

**CATALITZADORS SÒLIDS ÀCIDS DE LEWIS EN
REACCIONS DE MUKAIYAMA I DE TIPUS
MUKAIYAMA. UN EXEMPLE D'APROXIMACIÓ A
LA QUÍMICA VERDA.**

TÈSI DOCTORAL

PRESENTADA PER

RAÛL GARRO I MARTÍNEZ

DIRIGIDA PER

DR. JAIME PRIMO MILLO

INSTITUT DE TECNOLOGIA QUÍMICA (UPV-CSIC)

DEPARTAMENT DE QUÍMICA

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

2007



Sueñan las pulgas con comprarse un perro y sueñan los nadie con salir de pobres, que algún mágico día llueva de pronto la buena suerte, que llueva a cántaros la buena suerte; pero la buena suerte no llueve ayer, ni hoy, ni mañana, ni nunca, ni en lloviznita cae del cielo la buena suerte, por mucho que los nadies la llamen y aunque les pique la mano izquierda, o se levanten con el pié derecho, o empiecen el año cambiando de escoba.

Los nadie: los hijos de nadie, los dueños de nada.

Los nadies: los ningunos, los ninguneados, corriendo la liebre, muriendo la vida, jodidos, rejodidos:

Que no son, aunque sean.

Que no hablan idiomas, sino dialectos.

Que no profesan religiones, sino supersticiones.

Que no hacen arte, sino artesanía.

Que no practican cultura, sino folklore.

Que no son seres humanos, sino recursos humanos.

Que no tienen cara, sino brazos.

Que no tienen nombre, sino número.

Que no figuran en la historia universal, sino en la crónica roja de la prensa local.

Los nadies, que cuestan menos que la bala que los mata.

Eduardo Galeano. El libro de los abrazos.

ÍNDEX.

1- INTRODUCCIÓ.	9
1.1- La catàlisi en la indústria química.	10
Catàlisi i química verda.	11
Catàlisi en química fina: importància de la catàlisi heterogènia.	14
1.2- Àcids. Àcids de Lewis.	15
1.3- Reacció de Mukaiyama.	20
Antecedents.	20
Mecanisme de reacció.	32
Característiques dels silil enol èters i dels sililacetals de cetena.	35
Catalitzadors àcids de Lewis en fase homogènia.	39
1.4- Catalitzadors sòlids àcids de Lewis en reaccions de Mukaiyama i de tipus Mukaiyama.	41
Zeolites.	41
Mesoporosos del tipus MCM-41.	48
Zeolites deslaminades.	52
2- OBJECTIUS DE LA TESI DOCTORAL.	56
3- PROCEDIMENT EXPERIMENTAL.	59

3.1- Reactius emprats.	60
Gasos.	60
Dissolvents.	60
Reactius inorgànics.	61
Reactius orgànics.	62
3.2- Preparació dels catalitzadors.	64
Zeolita TS-1.	64
Zeolites Beta.	64
Altres zeolites.	68
Aluminosilcats mesoporosos.	69
Zeolites deslaminades.	72
Tractaments post-síntesi.	74
3.3- Tècniques de caracterització.	77
Espectroscòpia atòmica de difracció de raigs X (DRX).	77
Espectrometria d'absorció en l'infraroig (IR).	77
Espectroscòpia Raman.	79
Espectrometria d'absorció molecular ultravioleta-visible (UV-Vis).	79
Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN).	80
Anàlisi textural.	81
Termogavimetria (TG).	83
Anàlisi química.	83
3.4- Reacció de Mukaiyama i de tipus Mukaiyama.	85

3.5- Anàlisi i identificació de productes.	88
Dades espectroscòpiques de reactius i productes mitjançant la cromatografia de gasos (GC).	88
Dades espectroscòpiques dels productes mitjançant l'espectrometria de masses moleculars (MS).	89
3.6- Càlculs generals.	90
4- RESULTATS I DISCUSSIÓ. ESTUDI DE L'ACTIVITAT CATALÍTICA.	96
4.1- Reacció de Mukaiyama amb silil enol èters.	98
Reacció tèrmica.	98
Reacció catalitzada per tamisos moleculars purament síliceos.	101
4.1.1- Reacció catalitzada per tamisos moleculars microporosos zeolítics que contenen àcids de Lewis.	103
Intercanvis amb lantà.	106
Accessibilitat dels centres d'alumini en diferents zeolites amb alumini.	109
Accessibilitat dels centres d'alumini en la zeolita Beta.	111
Activitat catalítica dels àcids de Brønsted.	115
Influència de l'aigua en l'activitat catalítica i en la selectivitat.	117
Activitat catalítica de la zeolita Beta comercial amb alumini davant altres substrats.	119
Reciclatge de les zeolites Beta comercial i Al-MCM-22.	120

4.1.2- Reacció catalitzada per tamisos moleculars mesoporosos del tipus MCM-41 que contenen àcids de Lewis.	122
Activitat catalítica dels centres d'alumini en el material Al-MCM-41.	127
Influència del dissolvent en la Al-MCM-41.	131
Activitat catalítica de la Al-MCM-41 amb altres substrats.	133
Reciclatge del catalitzador Al-MCM-41.	136
4.1.3- Reacció catalitzada per tamisos moleculars zeolítics deslaminats.	137
Zeolites deslaminades amb alumini envers zeolita Beta amb alumini.....	138
Zeolites deslaminades amb alumini envers MCM-41 amb alumini.	139
Activitat catalítica de les zeolites deslaminades amb altres substrats.	141
Reciclatge dels catalitzadors.	142
4.2- Reacció de tipus Mukaiyama amb sililacetals de cetena.	144
Reacció induïda tèrmicament.	145
Activitat catalítica dels tamisos moleculars purament silíceos.	147
4.2.1- Activitat catalítica dels tamisos moleculars zeolítics amb centres àcids de Lewis diferents a l'alumini.	149
Accessibilitat dels centres de titani en diferents tipus de tamisos moleculars.	152
Accessibilitat i activitat catalítica dels centres d'alumini en zeolites.	155
Activitat catalítica dels àcids de Brønsted.	157

4.2.2- Reacció catalitzada per tamisos moleculars mesoporosos del tipus MCM-41 que contenen àcids de Lewis.	158
Accessibilitat dels centres de titani en la MCM-41.	159
Influència de la concentració dels centres de titani en la reactivitat.	162
Efecte de l'activació del catalitzador i dels tractaments post-síntesi.	165
Efecte del dissolvent.	168
Activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41.	175
4.2.3- Aluminosilicats zeolítics deslaminats.	177
Zeolies deslaminades amb àcids de Lewis dfeents a l'alumini.	177
Zeolites deslaminades que contenen alumini.	178
5- CONCLUSIONS.	180
6- ANEXES.	183
7- BIBLIOGRAFIA PER ORDRE ALFABÈTIC.	270

1- INTRODUCCIÓ.

