; Calvino, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (27), 8748–8753, DOI: 10.1021/ja800959g.
- (32) Serna, P.; Lopez-Haro, M.; Calvino, J. J.; Corma, A. *J. Catal.* **2009**, *263* (2), 328–334, DOI: 10.1016/j.jcat.2009.02.025.
- (33) Santoro, F.; Psaro, R.; Ravasio, N.; Zaccheria, F. *ChemCatChem* **2012**, *4* (9), 1249–1254, DOI: 10.1002/cctc.201200213.
- (34) Hattori, H.; Shishido, T. *Catal. Surv. from Japan* **1997**, *1* (2), 205–213, DOI: 10.1023/A:1019081031021.
- (35) Jin, T.; Zhou, Y.; Mains, G. J.; White, J. M. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (23), 5931–5937, DOI: 10.1021/j100307a023.
- (36) Raskó, J. *J. Catal.* **2003**, *217* (2), 478–486, DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00147-7.
- (37) Boccuzzi, F.; Chiorino, A.; Guglielminotti, E. *Surf. Sci.* **1996**, *368* (1–3), 264–269, DOI: 10.1016/S0039-6028(96)01060-6.
- (38) Yang, X.; Yu, X.; Long, L.; Wang, T.; Ma, L.; Wu, L.; Bai, Y.; Li, X.; Liao, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (21), 2794, DOI: 10.1039/c3cc49331h.
- (39) Hsu, C.-Y.; Chiu, T.-C.; Shih, M.-H.; Tsai, W.-J.; Chen, W.-Y.; Lin, C.-H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (10), 4502–4510, DOI: 10.1021/jp9095198.
- (40) Chiu, T.-C.; Lee, H.-Y.; Li, P.-H.; Chao, J.-H.; Lin, C.-H. *Nanotechnology* **2013**, *24* (11), 115601, DOI: 10.1088/0957-4484/24/11/115601.

- (41) Zhu, B.; Li, K.; Wang, S.; Zhang, S.; Wu, S.; Huang, W. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2008**, *29* (10), 1408–1411, DOI: 10.1080/01932690802313311.
- (42) Hu, X. J.; Zhu, B. L.; Dong, J. X.; Zhao, W. L.; Wang, S. R.; Zhang, S. M.; Huang, W. P. *J. Chil. Chem. Soc.* **2012**, *57* (1), 1008–1011, DOI: 10.4067/S0717-97072012000100012.
- (43) Kubo, T.; Nagata, H.; Takeuchi, M.; Matsuoka, M.; Anpo, M.; Nakahira, A. *Res. Chem. Intermed.* **2008**, *34* (4), 339–346, DOI: 10.1163/156856708784040605.
- (44) Morgado, E.; de Abreu, M. A. S.; Pravia, O. R. C.; Marinkovic, B. A.; Jardim, P. M.; Rizzo, F. C.; Araújo, A. S. *Solid State Sci.* **2006**, *8* (8), 888–900, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2006.02.039.
- (45) Hadjiivanov, K. I.; Vayssilov, G. N. *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 307–511, DOI: 10.1016/S0360-0564(02)47008-3.
- (46) Hadjiivanov, K. I. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94* (13), 1901–1904, DOI: 10.1039/a801892h.
- (47) Shen, S.; Wang, X.; Ding, Q.; Jin, S.; Feng, Z.; Li, C. *Chinese J. Catal.* **2014**, *35* (11), 1900–1906, DOI: 10.1016/S1872-2067(14)60172-8.
- (48) Greenler, R. G.; Burch, K. D.; Kretzschmar, K.; Klausner, R.; Bradshaw, A. M.; Hayden, B. E. *Surf. Sci.* **1985**, *152*, 338–345, DOI: 10.1016/0039-6028(85)90163-3.
- (49) Jiang, F.; Zeng, L.; Li, S.; Liu, G.; Wang, S.; Gong, J. *ACS Catal.* **2015**, *5* (1), 438–447, DOI: 10.1021/cs501279v.
- (50) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Santos, L. L. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (35), 8834–8841, DOI: 10.1002/chem.200900492.
- (51) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Martí, L. *ACS Catal.* **2015**, *5* (1), 157–166, DOI: 10.1021/cs5011713.
- (52) Alper, H.; Vampollo, G. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33* (49), 7477–7480, DOI: 10.1016/S0040-4039(00)60800-6.
- (53) Serna, P.; López-Haro, M.; Calvino, J. J.; Corma, A. *J. Catal.* **2009**, *263* (2), 328–334, DOI: 10.1016/j.jcat.2009.02.025.
- (54) Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K. *Langmuir* **1998**, *14* (12), 3160–3163, DOI: 10.1021/la9713816.

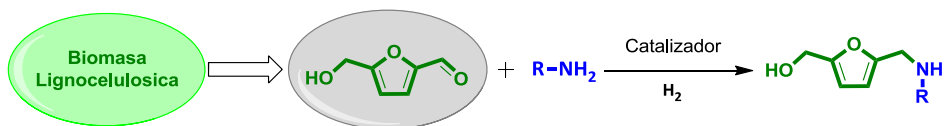
BLOQUE B

SÍNTESIS DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURILAMINAS-N- SUSTITUIDAS

De acuerdo con el segundo objetivo de esta tesis, en este bloque se presentan los resultados obtenidos en la valorización de una molécula plataforma proveniente de la biomasa, el 5-hidroximetilfurfural. Concretamente se presenta la obtención de 5-hidroximetil-2-furfurilaminas-N-sustituidas mediante aminación reductiva del HMF utilizando como catalizadores nanopartículas metálicas soportadas.

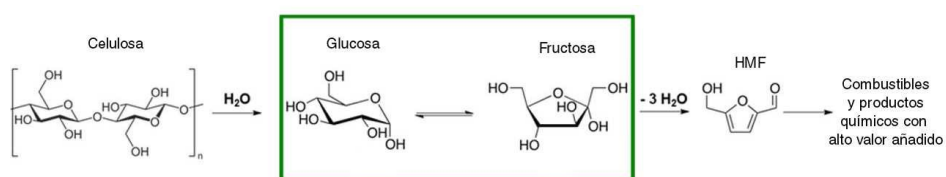
CAPITULO V

AMINACIÓN REDUCTIVA DE HMF CON AMINAS UTILIZANDO CATALIZADORES DE PALADIO SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVADO



5.1.1 5-HIDROXIMETILFURFURAL (HMF)

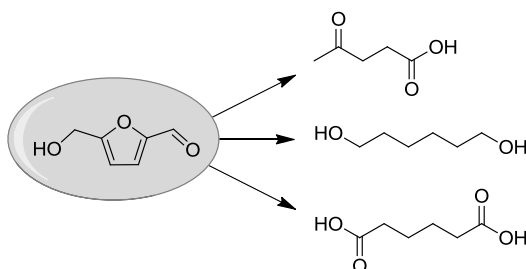
El 5-Hidroximetilfurfural (HMF) es un compuesto heterocíclico oxigenado aromático que se obtiene de la deshidratación de azúcares (Esquema 5.1). Y cuyo productor a escala industrial es la empresa multinacional AVA Biochem (AVALON Industries AG).



Esquema 5.1. Obtención de HMF a partir de celulosa.

Sobre la base de un enfoque de biorefinería, el HMF representa un material de partida versátil con gran variedad de aplicaciones tales como, la obtención de bioplásticos, polímeros, productos farmacéuticos, surfactantes, adhesivos, combustibles líquidos y productos de química fina en general.¹⁻⁴ Por ello se considera una de las moléculas plataforma más prometedoras⁵ y con alto potencial para reemplazar a productos petroquímicos.^{2,6-9}

La versatilidad del HMF está basada en la presencia de su estructura de dos grupos funcionales altamente reactivos: el grupo funcional aldehído y el alcohol. Así, se ha descrito que el HMF podría transformarse en una gran variedad de productos químicos específicos tales como ácido levulínico, hexanodiol, ácido adípico, etc. (Esquema 5.2).¹⁰⁻¹⁴



Esquema 5.2. HMF como molécula plataforma.

Un tipo de compuestos de gran interés derivados del HMF son las 5-hidroximetilfurfurilaminas. Estas aminas poseen un conjunto de propiedades bioactivas por lo que encuentran aplicación como fungicidas, bactericidas, agentes farmacológicos y anticorrosivos que hacen muy variada su aplicación en la agricultura y muy especialmente en la industria farmacéutica.^{15,16}

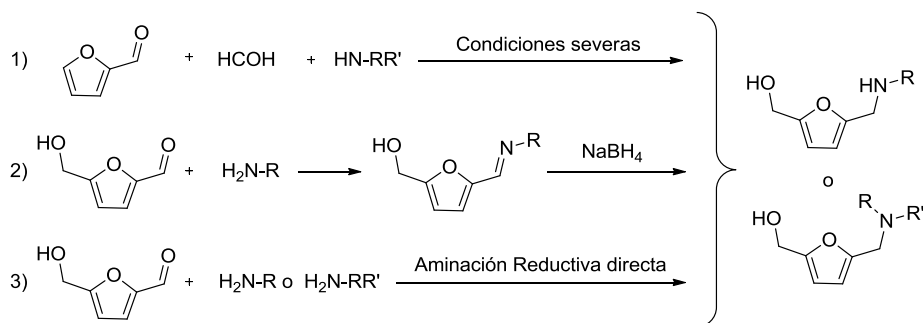
5.1.2 SÍNTESIS DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURILAMINAS-N-SUSTITUIDAS

Las furfurilaminas derivadas del HMF (HAMF) se pueden sintetizar a través de las siguientes rutas (Esquema 5.3):

1) reacción de tipo Mannich (baja sostenibilidad debido al empleo de condiciones severas de reacción y el empleo de sustancias en cantidades estequiométricas),¹⁷

2) aminación reductiva en dos etapas (sostenibilidad media debido a la necesidad de varias etapas de reacción y el uso de catalizadores homogéneos en cantidades de exceso)¹⁸

3) AR directa en presencia de hidrógeno (alta sostenibilidad, es una ruta más directa y eficiente atómicamente).¹⁹



Esquema 5.3. Posibles rutas para la obtención de derivados de HMF. 1) Reacción tipo Mannich, 2) AR indirecta en dos pasos y 3) AR directa.

La AR directa de aldehídos furánicos no es un proceso sencillo, debido a que la posibilidad de reducción no solo del grupo aldehído, sino también de los dobles enlaces del anillo furánico, pudiendo ocurrir incluso la apertura del anillo, que limitan la selectividad del proceso.

En la literatura existen pocos artículos que describan la AR directa del HMF utilizando catalizadores tanto homogéneos como heterogéneos (Tabla 5.1). Así por ejemplo, se han utilizado con éxito complejos de Ru como catalizadores homogéneos en la AR de HMF con aminas primarias, dando lugar a las aminas secundarias correspondientes con altos rendimientos. Sin embargo, la necesidad de utilizar altas presiones de hidrógeno, así como la dificultad de recuperar y reutilizar el catalizador son importantes desventajas.

Por otra parte, la AR del HMF con aminas primarias ha sido llevada a cabo utilizando aleaciones de FeNi soportadas sobre carbono en presencia de hidrógeno como agente reductor. Sin embargo en este caso también se requieren altas presiones de hidrógeno, mientras que la selectividad a las correspondientes aminas secundarias no es muy elevada.

Tabla 5.1. Referencias bibliográficas sobre la aminación reductiva de HMF con diferentes aminas primarias.

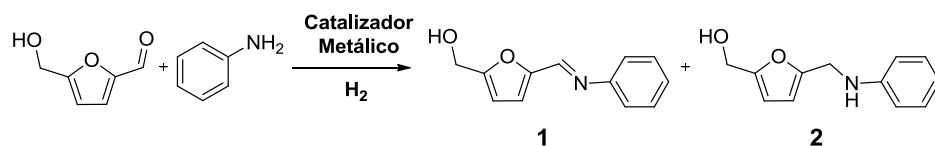
Amina	Catalizador	Dis.	T (°C)	t (h.)	Rend (%)	Sel (%)	P H ₂ (bar)	Ref
Anilina	Ru(DMP) ₂ Cl ₂	EtOH	60	5	93	-	11	¹⁹
3-Amino-1-propanol	FeNi cat.	EtOH	100	-	78	78	10	²⁰
Heptilamina	Ru(DMP) ₂ Cl ₂	EtOH	110	12	90	-	20	²¹

*DMP : 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina

Con estos precedentes y puesto que los metales nobles tales como Pt, Pd y Ru se han utilizado como catalizadores en la AR del furfural,²² nuestro objetivo fue el de desarrollar un catalizador heterogéneo basado en nanopartículas de estos metales capaz de llevar a cabo la aminación reductiva del HMF utilizando hidrógeno como agente reductor.

