

ÍNDICE

1.INTRODUCCIÓN	1
1.1 Química Verde	1
1.2 Química Fina	1
1.3 Catálisis Heterogénea en la industria de la Química Fina	7
1.4 Catalizadores sólidos	10
1.4.1 Catalizadores ácidos heterogéneos	10
1.4.1.1 Zeolitas	10
1.4.1.1.1 Tipos de zeolitas	11
1.4.1.1.2 Composición	14
1.4.1.1.3 Utilizaciones	16
1.4.1.1.4 Zeolita Beta	19
1.4.1.2 Materiales Mesoporosos	20
1.4.1.3 Incorporación de Sn en los materiales zeolita Beta y MCM-41	21
1.4.2 Catalizadores básicos heterogéneos	22
1.4.2.1 Zeolitas y aluminosilicatos mesoporosos	22
1.4.2.2 Óxidos metálicos	22
1.4.2.3 Hidrotalcitas	24
1.4.2.3.1 Métodos de síntesis	25
1.4.2.3.2 Propiedades	26
1.4.2.3.3.Tratamientos post-síntesis y aplicaciones	28
1.4.2.4 KF/Al ₂ O ₃	30
2. OBJETIVOS	33
3. OXIDACIÓN DE BAEYER-VILLIGER	35
3.1 Introducción	35
3.1.1 Mecanismo de reacción	36
3.1.2 Sistema Sn-Beta/H ₂ O ₂ para la reacción de oxidación de BV	39
3.2 Obtención de fenoles	45
3.2.1 Influencia del disolvente	49
3.2.2 Naturaleza y optimización de centros catalíticos	50
3.2.3 Mecanismo de reacción y efecto del sustituyente del grupo aromático	51
3.2.4 Síntesis de fenoles con interés industrial	55
3.2.5 Desactivación y regeneración de la zeolita Sn-Beta	59
3.2.6 Conclusiones	60

3.3 Obtención de δ -Decalactona	62
3.3.1 Obtención de δ -Decalactona por oxidación de la Delfona usando el sistema Sn-Beta/H ₂ O ₂	63
3.3.2 Optimización de las condiciones de reacción	64
3.3.3 Conclusiones	67
3.4 Obtención del melonal	68
3.4.1 Estudio de la oxidación de BV del Citral a distintas temperaturas	71
3.4.2 Desactivación del catalizador Sn-Beta	72
3.4.3 Estudio de la reacción de BV del Citral con distintos catalizadores	73
3.4.4 Conclusiones	75
3.5 Oxidación de aldehídos α,β -insaturados voluminosos	76
3.5.1 Oxidación del Ciclocitral	76
3.5.2 Oxidación del Safranal	77
3.5.3 Oxidación del Mirtenal	78
3.5.4 Oxidación del Cinnamaldehído y <i>p</i> -Metoxicinnamaldehído	80
3.5.5 Oxidación del Piperonal	82
3.5.6 Conclusiones	83
4. REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN OBTENCIÓN DE ÉSTERES DE POLIETILENGLICOL	85
4.1 Introducción	85
4.2 Obtención de ésteres de ácidos grasos con Polietilenglicol	91
4.2.1 Reacción de transesterificación en presencia de catalizadores sólidos básicos de Lewis	91
4.2.2 Influencia de la composición química de las hidrotalcitas calcinadas	96
4.2.3 Desactivación del catalizador	100
4.2.4 Transesterificación en presencia de sólidos con centros básicos Brønsted	101
4.2.5 Influencia de la longitud de la cadena hidrocarbonada del ester metílico del ácido graso en la transesterificación	104
4.2.6 Influencia de la temperatura y de la relación molar PEG/OM	105
4.2.7 Conclusiones	106
5. SÍNTESIS DE NABUMETONA: REACCIÓN EN CASCADA	107
CONDENSACIÓN-REDUCCIÓN	
5.1 Introducción	107
5.2 Síntesis de Nabumetona	110
5.2.1 Desactivación del catalizador	120
5.2.2 Conclusiones	120

6. NUEVA RUTA QUÍMICA PARA LA SÍNTESIS DEL ÁROMA DE FRAMBUESA HECK-REDUCCIÓN	121
6.1 Introducción	121
6.2 Obtención del aroma de frambuesa	125
6.2.1 Influencia de la base empleada	125
6.2.2 Influencia de la temperatura	126
6.2.3 Influencia del soporte empleado	127
6.2.4 Estudio del reciclaje de los catalizadores	127
6.2.5 Estudio del sangrado "leaching" del Pd-TiO ₂	130
6.2.6 Estudio de la hidrogenación	133
6.2.7 Conclusiones	134
7. PARTE EXPERIMENTAL	135
7.1 Reactivos	135
7.2 Preparación de los catalizadores	135
7.2.1 Síntesis del catalizador Sn-Beta	135
7.2.2 Síntesis del catalizador Sn-MCM-41	136
7.2.3 Síntesis de hidrotalcitas y derivados de óxidos mixtos	137
7.2.4 Síntesis de hidrotalcitas de Li	138
7.2.5 Síntesis de óxido de magnesio de alta superficie	138
7.2.6 Óxidos de Ce	139
7.2.7 KF/Alúmina	139
7.2.8 Zeolita intercambiada con Cs	139
7.2.9 Li sobre γ -alúmina	139
7.2.10 Catalizadores básicos con Pd soportados: Pd-HT, Pd-MgO	139
7.2.11 Catalizadores de Pd soportados sobre óxidos	139
7.3 Técnicas de caracterización	141
7.3.1 Difracción de rayos x (DRX)	141
7.3.2 Espectroscopia infrarroja (IR)	141
7.3.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)	144
7.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM), y de transmisión (TEM)	144
7.3.5 Análisis textural	145
7.3.6 Análisis químico	147
7.4 Análisis e identificación de los productos de reacción	148
7.5 Procedimientos generales	148
7.5.1 Oxidación de Baeyer-Villiger	148
7.5.1.1 Obtención de fenoles	148
7.5.1.2 Obtención de δ -decalactona	152

7.5.1.3 Obtención del melonal	153
7.5.1.4 Oxidación de aldehídos α,β -insaturados	153
7.5.2 Transesterificaciones	154
7.5.3 Condensación-Reducción	155
7.5.4 Heck-Reducción	156
8. CONCLUSIONES GENERALES	157
9. BIBLIOGRAFÍA	161
10. RESÚMENES	177