1.1- La catàlisi en la indústria química.

La catàlisi pot ser entesa com un procés on una espècie química en petites quantitats accelera la velocitat de reacció entre altres espècies químiques sense ser consumida en el procés. A aquesta espècie química que altera la velocitat de reacció sense ser consumida se l'anomena catalitzador. Segons J. Berzelius¹ els catalitzadors eren substàncies capaces, per la seua mera presència, de despertar afinitats que estaven dormides. W. Ostwald² va definir els catalitzadors com substàncies que alteraven la velocitat d'una reacció química sense aparèixer en el producte final de la mateixa. Més recentment s'han definit com a substàncies que augmenten la possibilitat d'apropament a un estat químicament i termodinàmic més estable (P. G. Ashmore), per tant la catàlisi és un procés que proporciona una ruta alternativa i molt més ràpida a l'estat de transició per a que es produïska la reacció³.

A hores d'ara, la necessitat d'innovació tecnològica per tal de rendibilitzar al màxim els processos químics i disminuir els riscos medi ambientals ha fet que la catàlisi esdevinga una peça clau dins de la indústria química i de la química fina. La substitució dels processos estequiomètrics per d'altres catalítics que optimitzen al màxim el consum d'energia i de matèries primes, i que disminuïsqen la generació de subproductes, és totalment necessari. Concretament, la substitució dels catalitzadors àcids líquids emprats tradicionalment (HCl, HF, H₂SO₄, H₃PO₄, etc) en aquests processos per d'altres sòlids amb les conseqüents avantatges respecte a la recuperació, reutilització i disminució dels riscos associats al seu ús, pareix una opció raonable⁴.

Però al contrari del que es pot pensar, en la indústria, la disminució de residus és a hores d'ara una assignatura pendent a causa de que encara continuen emprant-se molts procesos amb catalitzadors homogenis i en quantitats estequiomètriques. És ben conegut que el factor E (*taula 1.1.1*), definit com el volum de residus generats a partir d'1 Kg de

¹ Berzelius, J.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1836**, 61, 146.

² Ostwald, W., *Physik. Z.*, **1902**, 3, 313.

³ Hinshelwood, C.N., "*The structure of Physical Chemistry*" Oxford Univ. Press, New York, **1951**, 369.

⁴ Clark, J. H., Wilson, K., *Pure and Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1313.

producte format, és molt alt en els sectors de la indústria de química fina i farmacèutica on predominen els processos en “*batch*”, no catalítics i generalment estequiomètrics⁵.

Taula 1.1.1: Representació del volum de producció i del factor E per a diversos sectors industrials de la química.

Indústria	Volum de producció (Ton)	Factor E (Kg Subproductes/Kg Productes)
Refineria	10^6 - 10^8	0,1
Productes a gran escala	10^4 - 10^6	1-5
Química Fina	10^2 - 10^4	5-50
Farmacèutica	10 - 10^3	25-100

Catàlisi i química verda.

A causa de les regulacions medi ambientals, cada vegada més exigents (protocol de Kioto), i a la demanda social, cada volta més concienciada amb el respecte a la natura i al medi ambient, la indústria química ha mostrat gran interès per substituir els catalitzadors àcids o bàsics homogenis⁶ (altament contaminants, amb problemes associats de corrosió, separació i neutralització, així com de recuperació i reciclatge) per altres heterogenis⁷.

Els catalitzadors àcids sòlids basats en tamisos moleculars són els més emprats actualment en la indústria petroquímica. Els tamisos moleculars presenten nombroses avantatges front els catalitzadors homogenis:

1. Són fàcilment recuperables per una simple filtració.
2. Tenen gran àrea superficial, el que permet tenir un gran nombre de centres actius que minimitza el consum de catalitzador.
3. L'aïllament dels centres actius i la selectivitat de forma permet una disminució dels productes secundaris.

⁵ Sheldon, R. A., Dakka, J., *Catal. Today*, **1994**, *19*, 215.

⁶ Bosnich, B., Whelan, J., Odenkirk, W., Hollis, T. K., *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 5415.

⁷ Corma, A., Garcia, H., *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 4307.

4. Es poden modificar un gran nombre de factors que influeixen en l'activitat catalítica podent fer-se, doncs, catalitzadors a la carta.
5. Es poden introduir diferents metalls de diverses formes i són més estables en l'eliminació del metall ("leaching") gràcies a la menor accessibilitat als enllaços metall-oxigen que uneixen el metall a la superfície.
6. Els efectes del dissolvent són molt més pronunciats ja que es pot considerar el tamís molecular com un segon dissolvent que extrau el substrat del dissolvent majoritari.

La pressió social respecte al tema medi ambiental ha fet que traure productes al mercat respectuosos amb la natura siga un factor de demanda important, fent així que les empreses estiguen realment interessades en implementar processos químics més respectuosos i menys contaminants per a la natura, obrint moltes expectatives en la indústria cap a la química verda⁷.

Els 12 principis fonamentals sobre els quals s'assenta aquesta nova forma de veure la química⁸ els tenim reflectits en l'*esquema 1.1.1*.

Dins d'aquestos principis són de destacar els que fan referència a l'ús de dissolvents ja que en química fina molts d'ells, a causa de la seua toxicitat i perillositat a l'hora de manipular-los, fa que no siguen recomanables. És evident que seria fantàstic poder emprar aigua com a dissolvent però la gran majoria de catalitzadors eficaços per a estos processos perden gran part de la sua activitat en aigua. No obstant, en els últims anys s'està realitzant un gran esforç per dissenyar nous processos factibles en medi aquós a l'igual que nous catalitzadors actius en aquest medi^{9,10,11,12}. Més interessant encara resultaria la possibilitat de dissenyar nous processos i catalitzadors que no necessiten emprar cap dissolvent, la qual cosa augmentaria la viabilitat medi ambiental i econòmica dels processos químics.

⁸ Anastas, P. T., Warner, J. C., "*Green chemistry: Theory and Practice*", Oxford Univ Press: New York, **1998**, 30.

⁹ Lindstroem, U. M., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 2751.

¹⁰ Okuhara, T., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3641.

¹¹ Kobayashi, S., Manabe, K., Mori, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2815.