5.2 ESTUDIO DE LA AMINACIÓN REDUCTIVA DE HMF CON ANILINA EN PRESENCIA DE DISTINTOS CATALIZADORES BASADOS EN METALES SOPORTADOS

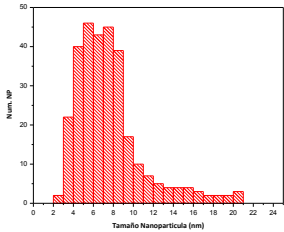
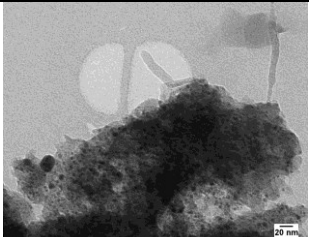
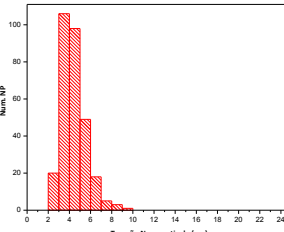
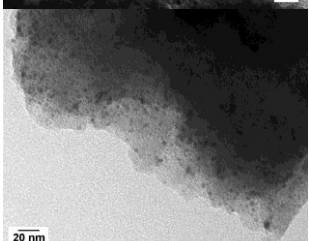
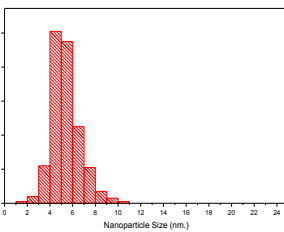
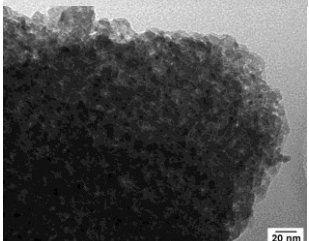
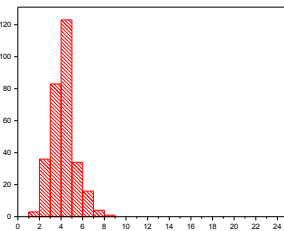
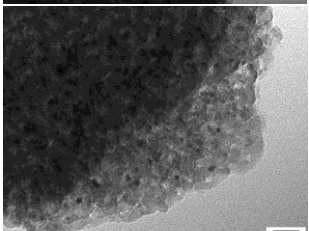
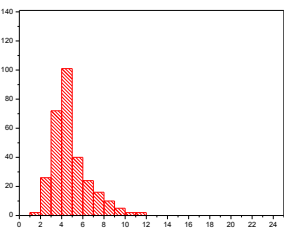
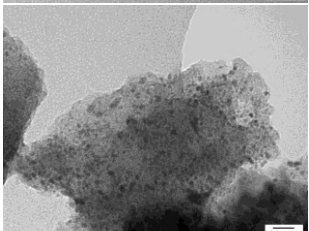
Para este estudio se seleccionó como reacción modelo (Esquema 5.4), la AR entre el HMF y la anilina (AN), llevando a cabo las reacciones a 100 °C, bajo presión de H₂ de 3 bares utilizando trifluorotolueno (TFT) como disolvente. En esta reacción, la anilina actúa como nucleófilo reaccionando con el grupo carbonilo del HMF, y formando la imina **1** como intermedio, que posteriormente se hidrogena convirtiéndose en la correspondiente amina secundaria **2** (2-(hidroximetil)-5-(fenilaminometil)furano).



Esquema 5.4. AR entre HMF y AN para la obtención de: imina intermedia (1) y amina secundaria (2).

Con el objeto de encontrar un catalizador eficiente que promueva este proceso multietapa, se prepararon diferentes catalizadores basados en nanopartículas metálicas (Pt, Pd y Ru) soportados sobre distintos materiales. Las características de estos materiales se presentan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Datos relativos al tamaño de nanopartícula de Pd obtenidos de imágenes de TEM con diferentes soportes.

Catalizador	Tamaño medio (nm)	DTP (Distribución tamaño partícula)	Imágenes de TEM
5%Pd/AC	7.9		
5%Pd/Al ₂ O ₃	4.2		
5%Pd/MgO	4.5		
5%Ru/Al ₂ O ₃	3.7		
5%Pd/CeO ₂	3.5		

Como se mostró en el bloque anterior, el Pt soportado sobre TiO_2 es un excelente catalizador para la AR de LE con aminas para obtener pirrolidonas. Por ello, la reacción se llevó cabo en primer lugar utilizando este catalizador. Sin embargo, sorprendentemente el Pt/ TiO_2 no mostró ninguna actividad hidrogenante y el único producto detectado en el medio de reacción fue la imina **1** (5-[(fenilimino)metil]-2-furanometanol).

Los mismos resultados se obtuvieron para los diferentes catalizadores que se presentan en la Tabla 5.3. El único catalizador que resultó activo para la formación de la amina **2** fue el Pd soportado sobre carbón activado (5%Pd/CA), obteniéndose una conversión de HMF del 100% con una selectividad a la amina **2** también del 100% en 6 horas de reacción.

La falta de actividad hidrogenante de los catalizadores basados en nanopartículas metálicas soportadas sobre óxidos metálicos podría ser atribuida a la presencia del grupo hidroximetil en la estructura de la imina intermedia. De manera que la imina **1** podría adsorberse sobre la superficie del óxido (con propiedades ácido-base) preferencialmente a través el grupo hidroximetil, impidiendo la interacción del grupo imino con los centros activos del catalizador e inhibiendo la posterior hidrogenación. Cabe resaltar que tampoco se observaron productos provenientes de la hidrogenación del grupo aldehído, ni del anillo furánico, lo que estaría probablemente ocasionado por el mismo motivo, es decir, la interacción preferencial del sustrato a tra-

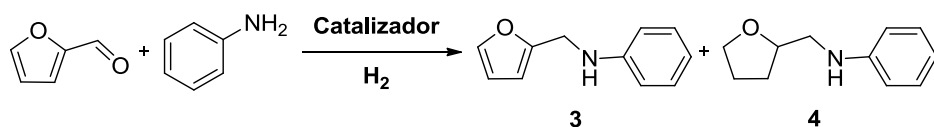
vés del grupo hidroximetil. De hecho, la adsorción preferencial del grupo hidroximetil del HMF sobre soportes básicos, como MgO u óxidos mixtos de Al/Mg ha sido observada previamente, siendo la causante de la rápida desactivación del catalizador en la reacción de condensación aldólica entre el HMF y acetofenona.²³

Tabla 5.3. Resultados de la AR entre el HMF y la AN en presencia de diferentes catalizadores soportados.

Entrada	Catalizador	Conv. HMF (%)	Rend. 1 (%)	Rend. 2 (%)
1	5%Pt/TiO ₂	100	100	0
2	5%Pd/Al ₂ O ₃	100	100	0
3	5%Pd/MgO	100	100	0
4	5%Pd/CeO ₂	100	100	0
5	5%Ru/Al ₂ O ₃	100	100	0
6	5%Ni-Ru/Al ₂ O ₃	100	100	0
7 ^a	5%Pd/CA	100	0	100

Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), AN (1 mmol), hidrógeno (P=3 bares), 10 mg catalizador (0.47 mol%), S/C= 212, a 100 °C, 1mL de TFT como disolvente y 8 horas. (a) 6 horas.

Con objeto de comprobar que la presencia del grupo hidroximetil era el causante de la falta de actividad hidrogenante de los catalizadores basados en metales soportados sobre óxidos metálicos, se llevó a cabo la AR del furfural con AN en presencia de diferentes catalizadores (Esquema 5.5).



Esquema 5.5. AR entre Furfural y AN en la síntesis de aminas secundarias.

Como se muestra en la Tabla 5.4, en este caso todos los catalizadores resultaron ser activos, pero con selectividades a la amina secundaria **3** variables debido a que también promueven la hidrogenación del anillo furánico, dando lugar a la amina **4**. Como se observa, el catalizador de Pd soportado sobre carbón activado también resultó ser el más activo y selectivo a la amina **3**. Es interesante destacar que en este particular caso, la velocidad inicial de formación del producto (0.26 mmol h^{-1}) fue muy similar a la obtenida en el caso del HMF (0.23 mmol h^{-1}).

Tabla 5.4. Resultados de la AR entre el Furfural y la AN en presencia de diferentes catalizadores soportados.

Entrada	Catalizador	t (h.)	Conv. Furfural (%)	Rend. 3 (%)	Rend. 4 (%)	Sel. 3 (%)
1	5%Pd/Al ₂ O ₃	6	100	70	30	70
2	5%Pd/MgO	8	42	31	11	74
3	5%Pd/CeO ₂	8	68	55	13	81
4	5%Pd/CA	3	100	100	0	100

Condiciones de reacción: Furfural (1 mmol), AN (1 mmol), hidrógeno (P=3 bares), 10 mg catalizador (0.47 mol%), S/C= 212, a 100 °C, 1mL de TFT como disolvente.

La imina intermedia no fue detectada en el medio de reacción.

3 = N-fenil furfurilamina

En consecuencia, con estos datos se puede concluir que, dependiendo de la naturaleza del soporte, la presencia del grupo hidroximetil puede tener una influencia fundamental, sobre el transcurso de la aminación reductiva del HMF. Así, en presencia de soportes con propiedades ácido-base como es el caso de los óxidos metálicos, la AR es inhibida probablemente por la interacción preferencial de la imina intermedia con el soporte a través del grupo hidroximetil. Mientras que cuando el soporte presenta un carácter prácticamente neutro (como es el caso del carbón activado) esta interacción con el soporte tiene lugar en menor medida, lo que permite la adsorción del grupo imina sobre el centro metálico y su rápida hidrogenación.

5.2.1 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE REACCIÓN

Una vez seleccionado el catalizador más activo y selectivo (5%Pd/CA), se estudió la influencia de la presión de hidrógeno y la temperatura sobre el transcurso de la reacción.

Es conocido que en la AR de grupos carbonílicos, la presión de hidrógeno juegue un papel importante en el transcurso de la reacción,²⁴ afectando considerablemente a los valores de la conversión y selectividad del producto final. Por ello, se estudió la reacción a 100 °C en un intervalo de presiones de H₂ entre 1 y 5 bares, y los resultados se muestran en la Figura 5.1 y en la Tabla 5.5.

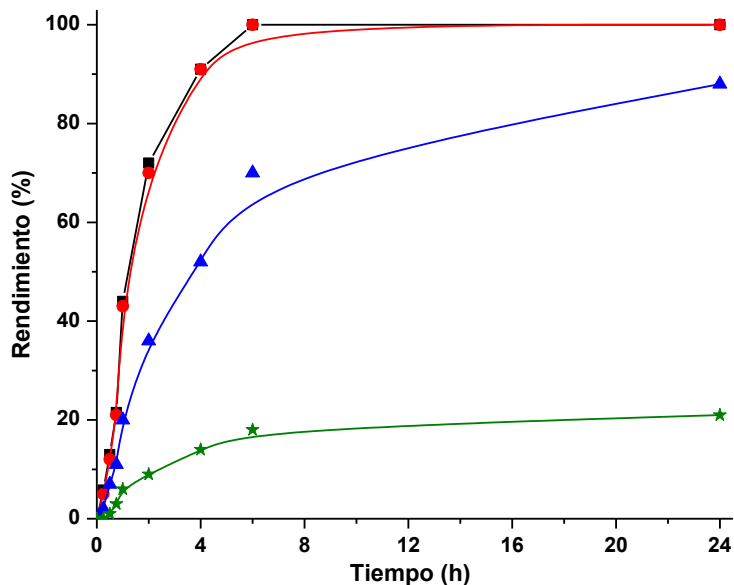


Figura 5.1. Rendimiento de **2** frente al tiempo de reacción, en presencia de 5%Pd/CA como catalizador (AR de HMF y AN) a 100 °C y 1 mL TFT. Rendimiento: [■] 5 bares; [●] 3 bares; [▲] 2 bares; [✱] 1 bar.

Tabla 5.5. Resultados de la actividad catalítica en la AR entre HMF y AN con diferente presiones de H₂.

Entrada	P (bar H ₂)	r ^o (mmol h ⁻¹)	Conv. HMF (%)	Rend. 2 (%)	Rend. 1 (%)	Sel. 2 (%)
1	1	0.046	100	18	82	18
2	2	0.140	100	70	30	70
3 ^a	3	0.232	100	100	0	100
4 ^a	5	0.275	100	100	0	100

Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), AN (1 mmol), hidrógeno, 10 mg catalizador (0.47 mol%), S/C= 212, a 100 °C, 1mL TFT como disolvente y 24 horas de reacción. r^o (velocidad inicial de aparición del producto, que se calculó en todos los casos para conversiones inferiores del 10%). ^a Tiempo de reacción 6 horas.

Como se observa en la Figura 5.1 y la Tabla 5.5, la presión de hidrógeno tiene una considerable influencia sobre la velocidad de la reacción. Cuando se produce un aumento de la presión, se aprecia un aumento paulatino de la velocidad de reacción, y un aumento de la selectividad a la amina secundaria **2**, que llega a ser máxima a la presión de 3 bares de H₂. A partir de este punto, un aumento de la presión hasta 5 bares no tiene efecto sobre la velocidad y la selectividad de la reacción.

El estudio del efecto de la temperatura se llevó a cabo realizando la reacción de AR en un intervalo de temperaturas entre 60 y 100 °C. Los resultados se muestran en la Figura 5.2 y en la Tabla 5.6. Como era de esperar, la temperatura juega un papel importante en la velocidad de reacción y la selectividad.