¹² Gin, D.L., Zhou, W.J., Gu, W., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 1949.

1. **Prevenció.** És millor previndre la formació de deixalles que tractar-les o netejar-les després de formades.
2. **Economia atòmica.** Els mètodes sintètics deuen ser dissenyats per maximitzar la incorporació de tots els materials emprats en el procés al producte final.
3. **Síntesis química menys perillosa.** Les metodologies sintètiques deuen ser dissenyades per emprar i generar substàncies no tòxiques o molt poc tòxiques per a la salut humana i per al medi ambient.
4. **Disseny de productes químics més segurs.** Els productes químics deuen ser dissenyats per complir eficaçment la seua funció reduint la toxicitat.
5. **Cal evitar dissolvents i auxiliars.** L'ús de substàncies auxiliars (dissolvent, agents separadors,..) s'ha de minimitzar i han de ser innòcues.
6. **Disseny per eficiència energètica.** Els requeriments energètics es deuen minimitzar i tenir en compte el seu impacte ambiental així com la viabilitat econòmica. Si es possible els mètodes sintètics deuen emprar temperatura i pressió ambiental.
7. **Ús de matèries primeres renovables.** Es deuen emprar matèries primeres renovables.
8. **Cal reduir derivacions.** Les derivacions innecessàries (com protecció-desprotecció de grups funcionals, modificació temporal del procés químic o físic ..) deuen ser suprimides quan siga possible.
9. **Catàlisi.** Els reactius catalítics (el més selectiu possible) són millor que els reactius estequiomètrics.
10. **Disseny per a ser degradables.** Els productes químics deuen ser dissenyats de forma que siguen degradables i innocus per al medi ambient.
11. **Anàlisi en temps real per previndre contaminació.** Les metodologies analítiques deuen ser implementades amb controls a temps real per tal de monitoritzar el procés i prevenir la formació de substàncies perilloses.
12. **Química segura per previndre accidents.** Les substàncies emprades a un procés químic així com les que es poden formar en ell deuen estar escollides per a minimitzar possibles accidents, explosions, fuites, focs, etc.

Esquema 1.1.1: Els 12 principis de la Química verda.

Catàlisi en química fina: importància de la catàlisi heterogènia.

El concepte de química fina es sol referir a les síntesi de productes amb molècules complexes i polifuncionals que tenen un alt valor afegit en el mercat, es a dir, que són productes complicats de fer i per tant són molt cars. Solen ser productes amb una estabilitat tèrmica limitada, el que sol requerir per a la seua producció temperatures moderades. Els processos són generalment discontinus i multioperacionals i la transferència tecnològica sol ser senzilla i a curt termini. Una altra característica és que els processos deuen de ser molt selectius i versàtils. Dins d'aquesta gran família entrarien molts productes fitosanitaris, principis actius farmacèutics, additius alimentaris, productes de cosmètica, perfumeria i d'altres.

Les reaccions orgàniques més importants en química fina són les de formació d'enllaços C-C, i dins d'aquestes les addicions del tipus aldòlic i més recentment les de Mukaiyama tenen un paper molt destacat.

Al contrari del que es puga pensar, en la química fina continuen emprant-se molts processos estequiomètrics o amb catàlisi homogènia que fa que el volum de residus generats siga encara molt important, com es pot veure en la *taula 1.1.1*.

La manera de millorar la selectivitat dels processos emprats en química fina i per tant disminuir la formació de residus, és anar a processos catalítics heterogenis. Dins d'aquestos catalitzadors, els sòlids àcids de Lewis tenen una especial importància en quant a la seua aplicació.

1.2- Àcids. Àcids de Lewis.

El concepte d'àcid és un dels més antics a la química i ha variat molt al llarg del temps. Lavoisier¹³ al 1777 definia els àcids i les bases en funció de la composició química, pensava que el principi acidificant era l'oxigen, teoria que va ser desmantellada per Davy¹⁴ (1810) quan va demostrar que l'àcid clorhídric no contenia oxigen. Poc després Gay-Lussac^{15,16} (1814) va introduir la definició d'hidroàcids on descrivia un àcid com un compost amb hidrogen el qual podia ser substituït per metalls. Al 1877 Arrhenius-Ostwald¹⁷, donaven un punt de vista iònic dels àcids i les bases, basant la seua teoria en el concepte d'ionització en dissolució aquosa. Definia un àcid com qualsevol compost que continguera hidrogen i que donara protons en dissolució aquosa i una base com qualsevol compost que continguera grups hidroxils i que en dissolució aquosa donara (OH)⁻.

E.C. Franklin¹⁸ (1905) va estendre la teoria d'Arrhenius no només a dissolucions aquoses sinó a qualsevol tipus de dissolució. Brønsted i Lowry^{19,20} (1923) proposaren de forma independent però al mateix temps que un àcid era una espècie donadora de protons mentre que una base actuava com a acceptora de protons, sent més àcid a major capacitat donadora i més bàsic a major capacitat acceptora. Usanovich²¹ (1939) definia un àcid com una substància capaç de reaccionar amb una base per obtindre una sal, generant cations o combinant-se amb anions o electrons.

Lewis (1923)^{22,23,24} va definir un àcid com una substància que podia acomodar a la seua capa de valència un parell o més d'electrons solitaris d'altra molècula per completar un grup estable d'un dels seus propis àtoms, o siga un acceptor d'electrons, mentre que una base la definia com una substància capaç de donar un parell d'electrons solitaris d'ella cap a un altre grup d'una altra per tal de completar un grup estable. Apareixen els conceptes

¹³ Riedman, S.R., "Antoine Lavoisier: scientist and citizen", Abelard-Schuman, 1957.

¹⁴ Le Grand, H.E., *Ann. Sci.*, **1974**, 31, 213.

¹⁵ Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)*, **1814**, 91, 5.

¹⁶ Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)*, **1815**, 95, 136.

¹⁷ Arrhenius, S.Z., *Physik. Chem.*, **1887**, 1, 631.

¹⁸ Franklin, E.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, 274.

¹⁹ Brønsted, J.N., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1923**, 42, 718.

²⁰ Lowry, T., *Chem. Ind. (London)*, **1923**, 42, 1048.

²¹ Usanovich, M., *Zh. Obsch. Khim.* **1939**, 9, 182.

²² Lewis, G.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 762.

²³ Lewis, G.N., "Valence and structure of atoms and molecules", New York: The Catalog Company, **1923**.

²⁴ Lewis, G.N., *J. Franklin Inst.*, **1938**, 226, 293.

d'electròfil com una molècula acceptora d'electrons per tal de formar un enllaç covalent i nucleòfil com una molècula que cedeix un parell d'electrons a una altra carregada positivament o amb un orbital buit per tal de formar un enllaç covalent. Cal recordar que acidesa i basicitat són conceptes termodinàmics, un àcid és més àcid quant major és la seua constant d'equilibri de dissociació de l'àcid, mentre que electrofilia i nucleofilia ho són cinètics, es a dir, que un nucleòfil és més nucleòfil quant major és la seua constant de velocitat a l'atacar un centre positiu.

Al 1927 Gillespie^{25,26} introdueix el concepte de superàcid per a àcids Brønsted més forts que el sulfúric al 100%. Al 1969 Pearson^{27,28,29,30,31} introdueix el concepte de duresa i blanura per als àcids i les bases. Els àcids durs prefereixen les bases dures i viceversa (igual agrada igual) sent els aductes base dur- base blana no estables. Les bases blanques seran (àtoms donadors blans) altament polaritzables, poc electronegatius, fàcilment oxidables i tenen orbitals buits de baixa energia; les bases dures seran (àtoms donadors durs) poc polaritzables, molt electronegatius, difícils de reduir i amb orbitals buits d'alta energia^{32,33}. En la *figura 1.2.1* tenim una classificació possible de duresa i blanura en funció de si són àcids o bases de Lewis, neutres o iònics.

Dins del concepte d'acidesa de Lewis, recordem que es definien com molècules acceptores d'electrons, tindran propietats d'aquest tipus els cations metàl·lics i compostos covalents de metalls amb orbitals buits; monocations alcalins, cations divalents i gran part dels cations de metalls de transició que puguen també acceptar electrons.

Els més importants són: Al(III), Sb, S, B(III), Ce, Co(II), Cu(II), Sn(IV,II), F, Ge, Fe(II), La(III), Li(I), Mg(II), Mo, Ni, Pd, Pt, Ti(IV), V, Zn(II), Zr(IV), i els més comuns emprats en la indústria són el BF₃.OEt₂, AlCl₃, SnCl₄, TiCl₄ i Sn(OTf)₂.

²⁵ Gillespie, R.J., Peel, T.E., *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1972**, 9, 1.

²⁶ Gillespie, R.J., Peel, T.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5173.

²⁷ Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.

²⁸ Pearson, R. G., *Chem. Br.*, **1967**, 3, 103.

²⁹ Pearson, R. G., *J. Chem.*, **1968**, 45, 643.

³⁰ Pearson, R. G., *J. Chem. Educ.*, **1987**, 64, 561.

³¹ Pearson, R. G., *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 403.

³² Pearson, R.G., "Hard and soft acids and basis", *Strondburg, P.A.:Hutchinson and R.*, **1973**.

³³ Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 6801;

	Àcids de Lewis		Bases de Lewis	
	Catiónics	Neutres	Neutres	Aniònics
Durs	H ⁺ Li ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ Al ³⁺ , Sc ³⁺ Zn ²⁺ , Cu ²⁺	BF ₃ , AlCl ₃ R ₃ B	H ₂ O Alcohols Cetones, èters Amines (alifàtiques)	F ⁻ , SO ₄ ²⁻ , OH ⁻ Cl ⁻ Br ⁻ N ₃ ⁻
Mitjans	Fe ³⁺ , Sn ²⁺ Pd ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ⁺ RS ⁺ , RSe ⁺	B(CH ₃) ₃ , SO ₂ I ₂ , Br ₂	Amines (aromàtiques) N ₂ R ₃ P	NO ₃ ⁻ CN ⁻ I ⁻
Blans	I ⁺		Sulfides (R ₂ S, RSH)	S ²⁻

Figura 1.2.1: Ordenament relatiu de duresa i blanura per a alguns àcids i bases de Lewis neutres i iònics.

Els àcids de Lewis presentaran gran afinitat pels heteroàtoms electrodonadors, especialment per l'oxigen, nitrogen i sofre presents en les molècules orgàniques, generant aductes de coordinació 1:1 on el substrat orgànic actua com a base de Lewis. El resultat d'aquesta coordinació és que l'àtom donador es torna més electronegatiu. Aquest augment de l'electronegativitat de l'àtom donador fa que el complex format, per exemple amb el grup carbonil, siga molt més reactiu a l'atac nucleofilic per part d'un nucleòfil. Els grups hidroxils coordinats a un àcid de Lewis són àcids més forts que l'hidroxil sense coordinar, igualment que els grups èter o sulfit coordinats a un àcid de Lewis són millors grups eixints.

En reaccions amb àcids de Lewis els efectes del dissolvent són molt pronunciats ja que els que tenen àtoms potencialment electrodonadors poden competir amb el substrat front al catalitzador actuant també com a una base de Lewis. Hi ha diferències importants entre els dissolvents pròtics, dissolvents que contenen protons relativament mòbils com els que estan enllaçats a oxigen, nitrogen o sofre, i els apròtics, on tot l'hidrogen està enllaçat a carboni. De la mateixa manera no afecten igual a la reacció els dissolvents polars, aquells que tenen una constant dielèctrica alta, que els apolars. En termes d'estructura, la constant dielèctrica és una funció del dipol permanent de la molècula i la seua polaritzabilitat, es a dir, la seua facilitat per distorsionar la densitat electrònica de la molècula. Les constants

dielèctriques augmenten al augmentar el moment dipolar i la polaritzabilitat, i són un bon indicador de la capacitat del dissolvent per a acomodar separació de càrrega.

La forma en que actuen els àcids de Lewis en els processos químics es pot resumir en tres etapes, com podem veure en la *figura 1.2.2*. En una primera etapa la coordinació de l'àcid Lewis amb el reactiu, indueix la polarització de la molècula reactiva gràcies a la pèrdua de densitat electrònica d'aquesta envers el catalitzador, que activa d'aquesta forma el reactiu, permetent la reacció química en una segona etapa. Finalment l'aducte àcid Lewis-producte es dissocia alliberant el producte i regenerant el centre àcid per a un altre cicle catalític. L'eficàcia de tot el procés dependrà doncs de les constants de velocitat de cada etapa (K_a , K_r i K_d), sent K_a la constant d'associació àcid Lewis-substrat, K_r la constant de velocitat de la reacció química i K_d la constant de dissociació àcid Lewis-producte.