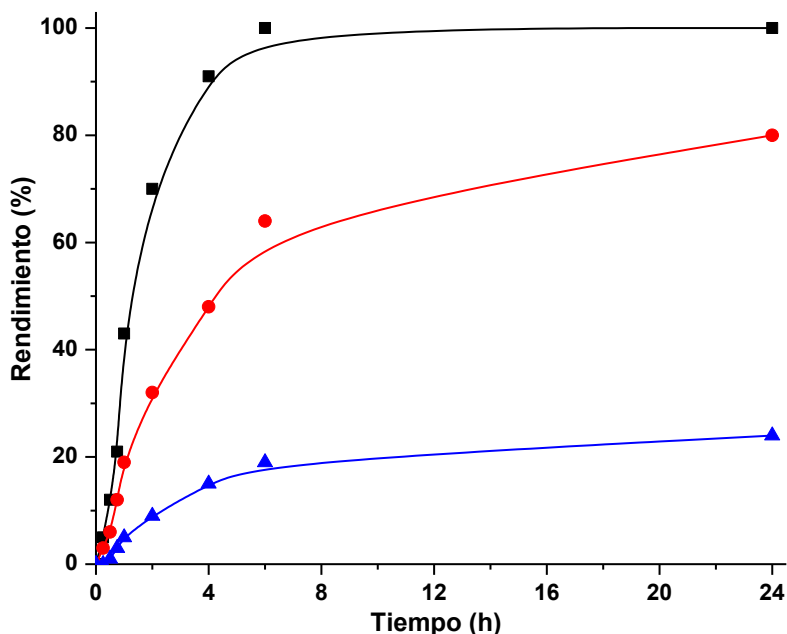


Figura 5.2. Rendimiento de **2** frente al tiempo de reacción, en presencia de 5%Pd/CA como catalizador (AR de HMF y AN). Temperatura de reacción: [■] 100 °C; [●] 80 °C; [▲] 60 °C.

Tabla 5.6. Actividad catalítica de la AR de HMF y AN para la formación de **2** usando 5%Pd/CA como catalizador a diferentes temperaturas.

Entrada	T (°C)	r^0 (mmol h ⁻¹)	Conv. HMF (%)	Rend. 2 (%)	Rend. 1 (%)	Sel. 2 (%)
1	60	0.04	100	19	81	19
2	80	0.15	100	64	36	64
3 ^a	100	0.23	100	100	0	100

Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), AN (1 mmol), hidrógeno (P=3 bares), 10 mg catalizador (0.47 mol%), S/C= 212, 1mL TFT como disolvente y 24 horas de reacción. r^0 (velocidad inicial de formación del producto, que se calculó en todos los casos para conversiones inferiores del 10%). ^a Tiempo de reacción 6 horas.

Como se puede observar, en todos los casos la conversión de HMF fue completa, existiendo un claro efecto de la temperatura sobre la velocidad de hidrogenación de la imina intermedia y por lo tanto sobre la selectividad de 2-(hidroximetil)-5-(fenilaminometil)furano. A la temperatura de reacción más baja estudiada (60 °C) la imina intermedia fue el producto predominante (rendimiento ~80%), mientras que la selectividad del producto **2** fue solo del 19%. Al aumentar la temperatura se observó un incremento considerable de la selectividad del producto deseado, alcanzando un máximo del 100% a la temperatura de 100 °C. De estos resultados, se podría asumir que la energía de activación (E_a) para la formación de la imina intermedia debe de ser menor que la E_a de la etapa de hidrogenación, y por ello, la etapa controlante de la velocidad de la reacción debe ser la hidrogenación de la imina.

De hecho, cuando se realizó la reacción entre HMF y anilina a 100 °C en presencia del catalizador 5%Pd/CA bajo presión de nitrógeno (en lugar de hidrógeno) para evitar la subsiguiente hidrogenación de la imina, la velocidad inicial de reacción de formación de la imina (etapa 1) fue de 0,52 mmolh⁻¹ (Figura 5.3 [■]).

Por otra parte, cuando la imina se hidrogenó independientemente con el catalizador 5%Pd/CA, la velocidad de la reacción fue de 0,21 mmolh⁻¹ (Figura 5.3 [▲]), es decir, muy similar a la velocidad del proceso global 0,23 mmolh⁻¹ (Tabla 5.5, entrada 3).

Estos resultados permiten concluir que la etapa controlante del proceso, es la segunda etapa, es decir, la hidrogenación de la imina.

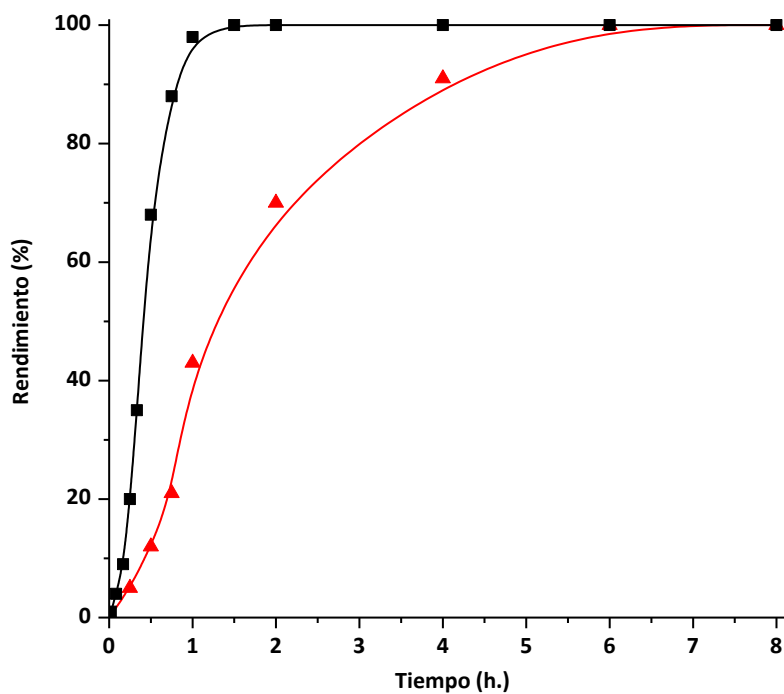


Figura 5.3. Actividad catalítica en presencia de 5%Pd/CA, a 100 °C y 1mL de TFT como disolvente. [■] Rendimiento (etapa 1) en la reacción de formación de imina a partir de HMF y AN; [▲] rendimiento (etapa 2) en la reacción de hidrogenación de la imina, con 3 bares de presión de H₂.

- Efecto del tamaño de partícula del paladio

El tamaño de la partícula nanometálica puede ejercer una gran influencia sobre la actividad catalítica y la selectividad.^{25,26}

En el Capítulo 3 hemos mostrado la influencia del tamaño de las nanopartículas de Pt soportadas sobre TiO₂ sobre la actividad y selectividad en la aminación reductiva de levulinato de etilo. Se mostró que la disminución del tamaño de la nanopartícula conducía a un aumento de la actividad y selectividad, como consecuencia del aumento de la proporción de centros metálicos insaturados, que es donde ocurre la adsorción preferencial del grupo imina.

Con objeto de estudiar si en el caso de Pd soportado sobre carbón activo se observaba un efecto similar, se prepararon diferentes catalizadores con distintos porcentajes en peso de Pd (0.2, 1, 5 y 10) soportado sobre carbón activado (CA).

En la Tabla 5.7 se muestran los tamaños medio de las nanopartículas para cada catalizador, que se determinaron a partir de las correspondientes imágenes de TEM (Tabla 5.8), observándose que el tamaño promedio de las nanopartículas de Pd aumenta, al aumentar la carga de metal sobre el soporte.

Cuando la actividad de estas muestras fue evaluada en la AR del HMF con AN utilizando una relación molar sustrato/catalizador =

212, se observó que en este caso las muestras con mayor tamaño de nanopartícula (5%Pd/CA y 10%Pd/CA) son las más activas (ver valores de TOF) y son las más selectivas a la amina secundaria 2 (Figura 5.4 y Tablas 5.7).

Sin embargo, cuando las muestras presentan un menor tamaño de nanopartícula (0.2%Pd/CA y 1%Pd/CA) el rendimiento al producto 2 fue muy inferior, viéndose reducida de igualmente la selectividad.

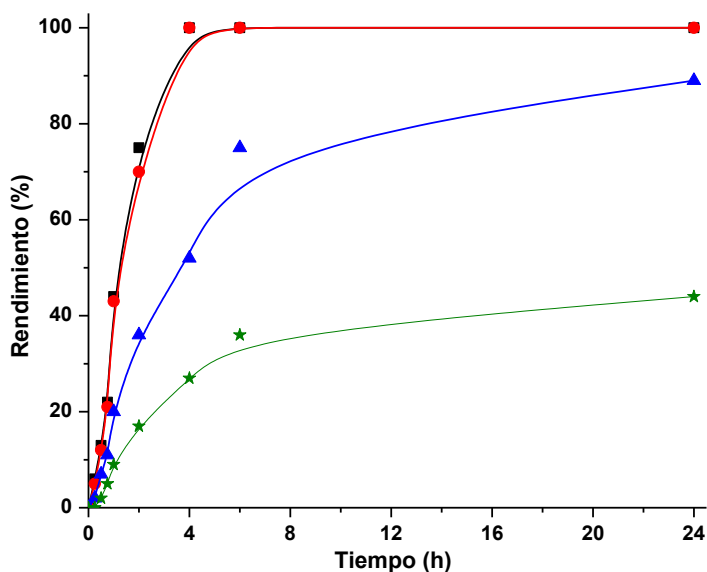


Figura 5.4. Rendimiento de 2 frente al tiempo de reacción, en presencia de Pd/CA como catalizador con diferentes %Pd (AR de HMF y AN) a 100 °C y 1 mL TFT. Rendimiento: [■] 10%Pd; [●] 5%Pd; [▲] 1%Pd y [✱] 0.2%Pd.

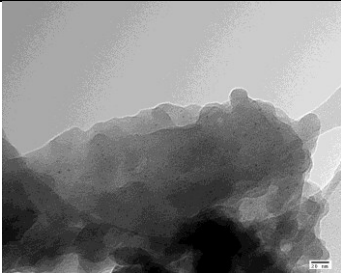
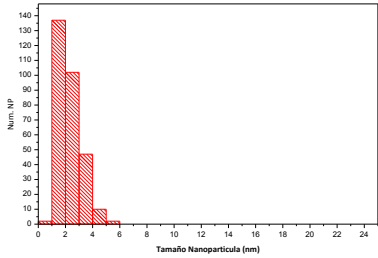
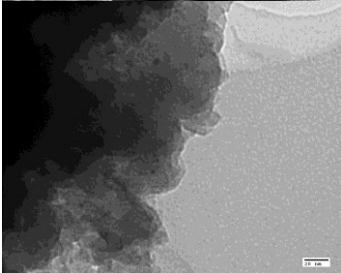
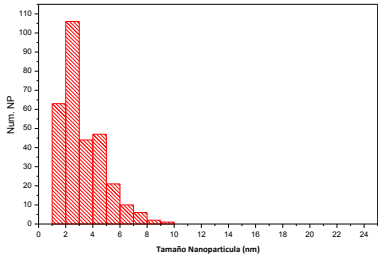
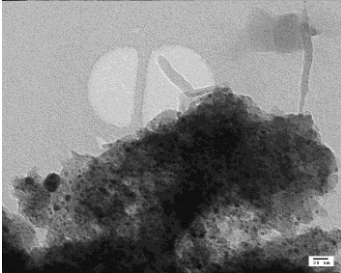
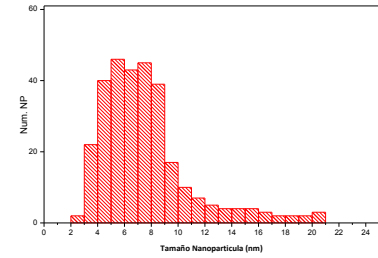
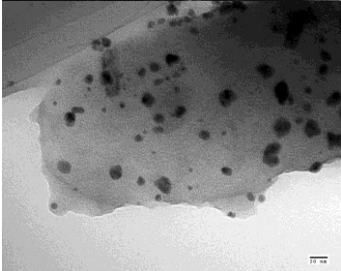
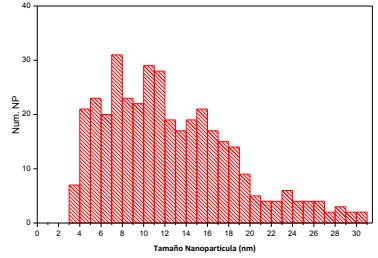
Tabla 5.7. Datos de la actividad catalítica de la AR de HMF y AN para la formación de la amina secundaria **2** en presencia de Pd/CA con diferente %Pd.

Pd (%)	r_0 (mmol h ⁻¹)	Tamaño medio (nm.)	Conv. HMF (%)	Rend. 2 (%)	Rend. imina (%)	Sel. 2 (%)	TOF (h ⁻¹)
0.2	0.082	1.8	100	36	64	36	546
1	0.129	2.7	100	75	25	75	1840
5	0.232	7.9	100 ^a	100	0	100	6490
10	0.280	12.4	100 ^a	100	0	100	6180

Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), AN (1 mmol), hidrógeno (P=3 bares), catalizador 0.47 mol%, S/C= 212, a 100 °C, 1mL TFT como disolvente y 24 horas de reacción. r^0 (velocidad inicial de aparición del producto, que se calculó en todos los casos para conversiones inferiores del 10%). ^a Tiempo de reacción 6 horas.

* TOF = mmol producto formado por mmol Pd por h. (calculado respecto a la cantidad total de átomos de Pd superficiales en la muestra, asumiendo que las nanopartículas son esféricas).

Tabla 5.8. Datos relativos al tamaño de nanopartícula de Pd obtenidos de imágenes de TEM con diferentes %Pd.

Catalizador	imagen TEM	DTP (Distribución Tamaño de Partícula)
0.2%Pd/CA		
1%Pd/CA		
5%Pd/CA		
10%Pd/CA		

A partir de estos datos, se puede concluir que la reacción es sensible a la arquitectura de las partículas de Pd. Es conocido que al aumentar el tamaño de la nanopartícula metálica la proporción de átomos metálicos situados en terrazas aumenta con respecto a la cantidad de átomos de baja coordinación situados en los bordes y esquinas del cristal. Por lo tanto, los resultados de actividad catalítica en principio, parecen indicar que la adsorción de la imina tendría lugar mayoritariamente sobre los átomos de Pd situados en las terrazas.

Una manera de determinar las cantidades relativas de átomos de Pd situados en bordes y terrazas del cristal es mediante espectroscopía IR de adsorción de CO. Sin embargo, debido a la imposibilidad de obtener pastillas autoconsistentes de los diferentes catalizadores, no se pudo realizar este estudio y se optó por realizar el estudio de adsorción de CO mediante espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa por transformada de Fourier (DRIFTS). Esta técnica es una forma eficaz de obtener espectros en el rango de IR de forma directa sobre muestras pulverizadas, aunque no es una técnica cuantitativa.²⁷⁻³⁰

Los espectros de DRIFTS utilizando CO como molécula sonda de las distintas muestras se presentan en la Figura 5.5.

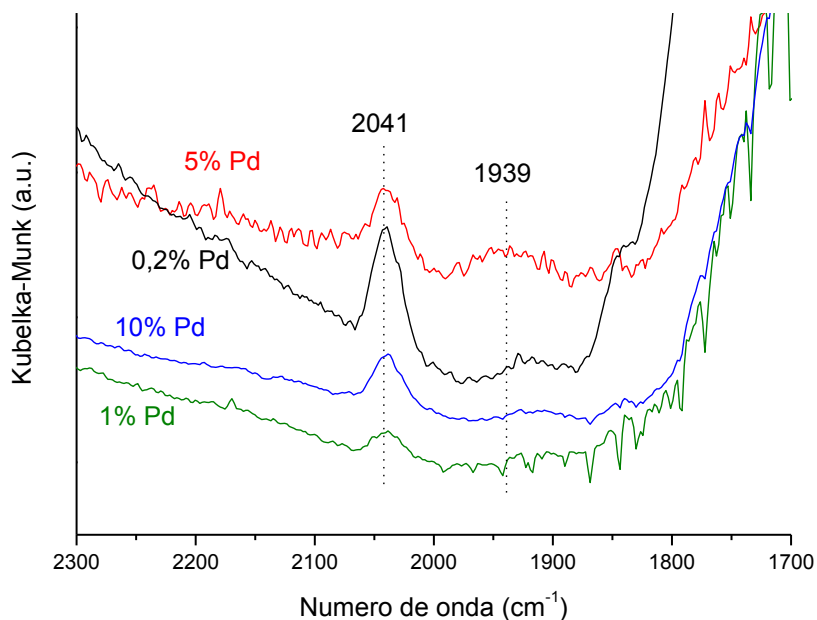


Figura 5.5. Espectros de DRIFT con adsorción de CO sobre: a) 10%Pd/CA b) 5%Pd/CA, c) 1%Pd/CA, y d) 0.2%Pd/CA.

Los espectros DRIFTS de CO adsorbido sobre las diferentes muestras evidencian claramente, que en ningún caso existe CO adsorbido sobre Pd situado en terrazas (111) (bandas que deberían aparecer entre 2100-2090 cm^{-1}), mientras que las bandas de adsorción a 2041 y 1939 cm^{-1} correspondientes a CO adsorbido sobre átomos de Pd insaturados, se observan en todas las muestras. Aunque la técnica DRIFTS no permite cuantificar la cantidad relativa de estos centros en los diferentes catalizadores, sí que nos permite concluir que los átomos de Pd insaturados deben ser los centros activos. La ausencia de centros activos situados en terrazas, sugiere que durante la preparación de los catalizadores tiene lugar la deposición de especies

carbonosas del soporte sobre el metal.³¹ Por lo tanto, al disminuir el tamaño de cristal el número de centros activos de Pd accesibles disminuye y por tanto su actividad catalítica es inferior.

Con los datos obtenidos, se puede concluir que la reacción es sensible a la estructura, atribuyendo la distribución del tamaño de partícula diferente a la actividad catalítica, y encontramos que la actividad intrínseca (TOF) más alta corresponde al catalizador 5%Pd/CA con 6490 h^{-1} (Tabla 5.7).

5.2.2 Estudio de la generalidad del proceso

Para evaluar la aplicabilidad general de este sistema catalítico, la AR del HMF se llevó a cabo con diferentes aminas primarias (Tabla 5.9).

Así, se seleccionaron diferentes anilinas con grupos sustituyentes electrodonantes (o-CH₃, p-CH₃, -OCH₃) (entradas 2-4); y electroatrayentes (-Cl, -CN, -COCH₃) (entradas 5-7). Se observó que los sustratos con grupos electrodonantes eran más reactivos (entradas 3-4) que las anilinas con grupos electroatrayentes (entradas 5-7); obteniéndose las correspondientes aminas secundarias con rendimientos superiores al 90% en un tiempo de reacción de 6 horas.

Tabla 5.9. AR directa entre HMF con distintas aminas primarias usando el catalizador 5%Pd/CA.

Entrada	Amina	t (h)	Conv. HMF (%)	Rend. Prod.(%)	Sel. Prod.(%)
1	Anilina	6	100	100	100
2	2-metilnilina	12	87	56	64
3	4-metilnilina	6	97	97	100
4	4-metoxianilina	6	91	90	99
5	4-cloroanilina	12	95	84	88
6	4-cianoanilina	12	91	82	90
7	4-acetilnilina	12	90	81	90
8	2-feniletilamina	6	97	95	98

Condiciones de reacción: HMF (1 mmol), amina (1 mmol), hidrógeno (P=3 bares), 10 mg 5%Pd/AC como catalizador (0.47 mol%), S/C= 212, a 100 °C, 1mL TFT como disolvente.

*Imina fue el único subproducto intermedio detectado en el medio de reacción.

Cabe destacar que para el caso de la 4-cloroanilina, no se observó la presencia de productos de deshalogenación. Tampoco de reducción de sustituyentes susceptibles de ser reducidos (entradas 6 y 7). Siendo la imina intermedia correspondiente el único subproducto detectado.

Cuando la reacción se llevó a cabo con 2-metilnilina se obtuvo un rendimiento y selectividad a la amina secundaria muy inferior al obtenido cuando se utilizó 4-metilnilina, lo que puede ser debido a la existencia de efectos estéricos que limitarían la formación de imina y su posterior adsorción sobre el centro activo.

Finalmente, en el caso de una amina alifática (entradas 8), también se obtuvo un excelente rendimiento y selectividad.

Con el fin de amplificar la reacción a otros sustratos derivados furánicos provenientes de la biomasa, se estudió la AR de 5-metilfurfural y 5-clorometilfurfural con anilina en presencia de 5%Pd/CA. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. AR de derivados del furfural y con AN en presencia del catalizador 5%Pd/CA.

<i>Entrada</i>	<i>Aldehído</i>	<i>t</i> (h)	<i>Conv.</i> (%)	<i>Rend.</i> <i>Producto</i> (%)	<i>Sel.</i> <i>Producto</i> (%)
1	HMF	6	100	100	100
2	Furfural	3	100	100	100
3	5-Metilfurfural	6	93	84	90
4	5-Clorometilfurfural	6	81	60	74

Condiciones de reacción: Aldehído (1 mmol), AN (1 mmol), hidrógeno (P=3 bares), 10 mg 5%Pd/AC como catalizador (0.47 mol%), S/C= 212, a 100 °C, 1mL TFT como disolvente.

*Imina el único subproducto detectado en el medio de reacción.

En todos los casos, se obtuvieron buenos rendimientos a las aminas secundarias correspondientes. En general se observó que la presencia de sustituyentes en la posición 5 del anillo furánico disminuye claramente la reactividad con respecto al aldehído sin sustituyentes (furfural). Además, también se observa que la presencia de grupos electroatrayentes como el grupo clorometil en la posición 5 del anillo

furánico (entrada 4) disminuye la conversión y la selectividad, aunque en este caso tampoco se detectaron subproductos provenientes de la deshalogenación.

5.2.3 Estudio de la estabilidad y reusabilidad del catalizador

De acuerdo con la Química Sostenible, un aspecto importante para el uso práctico de cualquier proceso heterogéneo, es la posibilidad de reusar el catalizador fácilmente.

La regeneración y la estabilidad del catalizador 5%Pd/CA se evaluó mediante sucesivos reúsos en la reacción multietapa de AR entre el HMF y la AN. Después de cada reacción, el catalizador 5%Pd/CA se separó de la mezcla de reacción por filtración, se lavó con etanol y se secó en un horno a 100 °C durante 5 h. y se utilizó en una reacción consecutiva.

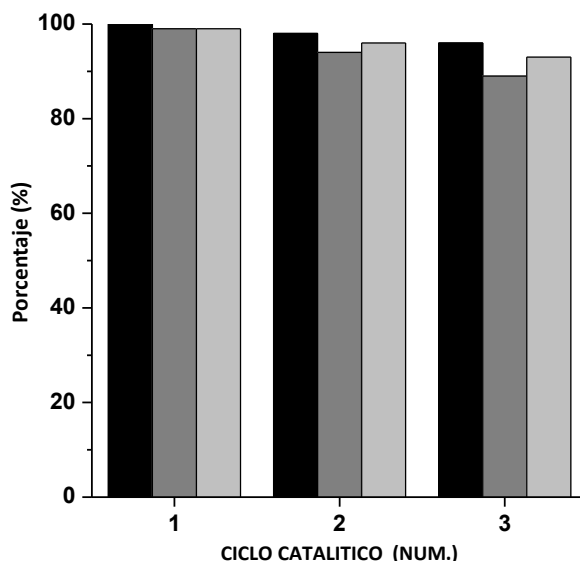


Figura 5.6. Reutilización del catalizador en la síntesis de aminas en la AR entre HMF y AN: [■] Selectividad del producto; [■] rendimiento del producto; [■] conversión de anilina. Condiciones de reacción: HMF (3 mmol), anilina (3 mmol), hidrógeno (P=3 bar), 30 mg catalizador (0.47 mol%), S/C= 212, a 100 °C, 1mL TFT como disolvente y 8 h de reacción.

Como puede observarse en la Figura 5.6, el catalizador 5%Pd/CA se reusa durante tres ciclos consecutivos sin pérdida significativa de la actividad. Además el análisis de ICP-AES del catalizador tras 3 usos consecutivos mostró que contenía un 4,99% de Pd, es decir que no existe prácticamente lixiviado del paladio al medio de reacción, lo cual está de acuerdo con una fuerte interacción interfacial entre el metal y el soporte.

Sin embargo, para demostrar que el proceso está catalizado por especies de Pd metálicas heterogéneas, se realizó un experimento

adicional, en el cual tras 1h de reacción, el catalizador se retiró del medio de reacción por filtración (en caliente) y la reacción se continuó durante 5 h más en ausencia de catalizador.

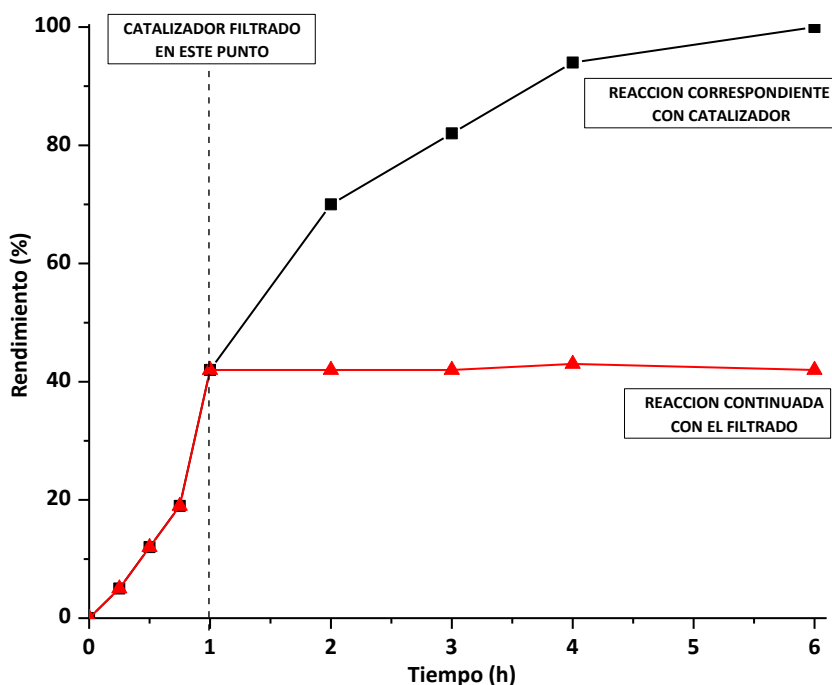


Figura 5.7. Aminación reductiva de HMF con AN usando 5%Pd/CA como catalizador, 3 bares de H_2 a 100 °C. El catalizador fue filtrado tras 1 h de reacción. [■] Rendimiento con catalizador; [▲] rendimiento tras el filtrado del catalizador.

Como se puede observar en la Figura 5.7, la reacción se detuvo tras el filtrado del catalizador, indicando que el proceso está catalizado por especies de Pd heterogéneas.

5.4 CONCLUSIONES

Se ha mostrado que las nanopartículas de paladio soportadas sobre carbón activado es un catalizador heterogéneo altamente activo y selectivo en la aminación reductiva del HMF con diferentes aminas primarias, dando lugar a los correspondientes derivados furfurilaminas.