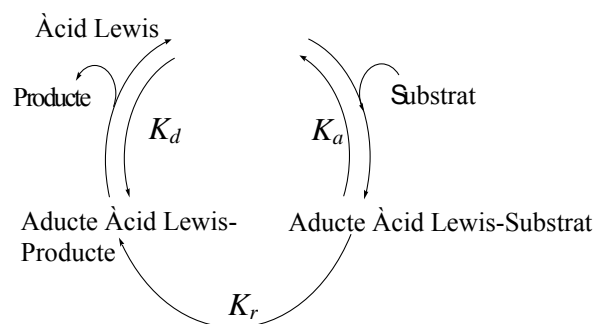


Figura 1.2.2: Representació d'un procés catalític mitjançant àcids de Lewis on podem observar les diferents etapes de les que consta.

També cal tindre en compte, que quan l'àcid de Lewis està incorporat en les parets i pors d'un tamís molecular, el procés d'adsorció dels reactius i desorció dels productes jugaran un paper important en el resultat final del procés. Per tant, a les 3 constants anterior caldria afegir la K_{ad} , constant d'adsorció del reactiu o substrat, i K_{des} , que seria la constant de desorció del producte.

Per fer-nos una idea de la importància dels àcids de Lewis en la química^{34,35,36,37,38} cal citar algunes de les reaccions orgàniques més importants on actuen com a catalitzadors, com ara alquilacions i acil·lacions de Friedel-Crafts³⁹, Diels-Alder^{40,41}, diversos tipus de condensacions aldòliques^{42,43,44}, esterificacions⁴⁵, amidacions^{46,47,48}, addicions de Michael^{49,50}, reordenament de Claisen^{51,52,53,54}, Mannich^{9,55,56} i oxidacions de Baeyer-Villiger^{57,58} entre d'altres.

³⁴ Corma, A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 559.

³⁵ Corma, A., Garcia, H., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3837.

³⁶ Mikami, K., Shimizu, M., *Chem Rev.*, **1992**, 92, 1021.

³⁷ Mukaiyama, T., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8609.

³⁸ Mukaiyama, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5590.

³⁹ Pivsa-Art, S., Okuro, K., Miura, M., Murata, S., Nomura, M., *J. Chem. Perkin Trans.*, **1994**, 1, 1703.

⁴⁰ Liu, H. J., Freng, W. M., Kim, J. B., Browne, E. N. C., *Can. J. Chem.*, **1994**, 72, 2163.

⁴¹ Pindur, U., Lutz, G., Otto, C., *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 741.

⁴² Evans, D. A., Nelson, J. V., Taber, T. R., "Stereoselective Aldol Condensations", *Topics in Stereochemistry, New York*, **1982**, 13, 2.

⁴³ Mukaiyama, T., "The Directed Aldol Reaction", *Org. React.*, New York, **1982**, 28, 203.

⁴⁴ Kobayashi, S., Uchiri, H., Shiina, I., Mukaiyama, T., *Tetrahedron*, **1993**, 49, 1761.

⁴⁵ Miyashita, M., Shiina, I., Miyoshi, S., Mukaiyama, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 1516.

⁴⁶ Koltunov, K. Y., Walspurger, S., Sommer, J., *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 19, 4039.

⁴⁷ Godet, T., Bonvin, Yannick; Vincent, G., Merle, D., Thozet, A., Ciufolini, M. A., *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3281.

⁴⁸ Hiroi, K., Kaneko, M., Ishii, M., Kato, F., *Tetrahedron: Asym.*, **2003**, 14, 2875.

⁴⁹ Sato, T., Wakahara, Y., Otera, J., Nozaki, H., *Tetrahedron*, **1991**, 47, 9773.

⁵⁰ Brindaban, C. R., Manika, S., Sanjay, B., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 1989.

⁵¹ Nasveschuk, C. G., Rovis, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 3264.

⁵² Stevens, B. D., Nelson, S. G., *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4375.

⁵³ Ikemoto, T., Ito, T., Nishiguchi, A., Tomimatsu, K., *Tetrahedron* **2004**, 60, 10851.

⁵⁴ Barriault, L., Ang, P. J. A., Lavigne, R. M. A., *Org. Lett.*, **2004**, 6, 1317.

⁵⁵ Ma, J.A., Cahard, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4566.

⁵⁶ Kobayashi, S., *Pure and Appl. Chem.*, **1998**, 70, 1019.

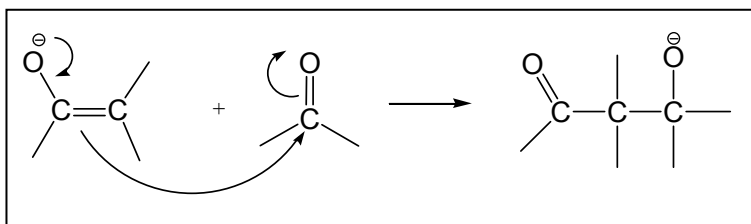
⁵⁷ Corma, A.; Iborra, S.; Mifsud, M.; Renz, M., *Arkivoc*, **2005**, 9, 124.

⁵⁸ Corma, A.; Fornés, V.; Iborra, S.; Mifsud, M.; Renz, M., *J. Catal.*, **2004**, 221, 67.

1.3- Reacció de Mukaiyama.

Antecedents.

Al 1864 Charles Adolphe Wurtz (Alemanya) i Aleksandr Borodin (Rússia)⁵⁹ van descobrir de forma simultània però independentment la reacció d'addició d'enolats amb compostos carbonílics, coneguda com la reacció de condensació aldòlica, convertint-se des d'aleshores en una eina fonamental en síntesi orgànica^{60,61,62}. Aquesta consisteix en la reacció d'aldehids o cetones que implica l'atac nucleofílic d'un ió enolat sobre el carboni carbonílic per produir un compost hidroxicarbonílic que per posterior eliminació d'aigua dona lloc a aldehids o cetones α,β -insaturats.



Esquema 1.3.1: Reacció d'addició aldòlica d'un ió enolat amb compostos carbonílics.