Se ha mostrado que la naturaleza del soporte juega un papel fundamental sobre la actividad catalítica. Así, en la AR del HMF se ha mostrado que cuando el Pd esta soportado sobre óxidos metálicos con propiedades ácido-base, tiene lugar la adsorción preferencial del sustrato sobre el soporte a través del grupo hidroximetil, limitando la adsorción del grupo imino y por tanto su hidrogenación. Sin embargo, cuando el soporte presenta un carácter neutro como es el caso del carbón activado, tiene lugar la adsorción preferencial del sustrato a través del grupo imino dando lugar a la rápida hidrogenación del intermedio de reacción.

El estudio de la influencia del tamaño de las nanopartículas de Pd sobre la actividad catalítica y selectividad ha mostrado que la actividad y selectividad aumentan con el tamaño de cristal.

El estudio DRIFTS utilizando CO como molécula sonda sugiere, que durante la preparación de los catalizadores tiene lugar la deposición de especies carbonosas del soporte sobre las nanopartículas metálicas, por lo que al disminuir el tamaño de cristal el número de centros activos de Pd accesibles (átomos con baja coordinación) disminuye.

Finalmente, se ha mostrado que el catalizador (5%Pd/C) puede ser reciclado con éxito sin pérdida significativa de actividad y selectividad, y puede ser utilizado para la preparación de una gran variedad de aminas secundarias derivadas de aldehídos furánicos con altos rendimientos.

5.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

- Preparación de catalizadores. Preparación de 5%Pd/AC

Es un procedimiento típico de preparación de un catalizador por impregnación, el paladio se soportó sobre carbón activado (Norit Tipo CN1). Los catalizadores se prepararon usando una solución de la sal $\text{Pd}(\text{acac})_2$ como fuente de Paladio.

En concreto, 1 g de catalizador de 5%Pd/CA se preparó a partir de 950 mg carbón activado, y con 50 mg de Pd. Se preparó una disolución de 10 mL de Tolueno con 143.2 mg de $\text{Pd}(\text{acac})_2$ y se agregó al soporte de carbón activado y se dejó agitar durante toda la noche. Pasado el tiempo, la mezcla se secó a 120 °C para eliminar el disolvente de los poros.

Después, el catalizador se activó, calentando desde temperatura ambiente hasta 250 °C con una rampa de 5°C/min con una corriente de H_2 . Una vez alcanzada la temperatura de 250 °C se mantiene durante 3 horas, para reducir todo el Pd. Transcurrido el tiempo de calentamiento, se deja enfriar en flujo de H_2 hasta alcanzar la temperatura ambiente. Una vez enfriado, se hace pasar una corriente de N_2 (4-5 min) para desplazar el hidrógeno que puede quedar sobre el catalizador para evitar que reaccione con el oxígeno del aire, y pueda prenderse fuego el catalizador.

- Evaluación de la actividad catalítica para la reacción de aminación reductiva de HMF

Los catalizadores preparados fueron evaluados en la reacción de Aminación Reductiva de HMF para la obtención de aminas secundarias. Una vez los catalizadores fueron activados, La AR en fase líquida fue realizada en un reactor tipo autoclave de vidrio (2mL de capacidad) equipado con un controlador de presión y una sonda, con el fin de llevar a cabo la extracción de alícuotas para monitorizar la reacción.

En cada reacción, se añadió una mezcla equimolar de reactivos de 1 mmoles, al reactor que contenía 10 mg de catalizador (0.47 mol% con respecto al metal). Además, se añadió 1 mL de TFT como disolvente, y como patrón interno se utilizó dodecano.

A continuación, el aire del reactor se eliminó tres veces con N_2 a la presión de 4 bares. Después, el reactor fue purgado y presurizado con H_2 hasta la presión de 3 bares, y asegurando una presión constante durante el curso de la reacción. El reactor se mantuvo a 100 °C y 3 bares de H_2 , durante un tiempo variable, según el derivado de amina empleado en cada caso. Durante el transcurso de la reacción se extrajeron muestras periódicamente (pequeñas alícuotas extraídas con una microjeringa).

Acabada la reacción, el catalizador se separó del crudo de reacción por centrifugación. Una vez separado el catalizador, los productos fueron analizados por cromatografía de gases; y caracterizados con técnicas cromatográficas (GC-MS).

5.6 REFERENCIAS

- (1) Rosatella, A. a.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F. M.; Afonso, C. a. M. *Green Chem.* **2011**, *13* (4), 754, DOI: 10.1039/c0gc00401d.
- (2) Van Putten, R. J.; Van Der Waal, J. C.; De Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; De Vries, J. G. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (3), 1499–1597, DOI: 10.1021/cr300182k.
- (3) Arias, K. S.; Al-Resayes, S. I.; Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *ChemSusChem* **2013**, *6* (1), 123–131, DOI: 10.1002/cssc.201200513.
- (4) Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Green Chem.* **2014**, *16* (2), 516–547, DOI: 10.1039/C3GC41492B.
- (5) Werpy, T.; Petersen, G. *Other Inf. PBD 1 Aug 2004* **2004**, *1*, Medium: ED; Size: 76 pp. pages, DOI: 10.2172/15008859.
- (6) Mukherjee, A.; Dumont, M. J.; Raghavan, V. *Biomass and Bioenergy*. 2015, pp 143–183.
- (7) Rout, P. K.; Nannaware, A. D.; Prakash, O.; Kalra, A.; Rajasekharan, R. *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *142*, 318–346, DOI: 10.1016/j.ces.2015.12.002.
- (8) Caes, B. R.; Teixeira, R. E.; Knapp, K. G.; Raines, R. T. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (11), 2591–2605, DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00473.
- (9) Atanda, L.; Shrotri, A.; Mukundan, S.; Ma, Q.; Konarova, M.; Beltramini, J. *ChemSusChem* **2015**, *8* (17), 2907–2916, DOI: 10.1002/cssc.201500395.
- (10) Lolli, A.; Albonetti, S.; Utili, L.; Amadori, R.; Ospitali, F.; Lucarelli, C.; Cavani, F. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 408–419, DOI: 10.1016/j.apcata.2014.11.020.
- (11) Girisuta, B.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J. *Green Chem.* **2006**, *8* (8), 701, DOI: 10.1039/b518176c.
- (12) Cadek, M.; Vostrowsky, O.; Hirsch, A. *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* **2012**, 23–44, DOI: 10.1002/14356007.n05.
- (13) Van de Vyver, S.; Román-Leshkov, Y. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (6), 1465, DOI: 10.1039/c3cy20728e.
- (14) Lichtenthaler, F. W.; Peters, S. *Comptes Rendus Chim.* **2004**, *7*

- (2), 65–90, DOI: 10.1016/j.crci.2004.02.002.
- (15) Lawrence, S. A. “*Amines - Synthesis, Properties and Applications*,” **2004**; Vol. 1.
- (16) Howard, S. *US 2013/0303791 A1* **2013**.
- (17) Walker, F. H. *EP 2 108 668 A1* **2009**, DOI: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- (18) Cukalovic, A.; Stevens, C. V. *Green Chem.* **2010**, *12* (7), 1201, DOI: 10.1039/c002340j.
- (19) Xu, Z.; Yan, P.; Xu, W.; Jia, S.; Xia, Z.; Chung, B.; Zhang, Z. C. *RSC Adv.* **2014**, *4* (103), 59083–59087, DOI: 10.1039/C4RA10349A.
- (20) Chieffi, G.; Braun, M.; Esposito, D. *ChemSusChem* **2015**, *8* (21), 3590–3594, DOI: 10.1002/cssc.201500804.
- (21) Xu, Z.; Yan, P.; Liu, K.; Wan, L.; Xu, W.; Li, H.; Liu, X.; Zhang, Z. C. *ChemSusChem* **2016**, No. 9, 1–5, DOI: 10.1002/cssc.201600122.
- (22) Martínez, J. J.; Nope, E.; Rojas, H.; Brijaldo, M. H.; Passos, F.; Romanelli, G. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *392*, 235–240, DOI: 10.1016/j.molcata.2014.05.014.
- (23) Arias, K. S.; Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Top. Catal.* **2016**, *59* (13–14), 1257–1265, DOI: 10.1007/s11244-016-0646-3.
- (24) Vidal, J. D.; Climent, M. J.; Concepcion, P.; Corma, A.; Iborra, S.; Sabater, M. J. *ACS Catal.* **2015**, *5* (10), 5812–5821, DOI: 10.1021/acscatal.5b01113.
- (25) Mäki-Arvela, P.; Murzin, D. Y. *Applied Catalysis A: General*. **2013**, pp 251–281.
- (26) Nakhaei Pour, A.; Housaindokht, M. R. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, *20* (2), 591–596, DOI: 10.1016/j.jiec.2013.05.019.
- (27) Venter, J. J.; Vannice, M. A. *Carbon N. Y.* **1988**, *26* (6), 889–902, DOI: 10.1016/0008-6223(88)90112-1.
- (28) Zeinalipour-Yazdi, C. D.; Willock, D. J.; Thomas, L.; Wilson, K.; Lee, A. F. *Surf. Sci.* **2016**, *646*, 210–220, DOI: 10.1016/j.susc.2015.07.014.
- (29) Lazzarini, A.; Piovano, A.; Pellegrini, R.; Leofanti, G.; Agostini,

- G.; Rudić, S.; Chierotti, M. R.; Gobetto, R.; Battiato, A.; Spoto, G.; Zecchina, A.; Lamberti, C.; Groppo, E. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (13), 4910–4922, DOI: 10.1039/C6CY00159A.
- (30) Chilukoti, S.; Gao, F.; Anderson, B. G.; Niemantsverdriet, J. W. H.; Garland, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (36), 5510, DOI: 10.1039/b806890a.
- (31) Cisneros, L.; Serna, P.; Corma, A. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2014**, *53* (35), 9306–9310, DOI: 10.1002/anie.201402878.

CAPITULO VI

SECCIÓN EXPERIMENTAL



La importancia de los estudios de las diferentes técnicas de caracterización es vital para obtener información de los materiales a estudiar, conocer y predecir sus propiedades físico-químicas y así poder valorar, evaluar y reconocer su utilidad. En reacciones catalíticas heterogéneas el estudio radica en la caracterización y reactividad superficial de soportes y de metales soportados, ya que es lo que determinará su comportamiento en el medio de reacción. Esto además es útil para la preparación de catalizadores que se ajusten específicamente a las necesidades requeridas en cada caso.

En la mayoría de los metales soportados existen grandes diferencias entre las partículas que los conforman y la actividad mostrada en catálisis. A lo largo de la literatura de estos tipos de catalizadores se mencionan términos semejantes como “tamaño de partícula”, “tamaño promedio de partícula”, “distribución de tamaño de partícula” y “dispersión”.

Muchos de los catalizadores de interés científico e industrial, consisten en pequeñas partículas metálicas, los cuales son soportados sobre un soporte con elevada área específica. El tamaño de partículas puede estar en el rango de 0.1-100nm, lo que dificulta el tema de la caracterización. Se necesitan diferentes técnicas experimentales para evaluar sus propiedades y relacionarlas con su actividad catalítica.

La caracterización y determinación de las propiedades de los catalizadores utilizados en la presente Tesis, se llevó a cabo mediante diversas técnicas experimentales^{1,2}, que se describen a continuación:

6.1 Técnicas de Caracterización estructural. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es un método empleado usualmente para la caracterización de estructuras cristalinas. Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas de los átomos situados en redes cristalinas (entre 10 a 0,1 nm). Al irradiar una muestra cristalina en polvo, la radiación electromagnética se difracta al interactuar el vector eléctrico con los electrones de la materia, con ángulos que dependen de las distancias interatómicas.

La difracción es un fenómeno característico que se produce al interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, cuando interactúan con un objeto ordenado (sustancia cristalina), que consiste en la dispersión de las ondas. Se aprovecha para la identificación de fases cristalinas y conocer su grado de cristalinidad.

La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d_{hki} \sin \theta$$

Mediante la aplicación de la Ley de Bragg^{3,4} se relaciona el espacio interplanar (d) en un cristal con la longitud de onda (λ) de los rayos X incidentes, donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Así, mediante esta fórmula se obtiene la distancia entre los planos interatómicos (d) que producen la difracción, permitiendo obtener información sobre la estructura del material irradiado.

En esta tesis, esta técnica se ha empleado para confirmar la estructura cristalina de los materiales utilizados y seguir el curso de la transformación estructural que ocurre por efecto de la temperatura.

Es una herramienta muy útil que permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo; pudiendo llegar a resolver la estructura de los materiales.

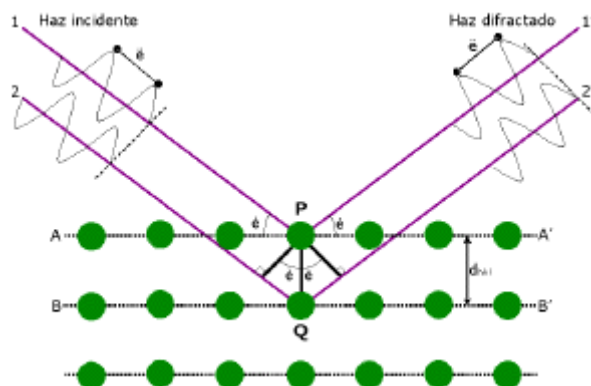


Figura 1. Difracción de rayos X sobre un cristal.

Los rayos X tienen longitudes de onda similares a las distancias interatómicas en los materiales cristalinos, por lo que podemos utilizar la difracción de rayos X como método para explorar la naturaleza de la estructura molecular.

El equipo que se ha empleado para identificar fases cristalinas y los patrones de DRX de los sistemas estudiados en este trabajo, se obtuvieron en un difractómetro Panalytical CUBIX con configuración Bragg-Brentano, con monocromador de grafito. Se utilizó la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.154184\text{nm}$) una potencia de excitación de 45kV. Los Difractogramas se registraron en el intervalo de 2θ , el barrido fue de 2.00° a 90.03° , en pasos de 0.04° . La muestra utilizada era en polvo.

6.2 Técnicas de caracterización morfológica y textural

6.2.1. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)⁵ es una técnica de caracterización de gran alcance para examinar u analizar características morfológicas y estructurales de muestras sólidas; y que consiste en irradiar con un haz de electrones de alta energía para visualizar un objeto, siendo la imagen obtenida de los electrones que atraviesan la muestra. En la presente Tesis, ha sido empleado para evaluar la morfología de las nanopartículas del metal sobre los catalizadores.⁶ Aplicando esta técnica para observar la geometría y determinar la distribución de tamaño de partícula de las nanopartículas de metal.

La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM, 200 kV) también se ha utilizado para obtener imágenes de catalizadores con el tamaño de nanopartículas muy pequeños, que no podían ser medidos en el microscopio de 100kV.

El principio de funcionamiento está basado en una fuente de emisión de electrones, que serán acelerados con cierto potencial hasta lentes condensadoras, que obligaran al haz converger en una sección eficaz.⁷

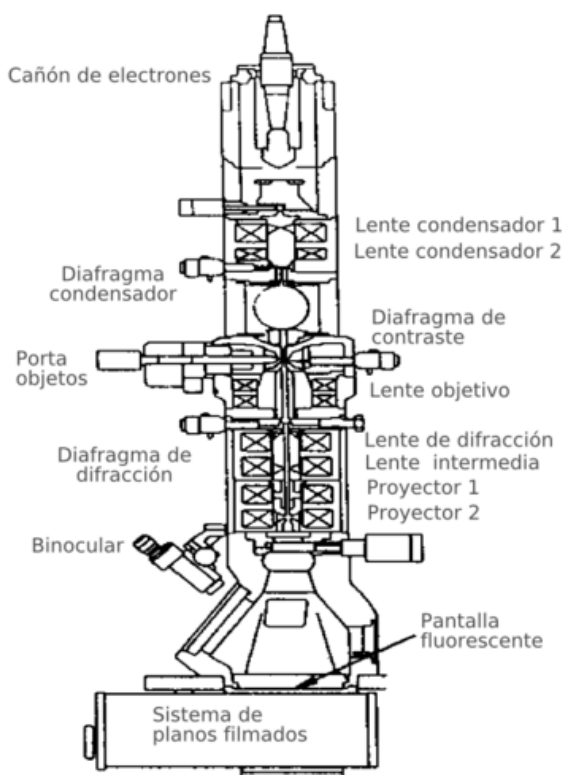


Figura 2. Esquema general de un microscopio electrónico.

Como se observa en los histogramas, los resultados del tamaño medio, aumentando el porcentaje de platino, hicieron el tamaño de las nanopartículas más altos y el PSD amplio.

Hay muchas formas de preparar muestras para microscopía, y este método depende tanto del tipo del material como de la información requerida. La muestra a estudiar por TEM ha de ser principalmente delgada, lo suficiente como para ser transparente al haz de electrones, y representativa del material que se quiere estudiar.

En nuestro caso el método elegido fue el de muestra soportada sobre rejilla. Este consiste en preparar una suspensión mediante agitación ultrasónica del material a estudiar, y depositar una gota sobre una rejilla de cobre (3mm de diámetro) que está recubierta por una película de carbón amorfo agujereada, así algunas partículas quedarán parcialmente localizadas en los agujeros de forma que podrían ser estudiadas sin interferencia alguna.

Las medidas se llevaron a cabo en un microscopio JEOL JEM-1010 con un voltaje de operación de 100 KV y JEOL JEM2100F de 200 kV, con una resolución de 0,1 nm, equipado con una cámara CCD GATAN y Software de adquisición y tratamiento de imágenes “Digital Micrograph”; además de realizar imágenes HR-TEM, se pudieron obtener patrones de difracción de electrones y técnicas espectroscópicas como EDS y Mapping. Ambos equipos están disponibles en el servicio de microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia (UPV).

El microanálisis por sonda de electrones (EDS) consiste en analizar los rayos X generados por una muestra que ha sido bombardeada con el haz de electrones. Los valores de longitud de onda e intensidad de las líneas del espectro característico emitido, permiten realizar análisis químico en áreas muy pequeñas, consiguiendo un análisis cualitativo que permite identificar los elementos presentes.

6.2.2. Adsorción de Nitrógeno para Determinación del Área Superficial BET y Distribución de Tamaños de Poro

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para conocer las interacciones de difusión entre el catalizador y los reactivos. El método más ampliamente usado para determinar el área superficial y la distribución de tamaños de poros de catalizadores es utilizando isoterma de adsorción física (fisisorción) de Brunauer, Emmet y Teller (BET).⁸⁻¹⁰ En este tipo de isotermas se forma una capa de gas inerte de espesor monomolecular y sobre ella se depositan multicapas de gas que interaccionan débilmente mediante fuerzas del tipo Van der Waals. Los calores de adsorción asociados a la fisisorción son del orden de 5-40 KJmol⁻¹.

Las medidas de adsorción-desorción de gases se utilizan ampliamente para la caracterización de las propiedades texturales de un adsorbente (sólido), permitiendo obtener información acerca de su superficie específica y sobre el diámetro y el volumen de poro. Estas medidas se basan en las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción. Así, cuando a un sólido se le suministra una cierta cantidad de gas, parte de éste se adsorberá en la superficie del sólido y parte quedará en la fase gas. Cuando la adsorción se ha completado y se alcanza el equilibrio, la relación entre el gas adsorbido y la presión del gas con

la que está en equilibrio a una temperatura dada, se denomina isoterma de adsorción.

A partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno a baja temperatura es posible determinar la superficie específica empleando el modelo de Brunauer, Emmet y Teller (método B.E.T.). Conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido. Este modelo se basa en las hipótesis de que la superficie adsorbente es uniforme y no porosa, que las moléculas de gas se adsorben sobre capas sucesivas y que las interacciones laterales entre moléculas vecinas de adsorbato son despreciables. La ecuación B.E.T. a la que se ajusta este tipo de isoterma tiene la forma siguiente:

$$\frac{P}{X(P_0 - P)} = \frac{P}{X_m K} + \frac{K - 1}{X_m K} \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde P es la presión del gas, X es el volumen de gas adsorbido a la presión P, expresado a 0°C y 1 atm, P₀ es la presión de vapor del gas (N₂) a la temperatura de la isoterma (77.4 K), K es un parámetro asociado a los calores de adsorción y licuefacción del gas (N₂) y X_m es el volumen de gas necesario para cubrir la superficie del sólido con una monocapa de moléculas adsorbida a 1 atm y 0°C. Haciendo un ajuste lineal de la ecuación de la isoterma se obtiene el valor de X_m y K.

La expresión para la constante K es:

$$C = e^{(E_a/E_L)/RT}$$

Donde E_a es la energía de adsorción de la monocapa y E_L es el calor de licuefacción del gas (N_2). Si $C > 50$ el sólido tiene poder de adsorción y si $C > 100$ el sólido es un muy buen adsorbente. El modelo BET se ajusta bien cuando $E_a > E_L$ y cuando $0.05 < P/P_0 < 0.3$.

Para obtener el área superficial BET del sólido, una vez conocido el volumen de la monocapa X_m se utiliza:

$$S_g = (N_{av}^0 \sigma_m X_m) / M \cdot 10^9$$

Donde S_g es el área superficial del sólido en $m^2 \cdot g^{-1}$, N_{av}^0 el número de Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23}$ moléculas $\cdot mol^{-1}$), M es el volumen molar del gas (22.4 ml), σ_m es el área específica por molécula de gas, es decir el área que cada molécula ocupa en la superficie del sólido (0.162 nm^2 para el N_2) y 10^9 es un factor de conversión de nm^2 a m^2 .

El análisis textural se llevó a cabo mediante isothermas de adsorción de N_2 a 77 °K en un equipo automático sorptómetro Micromeritics ASAP 2010, utilizado para la determinación del área superficial BET y la distribución de tamaño de poro de los catalizadores. Todas las muestras fueron desgasificadas a 200 °C antes de la determinación de las isothermas de adsorción. El área superficial se determinó mediante adsorción con N_2 y el método BET ya que se espera que los catalizadores sean sólidos heterogéneos con mesoporos (diámetro

entre 2 nm y 50 nm), por lo que se requiere utilizar un gas inerte a una temperatura criogénica. Se determinó la distribución de tamaño de poro a partir de la isoterma de desorción y el método BJH, el cual asume que el sólido es una colección de poros cilíndricos.

6.2.3 Espectroscopía FTIR

La espectroscopía infrarroja estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 30 y 10000 cm^{-1} , y es usado para determinar la naturaleza de especies químicas superficiales.¹¹

Las vibraciones y rotaciones moleculares se pueden producir por la absorción de radiación en la región del infrarrojo del espectro electromagnético.¹² Los modos de vibración activos en IR quedan determinados por las características de simetría de la especie, apareciendo el espectro vibracional como una serie de bandas que coincide con una serie de variaciones de energías rotacionales. El espectro infrarrojo se origina de transiciones entre los niveles de energía rotacional y vibracional con la correspondiente absorción o emisión de energía. Los modos vibracionales pueden ser de estiramiento o de deformación.

Los espectros se obtuvieron empleando el equipo Nicolet IS10 (Thermo Scientific). El registro se obtuvo a partir de muestras en estado sólido empleando pastillas de KBr.

Los espectros FT-IR fueron obtenidos en un espectrofotómetro JASCO FT-IR 460plus usando pastillas de KBr comprimidas a 2 Ton cm⁻² durante 2 minutos para los sólidos inorgánicos o impregnando un disco de germanio con una disolución en diclorometano de los productos de reacción orgánicos solubles.

-Espectroscopía FTIR de adsorción de CO

Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) con CO adsorbido como molécula sonda, sobre distintos catalizadores metálicos, llevados a cabo a lo largo de los capítulos 2 y 3, se registraron con un espectrómetro BioRad FTS-40A equipado con un detector MCT. La celda infrarroja de cuarzo se diseñó para tratar muestras in situ en condiciones de vacío o bajo flujo. La adsorción de CO sobre los catalizadores se llevó a cabo incrementando la presión de CO desde 2 mbar a 100mbar. Antes de la desorción, se evacuaron las muestras a 25 °C y 10⁻⁵ mbar durante 1 hora. La adsorción de especies intermedias durante la reducción de sobre catalizadores Pt/TiO₂ se estudió in situ por espectroscopía FTIR (BioRad FTS-40A) con la celda de cuarzo conectada a una línea de vacío capaz de dosificar gases. Antes de los experimentos de adsorción, se evacuaron las muestras a temperatura ambiente y 3.10⁻² mbar.

Los experimentos cinéticos se realizaron in situ después de co-adsorber 0.1 mbar de reactivo y 6.3 mbar de H₂. Para identificar los intermedios de reacción se utilizaron como referencia los espectros IR de los compuestos puros (comercialmente disponibles).

El procedimiento de integración utilizado para determinar la concentración superficial de cada reactivo se realizó por deconvolución de los picos IR con el software ORIGIN 7.0. En el procedimiento de deconvolución se utilizaron picos gaussianos. La anchura total a mitad de altura (FWHM) se mantuvo constante durante las deconvoluciones, mientras que las posiciones de los picos se ajustaron por deconvolución reiterativa. El mismo máximo de pico se obtuvo en todas las muestras, mientras que sólo las áreas de los picos cambiaron.

- Espectroscopía DRIFTS

La espectroscopia de reflectancia difusa es una técnica óptica, que resulta de la penetración de la radiación incidente en una o varias partículas de la muestra y la posterior dispersión de la matriz de la muestra. Y que depende de la superficie del objeto. Sobre la base de este modelo se puede demostrar que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $F(R_{\infty})$ viene dada por:

$$\frac{K}{S} = \frac{1 - R_{\infty}^2}{2R_{\infty}} = F(2R_{\infty})$$

donde R_{∞} es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente; como el cloruro de potasio finamente pulverizado.

Los espectros de reflectancia, por tanto, son una representación gráfica de $F(R_{\infty})$ frente al número de onda (cm^{-1}).

Hay que tener en cuenta, que en general el análisis cuantitativo no es muy viable con esta técnica, debido a que los espectros son poco reproducibles, y no dependen de la cantidad de metal en la muestra. Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos, en este particular caso utilizaremos el modelo más utilizado de estos modelos que lo desarrollaron Kubelka y Munk.^{13,14}

Los espectros de reflectancia no son idénticos a los correspondientes espectros de absorción, pero poseen una apariencia similar, con lo que se utilizara la técnica para poder descubrir alguna diferencia que pueda explicar las diferencias mostradas por los distintos catalizadores.

6.2.4 Quimisorción

Algunas superficies catalíticas muestran una suficiente reactividad para formar enlaces químicos con algunos gases, siendo diferente de la fisisorción. En el proceso de quimisorción de hidrógeno implica la formación de enlaces entre el Adsorbato y los centros activos del catalizador.¹⁵ Esta técnica fue empleada para la determinación de la densidad de sitios activos superficiales y su dispersión. La dispersión metálica de los catalizadores se midió por quimisorción de hidrógeno usando un equipo volumétrico Quantachrome Instruments (Autosorb-1) bajo una presión de hidrógeno de 0 mm Hg a 800 mm Hg e isoterma de 40 °C.