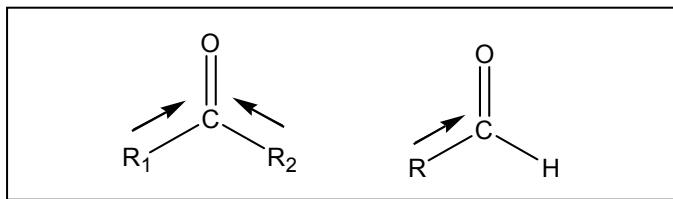
Enolats d'aldehids, cetones i esters i els carbanions de nitrils i nitrocompostos, així com carbanions estabilitzats de fòsfor i sofre, seran susceptibles de produir aquesta reacció. Cal dir que en el cas dels aldehids la reacció global no és molt exotèrmica i per tant és prou reversible, mentre que per a les cetones com que l'enllaç carbonílic és lleugerament més fort (unes 3 Kcal/mol) que en els aldehids, l'addició aldòlica de cetones és endotèrmica, a més, el carbonil de les cetones per efecte inductiu dels grups substituents, com es pot veure en l'*esquema 1.3.2*, és menys electròfil que el dels aldehids, fets que explicarien la menor reactivitat de les cetones front els aldehids.

⁵⁹ Wurtz, C. A., "Elements of modern chemistry." Fifth American edition. Revisat per Greene, Wm., Keller, H. F., **1895**, 778.

⁶⁰ Mahrwald, R., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1095.

⁶¹ Palomo, C., Oiarbide, M., Garcia, J. M., *Chem. A. Eur. Jour.*, **2002**, 8, 36.

⁶² Palomo, C., Oiarbide, M., Garcia, J. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 65.



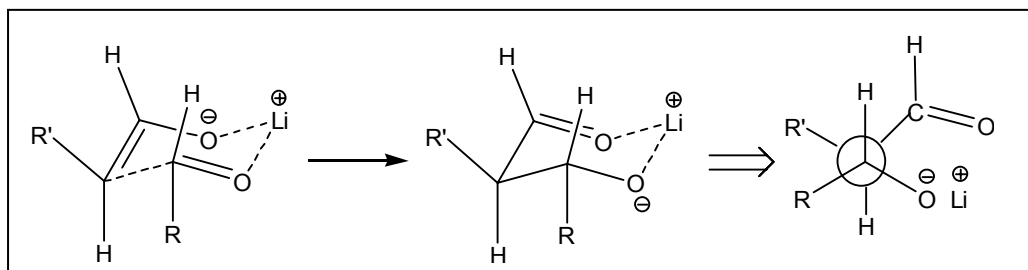
Esquema 1.3.2: Representació de l'efecte inductiu resultant dels moments dipolars sobre el carbonil de les cetones i dels aldehids.

Les condensacions aldòliques poden dur-se a terme mitjançant condicions de control cinètic o termodinàmic.

Per tal d'assolir control cinètic, l'enolat el qual actuarà com el nucleòfil, és generat estequiomètricament, normalment amb liti com contraió en un dissolvent apròtic. Amb aquestes condicions, els enolats són estables estructuralment i estereoquímica, i l'estructura del producte de reacció ve determinada principalment per dos factors: (1) l'estructura de l'enol inicial i (2) l'estereoselectivitat de l'addició al grup carbonil electrofílic. Amb aquestes condicions s'aconsegueix una major selectivitat i un major control dels productes de reacció.

La reacció també és possible en condicions de control termodinàmic. Açò pot vindre determinat per diversos factors. La condensació aldòlica es pot dur a terme per molts compostos emprant quantitats de base menors a les estequiomètriques. Amb aquestes condicions, la reacció aldòlica es torna reversible i les proporcions dels productes venen determinades per les estabilitats relatives dels productes possibles. Les condicions termodinàmiques també permeteixen l'equilibri entre tots els enolats del nucleòfil. Aquestes condicions inclouen temperatures més altes, la presència de dissolvents pròtics, i l'ús de cations que coordinen més feblement. Tot açò fa disminuir la selectivitat i tindre menys control dels productes de reacció.

El concepte mecanístic fonamental de les reaccions aldòliques sota condicions de control cinètic implica un estat de transició cíclic en el qual, el grup carbonil i l'oxigen de l'enolat estan coordinats ambdós amb el catió positiu que actua com a àcid de Lewis, veure l'*esquema 1.3.3*.



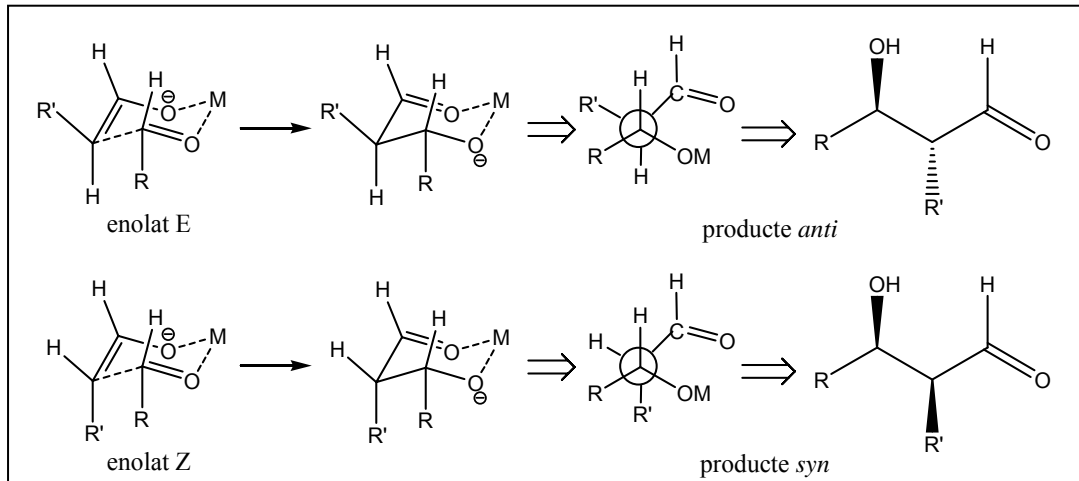
Esquema 1.3.3: Estat de transició de la reacció d'addició aldòlica sota condicions de control cinètic.

D'acord amb aquest concepte, la condensació aldòlica es produeix normalment a través d'un estat de transició amb conformació de cadira. La diferència d'estabilitat dels diversos estats de transició, i per tant de la distribució de productes, estan governades per les interaccions estèriques entre els substituents.