La dispersión metálica de un catalizador también se puede determinar con la quimisorción de hidrógeno, siendo un término que se refiere a la relación entre el número de átomos de metal expuesto frente al total de los átomos soportados. Este dato es de gran importancia ya que determina la cantidad de metal que puede actuar como catalizador. Los valores de dependen de diversos factores, como puede ser el precursor metálico utilizado, su interacción con el soporte, el método de preparación y la temperatura de reducción.

6.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico gravimétrico¹⁶ es una de las técnicas de análisis térmico en las que se determina la pérdida o ganancia de peso en función de la temperatura, empleándose para determinar la estabilidad térmica de un material y su fracción de componentes volátiles. El análisis se lleva a cabo en atmósfera controlada, y la gráfica de la masa en función de la temperatura se denomina termograma.

Se utiliza un análisis térmico dinámico, en el que la muestra se calienta mientras se monitorea el cambio de peso, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada. La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que pueden formarse durante el análisis y la composición del residuo que queda al final del mismo.

Además del cambio de peso, algunos equipos miden la diferencia de temperatura entre el material y uno o varios recipientes de referencia, análisis llamado “Análisis Térmico Diferencial (TGA-DTA)”. Este análisis permite determinar si la pérdida de masa ocurre a través de procesos exotérmicos o endotérmicos.

El análisis térmico dinámico se llevó a cabo en una termobalanza TGA/SDTA851e de Mettler Toledo compuesta por una balanza analí-

tica, horno, mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador; que se empleó para cuantificar las pérdidas de peso experimentadas por el catalizador antes y después de reacción. Se pueden llegar a temperaturas de hasta 1200 °C. Las limitaciones de esta técnica vienen impuestas por las reacciones de descomposición, de oxidación y procesos como la vaporización, la sublimación y la desorción.

6.2.6. Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)

Esta técnica proporciona información de la composición química elemental a nivel superficial¹⁷ (hasta 20 Å de profundidad, exceptuando el H y He), el estado de oxidación de cada elemento, detectándose concentraciones de elementos del orden de 0.1%, así como la composición de sistemas multicomponentes. Esta técnica permite estudiar con elevada sensibilidad la superficie de materiales, tanto conductores como aislantes.

Su fundamento teórico se basa en el efecto fotoeléctrico¹⁸ (interacción entre la materia y los fotones), ya que al irradiar sobre una muestra con fotones de energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de ligadura. Solamente aquellos generados en las últimas capas son detectados. La ecuación básica que rige la espectros-

copía de fotoelectrones establece una relación entre la energía conocida del fotón incidente ($h\nu$) y la energía cinética medida de los electrones que dejan la muestra (E_B), dada en primera aproximación por:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi_S$$

De acuerdo con el modelo atómico de Bohr, los electrones de un átomo existen en orbitales bien definidos en energía. Los electrones de esos niveles excitados por los fotones de rayos X constituyen el espectro XPS. Estos dejan el átomo si la energía del fotón ($h\nu$) es suficiente para extraerlos de su orbital, si es suficiente para vencer la energía de unión (E_B). Para abandonar la muestra sólida, estos electrones deben tener energía para vencer el potencial cristalino de la muestra (Φ_S). Cada uno de los picos que aparece en el espectro fotoelectrónico tiene su energía de enlace determinada por la ecuación anterior.

Es posible cuantificar los átomos presentes debido a que es proporcional a la intensidad atómica y la medida por XPS. Además de identificar los estados de oxidación de los metales, ya que cada elemento posee un espectro particular.

Los espectros fueron registrados con un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150 9MCD usando una fuente de rayos X no monocromática trabajando a 200 kV. Las muestras fueron comprimidas en un pequeño disco y evacuadas en la precámara a 10^{-9} mbar. Las relaciones de intensidad de los componentes fueron ob-

tenidas del área de la señal correspondiente tras la substracción del fondo mediante un ajuste no lineal tipo Shirley y corregidos por la función de transmisión del espectrómetro. El software Casa fue utilizado en la cuantificación y tratamiento de los espectros. Para los valores de energía de enlace se tomó como referencia el pico correspondiente al carbono C(1s) a 284.6 eV.

La información adquirida permite conocer aspectos tales como la composición química de la sustancia analizada, el estado de oxidación de los elementos, el tipo de enlace y entorno de los mismos.

6.3 Técnicas de determinación química

6.3.1. Análisis por Espectrometría Óptica de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES)

Es una de las técnicas cuantitativas de espectrometría atómica analítica, siendo un método que se utiliza para identificar los elementos metálicos presentes en una muestra y determinar su concentración, especialmente apropiado para determinar trazas. Con esta técnica se consigue una determinación multielemental, en general para elementos metálicos en disolución acuosa. Para identificar y cuantificar la composición química de un material inorgánico, se emplea la técnica de análisis químico por espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente, que se basa en la medida de la radiación electromagnética emitida a una longitud de onda característica de un elemento en particular. Esta emisión se produce por la relajación que se produce en los átomos del elemento tras ser excitado por la formación del plasma a elevadas temperaturas (6000-10000K), que pasan de un estado excitado al fundamental. La intensidad de esta emisión se relaciona directamente con la concentración del elemento en la muestra.

El plasma consiste en un gas altamente ionizado, en general operan con argón o helio, y caracterizado por su alta temperatura. El equipo empleado en el desarrollo de la presente tesis es un Varian 715-ES. Para realizar el análisis, la muestra sólida (entre 20 y 30 mg) se ha solubilizado previamente, lo cual se consigue por disgregación

ácida de los catalizadores. Para las hidrotalcitas, las muestras son disgregadas sin previa calcinación con 1mL de HNO₃ a 40°C durante 24 horas. Para disgregar el resto de muestras se utiliza una mezcla de HF/HNO₃/HCl de proporción volumétrica 1/1/3.

6.3.2. Análisis por Cromatografía de Gases (GC)

La cromatografía de gases se utilizó como sistema de análisis en la cuantificación de los niveles de conversión y selectividad alcanzados durante cada experimento.

Los análisis de cuantificación se realizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A equipado con un inyector split-splitless y con una columna capilar HP-5 (30m×0,25mm×0,32μm) y un detector FID (detector de ionización de llama), en algunas ocasiones también se usó una columna carbowax para compuestos polares.

Todos los análisis cromatográficos se llevaron a cabo utilizando N₂ como gas portador, una relación de split de 80 y una detección en el FID a 300 °C (aire = 300 mL/min, H₂ = 30mL/min). En función del tipo de productos a analizar se variaron las condiciones cromatográficas.

Las áreas cromatográficas determinadas por las señales del detector FID se corrigieron debidamente con factores de respuesta de ca-

da componente, calibrados a partir de mezclas de reactivos puros (comerciales) de concentración conocida.

Para llevar a cabo los cálculos para cuantificar los reactivos y productos (conversión, selectividad y rendimiento), y obtener la actividad catalítica a un tiempo de reacción específico, se tuvo en cuenta las siguientes ecuaciones, a partir de los datos obtenidos de GC. En base a que los detectores de cromatografía producen una señal proporcional a la masa de la muestra y conocidos los factores de respuesta de los compuestos implicados, se puede obtener la cantidad de cada uno en la mezcla de reacción.

$$n_i = \frac{A_i \cdot n_p}{A_p \cdot FR_i}$$

Siendo n_i el número de moles del componente i , n_p el número de moles del patrón interno, A_i es el área cromatográfica del compuesto i , A_p = área cromatográfica del patrón interno y FR_i es el factor de respuesta del compuesto i .

Una vez conocidos los moles del sustrato a tiempo (t) y los moles iniciales ($t=0$), la conversión del reactivo se puede llegar a calcular mediante la fórmula:

$$C_t(\%) = \frac{n_{S,0} \cdot n_{S,t}}{n_{S,0}} \cdot 100$$

El rendimiento a un producto a un tiempo determinado, conocido $n_{p,t}$, se calcula de la siguiente manera (para una estequiometría 1:1):

$$R_t(\%) = \frac{n_{p,t}}{n_{s,0}} \cdot 100$$

A partir de lo anterior también es posible calcular la selectividad de los productos de reacción a un tiempo dado:

$$S_t(\%) = \frac{R_t}{C_t} \cdot 100$$

Además, para entender las reacciones catalíticas es importante determinar la actividad catalítica, siendo en algunos casos un parámetro determinante de un catalizador. Para ello se han determinado parámetros tales como lo son el TON (Turnover number), definido como número de moléculas de reactivo convertidas por centro catalítico; y el TOF (Turnover frequency), que permiten obtener información sobre el número de veces que tiene lugar la transformación del reactivo limitante por centro catalítico y unidad de tiempo, bajo unas condiciones de temperatura y presión de reacción determinadas.

Esta es la expresión del TON:

$$TON = \frac{n_{s,f}}{n_m}$$

Dónde $n_{s,f}$ representa los moles totales de sustrato convertidos; y n_m los moles de especie activa del catalizador.

Mientras que la determinación del TOF para cada catalizador se realizó a partir de velocidades iniciales de reacción, de acuerdo a la siguiente formula:

$$TOF = \frac{r^0}{n_m}$$

Dónde r^0 representa la velocidad inicial de reacción (calculada a partir de la pendiente de la representación de la conversión vs. tiempo para conversiones inferiores al 15%). Y n_m es el número de moles del metal (calculado a partir del contenido de metal en el catalizador empleado).

Los análisis para identificar cada uno de los productos de las reacciones realizadas se llevaron a cabo mediante un espectrómetro de masas conectado a una columna capilar HP-5 (30m × 0,25mm × 0,25µm) de cromatografía de gases (GC-MS). El aparato empleado fue un espectrómetro de Agilent Technologies 6890N acoplado a un detector selectivo de masas de Agilent Technologies 5973N.

6.3.3. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 600 MHz. En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos. En este caso es necesario colocar el analito en un intenso campo magné-

tico, de modo que los estados energéticos del núcleo adquieran diferente energía y den lugar a la absorción.

Las bases teóricas de la espectroscopia de resonancia magnética nuclear sugieren que ciertos núcleos atómicos pueden tener spin y momento magnético y que por lo tanto al ser expuestos a un campo magnético de cierta intensidad se producirá un desdoblamiento de sus niveles energéticos.

Durante la irradiación la muestra recibe energía y durante la recepción la muestra se convierte en el emisor de radiofrecuencia de baja intensidad. La señal emitida por la muestra es recibida por la bobina y enviada al detector a través de un preamplificador.

En el detector la señal de radiofrecuencia se transforma en una señal de audio que se transfiere a la estación de datos donde se procede a su análisis, obteniéndose finalmente el espectro de resonancia magnética nuclear.

Las muestras analizadas por esta técnica se corresponden principalmente con los catalizadores utilizados. Al trabajar con sustancias solubles en disolventes deuterados y tener una composición casi enteramente orgánica, las señales obtenidas mediante resonancia magnética nuclear dan una información especialmente detallada de la estructura de las moléculas objeto de estudio.

Los espectros de RMN de muestras en disolución se realizaron en un espectrómetro Bruker Avance 300 (con una frecuencia de 300MHz) Los núcleos estudiados fueron en el caso de los catalizado-

res bifuncionales fueron: ^1H , ^{13}C . Las disoluciones de las muestras se hicieron en cloroformo y dimetilsulfóxido deuterados.

6.4 Técnicas de preparación de nanopartículas metálicas soportadas

Existen diferentes formas de conseguir la síntesis de nanopartículas soportadas, destacando la impregnación, co-precipitación y deposición-precipitación, las cuales permiten la preparación de nanopartículas con diferentes distribuciones de tamaño. A continuación, se describe la técnica usada para la preparación de nanopartículas metálicas soportadas utilizadas en la presente tesis doctoral.

6.4.1 Impregnación

Mediante esta metodología, el soporte se impregna con una disolución de la sal metálica precursora; podría ser empleando un volumen de disolución igual al volumen de poro del soporte (impregnación a volumen de poro) o empleando un volumen superior. Si se emplea un volumen superior, requiere de agitación durante un tiempo más prolongado para que la dispersión metálica se más efectiva. Después, la siguiente etapa del proceso consiste en eliminar el disolvente empleado, secando el catalizador.

Finalmente se puede llevar a cabo un proceso de calcinación posterior a una determinada temperatura, para eliminar especies de la sal precursora o sinterizar las nanopartículas con el soporte. En algunas ocasiones, se procederá con un tratamiento de reducción, si queremos obtener nanopartículas metálicas en estado de oxidación 0, pudiendo ser realizado con una reducción con H_2 o con otro tipo de agente reductor.

6.5 Referencias

- (1) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. “*Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*,” Particle Technology Series; Springer Netherlands: Dordrecht, **2004**; Vol. 16.
- (2) Gilmore, J. C. V. and I. S. “*Surface Analysis – The Principal Techniques 2nd Edition*,” **2009**.
- (3) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1913**, 88 (605), 428–438, DOI: 10.1098/rspa.1913.0040.
- (4) Ladd, M. F. C.; Palmer, R. A. “*Structure Determination by X-Ray Crystallography*,” Springer US, **1995**.
- (5) Fultz, B.; Howe, J. M. “*Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*,” **2008**.
- (6) Charurvedi, S.; Dave, P. N. *Curr. Microsc. Contrib. to Adv. Sci. Technol.* **2012**, 14–16.
- (7) Williams, D. B.; Carter, C. B. “*Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*,” **2009**; Vol. 1–4.
- (8) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309–319, DOI: 10.1021/ja01269a023.
- (9) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M. **2004**; pp 58–81.
- (10) ISO [International Organization for Standardization]. “*Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption - BET method (ISO 9277:2010(E))*,” **2010**; Vol. 9277.
- (11) Chafik, T. In *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*; **2012**; pp 195–212.
- (12) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. “*Métodos espectroscópicos en química orgánica*,” Síntesis, **2005**.
- (13) Nobbs, J. H. *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* **1985**, 15 (1), 66–75, DOI: 10.1111/j.1478-4408.1985.tb03737.x.
- (14) Kubelka; Munk. *Zeit. Für Tekn. Phys.* **1931**, 12, 593, DOI: 10.4236/msce.2014.28004.
- (15) Norsko, J. K. *Reports Prog. Phys.* **1999**, 53 (10), 1253–1295, DOI: 10.1088/0034-4885/53/10/001.