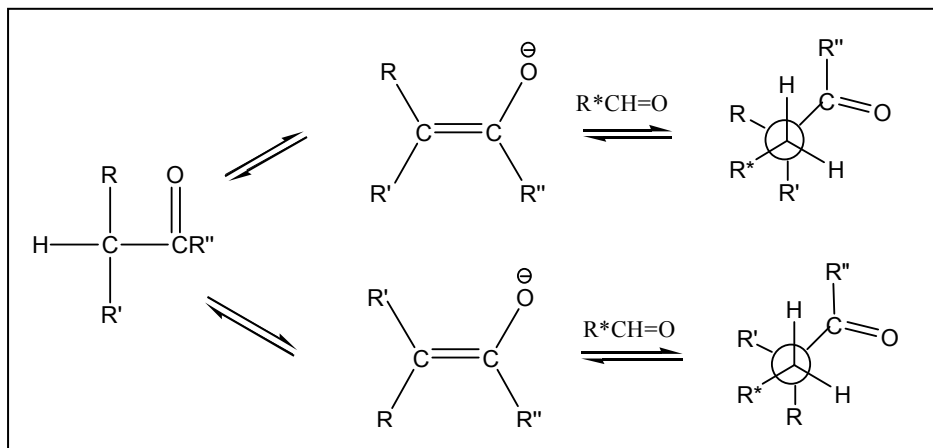
Una conseqüència d'aquest mecanisme és que la reacció és estereoespecífica respecte la configuració *E* o *Z* de l'enolat, com s'il·lustra a l'*esquema 1.3.4*. Amb l'enolat *E* s'obindrà el producte *anti* mentre que amb l'enolat *Z* s'obindrà el producte *syn*. Aquest concepte general està avalat per nombrosos exemples de reaccions dels enolats de cetona o ester^{63,43,42}.

Quan la reacció es realitza sota condicions de control termodinàmic, la selectivitat sol ser més baixa que amb condicions de control cinètic. Tots els enolats regioisomèrics i estereoisomèrics participaran com a nucleòfils, els aductes poden reconvertir-se en reactius, i només les diferències d'estabilitat dels productes *syn* i *anti* estereoisomèrics influenciaran la composició de productes (*esquema 1.3.5*).

⁶³ Heathcock, C.H., "Asymmetric syntheses" Vol. 3, J.D. Morrison(Ed.), Academic Press, New York, 1984, cap. 2.

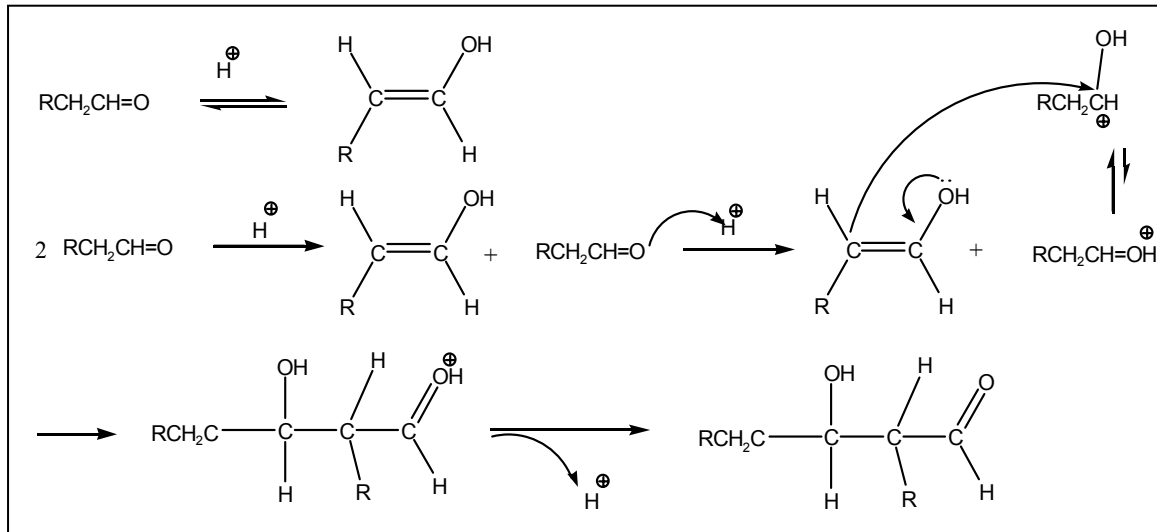


Esquema 1.3.4: Reacció aldòlica estereoespecífica amb obtenció del producte *anti* a partir de l'enolat E i del producte *syn* a partir de l'enolat Z.



Esquema 1.3.5: Reacció d'addició aldòlica sota condicions de control termodinàmic.

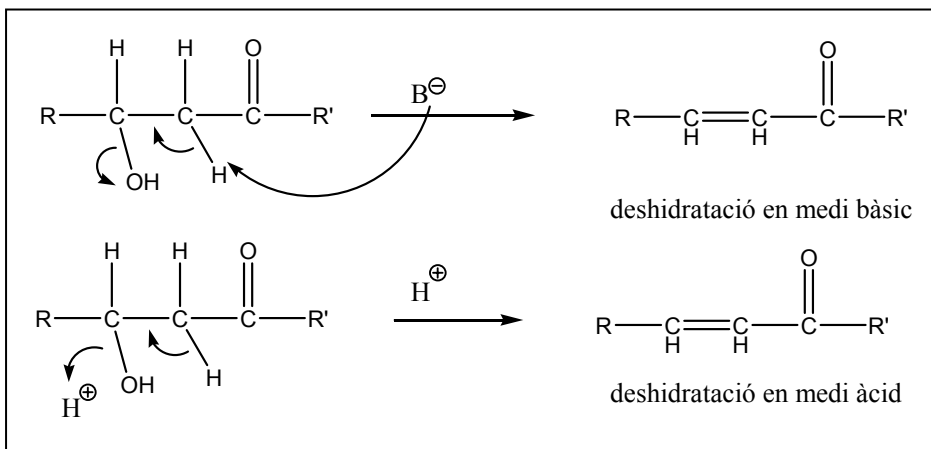
També és possible dur a terme la reacció aldòlica en condicions àcides, sent el nucleòfil reactiu l'enol. El mecanisme, il·lustrat a continuació, implica l'atac nucleofílic de l'enol al carbonil protonat tautomèric.



Esquema 1.3.6: Reacció d'addició aldòlica mitjançant medi àcid.

Es coneix ben poc de l'estereoquímica de la reacció sota condicions àcides però és sabut que quan són possibles enols regioisomèrics, les reaccions catalitzades per àcids tendeixen a produir-se a través de l'enol més substituït.