- (16) Prime, R. B.; Bair, H. E.; Vyazovkin, S.; Gallagher, P. K.; Riga, A. In *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*; **2008**; pp 241–317.
- (17) Venezia, A. M. In *Catalysis Today*; **2003**; Vol. 77, pp 359–370.
- (18) Watts, J. F.; Wolstenholme, J. “*An introduction to surface analysis by XPS and AES*,” J. Wiley, **2003**.

CONCLUSIONES GENERALES

De acuerdo con los objetivos planteados en la presente Tesis Doctoral, los resultados obtenidos muestran que es posible llevar a cabo la valoración de moléculas plataforma derivadas de la biomasa lignocelulósica (concretamente ácido levulínico e hidroximetilfurfural) mediante su conversión en compuestos con alto valor añadido para la industria de la Química Fina, mediante aminación reductiva utilizando catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas metálicas soportadas. Las conclusiones generales de este trabajo se presentan a continuación:

Se ha llevado a cabo con éxito la aminación reductiva de levulinato de etilo con aminas obteniéndose las correspondientes 5-metil-2-pirrolidonas-N-sustituidas utilizando H_2 como agente reductor en presencia de 0.2%Pt/TiO₂ (dec) como catalizador bajo condiciones suaves de reacción y en ausencia de disolvente.

La reacción requiere un catalizador bifuncional con centros ácidos y metálicos ya que el proceso implica como primera etapa la formación de una imina intermedia seguida de su hidrogenación y su posterior ciclación en pirrolidona.

El estudio cinético mostró que la etapa controlante de la reacción global, es la formación de la imina intermedia, cuya velocidad de formación se incrementa por la presencia de centros ácidos protónicos generados por la disociación y migración de H₂ desde el metal al soporte de TiO₂ (efecto “spillover”).

Se ha mostrado que el Pt/TiO₂ aumenta su actividad catalítica y quimioselectividad cuando las caras de los cristales de Pt están decoradas con especies TiO_x, mientras que el estudio de la influencia del tamaño de cristal de metal evidenció que la muestra con cristal más pequeño presenta la mayor actividad y selectividad a la correspondiente pirrolidona. Este efecto se atribuye a la presencia de una mayor concentración de centros de Pt con baja coordinación (centros insaturados situados en esquinas o aristas) que son responsables de la adsorción preferencial de la imina intermedia.

Se ha mostrado que utilizando el catalizador óptimo, se puede llevar a cabo con éxito la preparación de 2-pirrolidonas en un proceso en continuo en reactor de lecho fijo.

Además, es posible sintetizar derivados de pirrolidona directamente a partir de LE y nitrocompuestos en un proceso multietapa de una manera quimioselectiva, en ausencia de disolvente orgánico y bajo condiciones suaves de reacción, utilizando Pt soportado sobre nanotubos de TiO₂ como catalizador (0.2%Pt/TiO₂-NT (dec)). La función hidrogenante del catalizador actúa de forma quimioselectiva reduciendo el grupo nitro y la imina intermedia, mientras que la función ácida, cataliza la formación de la imina.

Comparativamente el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec) resultó inefectivo para esta reacción en cascada. Este catalizador muestra una mayor velocidad de hidrogenación del grupo nitro a amino, pero se desactiva rápidamente por la fuerte adsorción de nitrocompuestos sobre los centros ácidos del soporte limitando la formación del intermedio imina.

Se ha mostrado que las nanopartículas de paladio soportadas sobre carbón activado es un catalizador heterogéneo altamente activo y selectivo en la aminación reductiva del HMF con diferentes aminas primarias, dando lugar a los correspondientes derivados 2-(hidroximetil)-5-(aminometil)furanos.

La naturaleza del soporte juega un papel fundamental sobre la actividad catalítica. Así, en la aminación reductiva del HMF se ha mostrado que cuando el Pd esta soportado sobre óxidos metálicos con propiedades ácido-base, no tiene lugar la hidrogenación de la imina intermedia, debido posiblemente a que tiene lugar la adsorción preferencial del sustrato sobre el soporte a través del grupo hidroximetil, limitando la adsorción del grupo imino y por tanto su hidrogenación. Sin embargo, cuando el soporte presenta un carácter neutro como es el caso del carbón activado, tiene lugar la adsorción preferencial del sustrato a través del grupo imino dando lugar a la rápida hidrogenación del intermedio de reacción.

El estudio de la influencia del tamaño de las nanopartículas de Pd sobre la actividad catalítica y selectividad demuestra que la actividad y selectividad aumentan con el tamaño de cristal. El estudio DRIFTS utilizando CO como molécula sonda sugiere, que durante la preparación de los catalizadores tiene lugar la de-posición de especies carbonosas del soporte sobre las nanopartículas metálicas, por lo que al disminuir el tamaño de cristal el número de centros activos de Pd accesibles (átomos con baja coordinación) disminuye.

Se ha mostrado que los catalizadores objeto de estudio de esta tesis pueden ser reciclados con éxito sin pérdida significativa de actividad y selectividad, y pueden ser utilizados para la preparación de una gran variedad de 2-pirrolidonas y aminas secundarias derivadas de aldehídos furánicos con altos rendimientos.

RESUMEN

En la presente Tesis Doctoral se presenta la valorización de materias primas derivadas de la biomasa, concretamente del levulinato de etilo y del 5-hidroximetilfurfural, mediante aminación reductiva con aminas primarias, utilizando catalizadores heterogéneos basados en nanopartículas metálicas soportadas e hidrógeno como agente reductor.

Para ello, se han preparado y caracterizado catalizadores heterogéneos multifuncionales basados en nanopartículas de distintos metales (Pt, Pd y Ru) soportados sobre materiales de diversa naturaleza.

Los resultados más importantes recogidos en este trabajo se pueden diferenciar en tres partes:

A) Síntesis de 2-pirrolidonas mediante aminación reductiva de levulinato de etilo con diferentes aminas, utilizando hidrógeno como agente reductor y en ausencia de disolvente. El proceso presenta una primera etapa en la que tiene lugar la formación de una imina intermedia, seguida de la hidrogenación del doble enlace C=N y ciclación a 2-pirrolidonas.

Los resultados mostraron que el catalizador 0.2%Pt/TiO₂ (dec), en el cual los cristales de Pt están decorados con especies TiO_x procedentes del soporte, es un catalizador muy activo y quimioselectivo para llevar a cabo este proceso, siendo posible alcanzar excelentes resultados en cuanto a conversiones y selectividades a las correspondientes pirrolidonas, incluso en presencia de grupos susceptibles de ser hidrogenados.

B) Síntesis de pirrolidonas mediante aminación reductiva de levulinato de etilo y diferentes nitrocompuestos a través de un proceso en cascada mediante aminación reductiva. Se desarrolló un catalizador basado en nanopartículas de Pt soportadas sobre nanotubos de dióxido de titanio (0.2%Pt/TiO₂-NT (dec)) capaz de catalizar con gran quimioselectividad la hidrogenación del grupo nitro y la AR. Además, a través de estudios de infrarrojo “in situ”, se estudiaron aspectos cinéticos y mecanísticos del transcurso de la reacción, para determinar cuáles eran los centros activos que actúan en el proceso.

C) Síntesis de derivados de 5-hidroximetil-2-furfurilaminas-N-sustituidas mediante aminación reductiva de HMF con diferentes aminas. Se utilizaron catalizadores basados en nanopartículas de Pd soportadas sobre carbono (5%Pd/CA). En este caso, también se obtuvieron buenos resultados para la obtención de derivados de furfurilaminas.

RESUM

En la present tesi doctoral es presenta la valorització de matèries primeres derivades de la biomassa, concretament del levulinat d'etil i del 5-hidroximetilfurfural, mitjançant aminació reductiva amb amines primàries, utilitzant catalitzadors heterogenis basats en nanopartícules metàl·liques suportades i hidrogen com a agent reductor.

Per això, s'han preparat i caracteritzat catalitzadors heterogenis multifuncionals basats en nanopartícules de diferents metalls (Pt, Pd i Ru) suportats sobre materials de diversa naturalesa.

Els resultats més importants recollits en aquest treball es poden desglossar en tres parts:

A) Síntesi de 2-pirrolidones mitjançant aminació reductiva de levulinat d'etil amb diferents amines, utilitzant hidrogen com a agent reductor i en absència de dissolvent. El procés presenta una primera etapa on té lloc la formació d'una imina intermèdia, seguida de la hidrogenació del doble enllaç C = N i ciclació a 2-pirrolidones.

Els resultats van mostrar que el catalitzador 0.2% Pt / TiO₂ (dec), en el qual els cristalls de Pt estan decorats amb espècies TiO_x procedents del suport, és un catalitzador molt actiu i quimioselectiu per dur a terme aquest procés. D'aquesta forma es pot aconseguir excel·lents resultats pel que fa a conversions i selectivitats a les corresponents pirrolidones, fins i tot en presència de grups susceptibles de ser hidrogenats.

B) Síntesi de pirrolidones mitjançant aminació reductiva de levulinat d'etil i diferents nitrocompostos a través d'un procés en tàndem mitjançant aminació reductiva. Es va desenvolupar un catalitzador basat en nanoparticulas de Pt suportades sobre nanotubs de diòxid de titani (0.2% Pt / TiO₂-NT (dec)) capaç de catalitzar amb gran quimioselectivitat la hidrogenació del grup nitro i l'aminació reductiva. A través d'estudis d'infraroig "in situ", es van estudiar aspectes cinètics i mecanístics del transcurs de la reacció, per determinar quins eren els centres actius que actuen en el procés.

C) Síntesi de derivats de 5-hidroximetil-2-furfurilaminas-N-substituïts mitjançant aminació reductiva de HMF amb diferents amines. Es van utilitzar catalitzadors basats en nanopartícules de Pd suportades sobre carboni (5% Pd / CA). En aquest cas, també es van obtenir bons resultats per a l'obtenció de derivats de furfurilamines.

SUMMARY

In this Doctoral Thesis we present the valorization of raw materials derived from biomass, specifically ethyl levulinate and 5-hydroxymethylfurfural, by reductive amination with primary amines, using heterogeneous catalysts based on supported metallic nanoparticles and hydrogen as reducing agent.

For this, multifunctional heterogeneous catalysts based on nanoparticles of different metals (Pt, Pd and Ru) supported on different materials have been prepared and characterized.

The most important results collected in this work can be divided into three parts:

A) Synthesis of 2-pyrrolidones by reductive amination of ethyl levulinate with different amines, using hydrogen as a reducing agent and in the absence of solvent. The process presents a first step in which the formation of an intermediate imine takes place, followed by the hydrogenation of the C=N double bond and cyclization to 2-pyrrolidones.

The results showed that the catalyst 0.2% Pt/TiO₂ (dec), in which the Pt nanoparticles are decorated with TiO_x species from the support, is a very active and chemoselective catalyst to carry out this process, being possible to achieve excellent results in terms of conversions and selectivities to the corresponding pyrrolidones, even in the presence of groups capable of being hydrogenated.

B) Synthesis of pyrrolidones by reductive amination of ethyl levulinate and different nitro compounds through a cascade process through reductive amination. A catalyst was developed based on Pt nanoparticles supported on titanium dioxide nanotubes (0.2% Pt/TiO₂-NT (dec)) capable of catalyzing the hydrogenation of the nitro group and RA with high chemoselectivity. In addition, through in situ infrared studies, kinetic and mechanistic aspects of the course of the reaction were studied to determine which were the active centers that act in the process.

C) Synthesis of N-substituted 5-hydroxymethyl-2-furfurylamines derivatives by reductive amination of HMF with different amines. Catalysts based on carbon-supported Pd nanoparticles (5% Pd / CA) were used. In this case, good results were also obtained for obtaining furfurylamines derivatives.

PUBLICACIONES

Algunas de las investigaciones publicadas en este documento han sido publicadas en artículos de revistas, a las que se hace referencia a continuación:

1) Juan D. Vidal, Maria J. Climent, Patricia Concepcion, Avelino Corma, Sara Iborra, and Maria J. Sabater; *ACS Catal.*, **2015**, *5* (10), pp 5812–5821. “Chemicals from Biomass: Chemoselective Reductive Amination of Ethyl Levulinate with Amines”. DOI: 10.1021/acscatal.5b01113

2) Juan D. Vidal, M. J. Climent, A. Corma, D. P. Concepcion, S. Iborra, *ChemSusChem*, **2017**, *10*, 119. “One-Pot Selective Catalytic Synthesis of Pyrrolidone Derivatives from Ethyl Levulinate and Nitro Compounds”. DOI: 10.1002/cssc.201601333

Este trabajo de Investigación ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología, proyecto *CTQ-2011-27550* mediante la concesión de una beca FPI (*BES-2012-055944*).