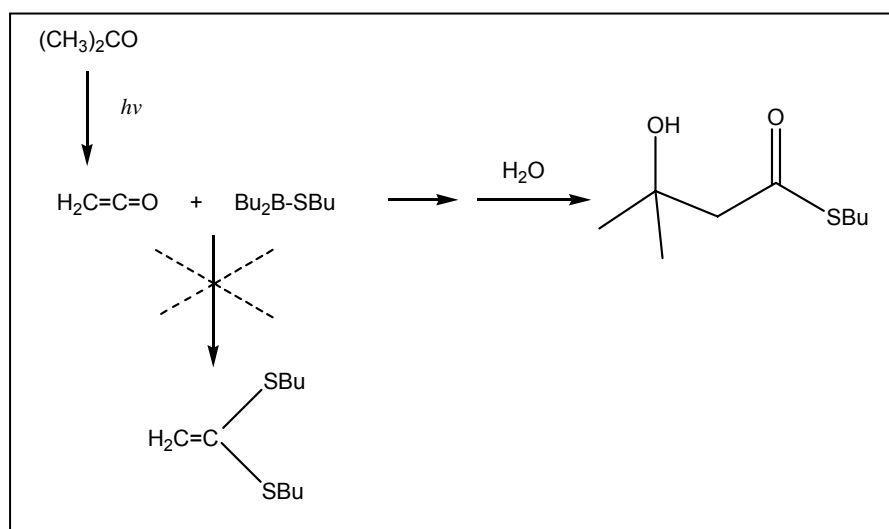
Tant amb les condicions bàsiques com amb les àcides es poden obtenir el producte de deshidratació (*esquema 1.3.7*). Però com que les reaccions de deshidratació requereixen energies d'activació més altes que en l'etapa d'addició, no es solen observar sota condicions estrictament cinètiques.



Esquema 1.3.7: Deshidratació del producte d'addició aldòlica catalitzada en medi bàsic i en medi àcid.

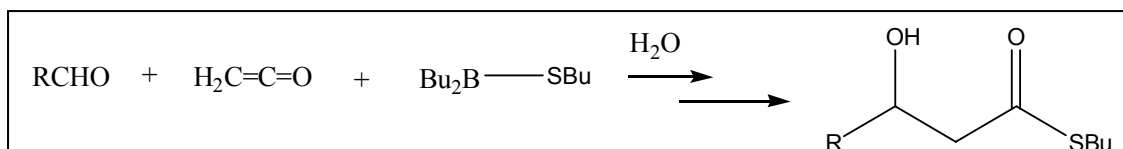
L'inconvenient més important de les reaccions aldòliques és l'aparició de dímers, polímers, productes d'autocondensació i productes carbonílics α,β -insaturats, fent pràcticament inviable les condensacions creuades o mixtes, en les que un dels reactius carbonílics és una cetona asimètrica.

Al començament dels anys 70 Teruaki Mukaiyama i col·laboradors estaven estudiant el desenvolupament de noves reaccions emprant les característiques dels alquiltioborans basades en el concepte "*d'elements en combinació*". En aquest concepte, dos tipus d'elements són emprats en tàndem per crear noves reactivitats que són diferents a aquelles que podem aconseguir emprant-los per separat. En la reacció de la cetona, generada per la degradació de l'acetona mitjançant irradiació, amb dos equivalents de butiltioborà era d'esperar que obtingueren el corresponent tioacetal de cetona però en comptes d'açò varen obtenir S-butil-3-hidroxi-3-metilbutanotiolat (*esquema 1.3.8*).



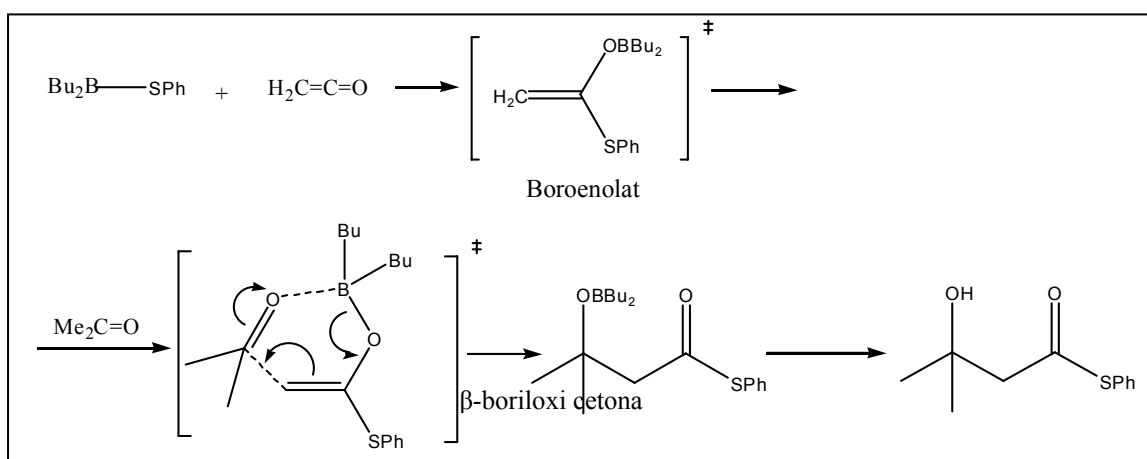
Esquema 1.3.8: Formació inesperada d'un β -hidroxi tioester a partir de la reacció d'una cetona amb un tioborà.

La participació de l'acetona en aquesta reacció era evident, ja que petites quantitats d'aquesta sense degradar havien sigut introduïdes al medi de reacció de forma accidental.



Esquema 1.3.9: Reacció d'addició de tioenolats de bor amb aldehids.

L'estudi del mecanisme d'aquesta nova reacció els feu pensar que la peça clau era l'enolat de bor que es generava a partir de la cetena i l'alquiltioborà^{64,65}.



Esquema 1.3.10: Reacció entre una cetena i un alquiltioborà per obtenir un tioenolat de bor i posterior reacció d'addició amb acetona.

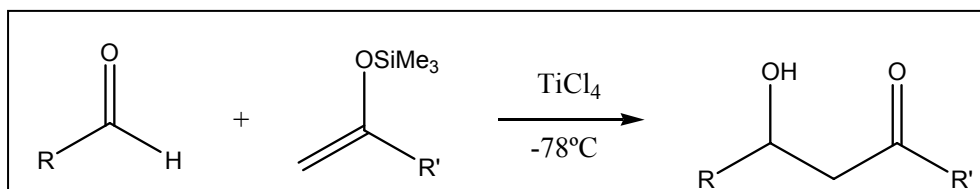
La força directora d'aquestes reaccions, tipus addicions aldòliques, mitjançant enolats de bor és la interconversió de la forma enòlica de les cetones (borenolats) en la seua forma ceto més estable (β -boriloxi cetones).

Això els va fer pensar que el TiCl_4 generaria de forma efectiva espècies electrofíliques gràcies a la seua forta interacció amb compostos carbonílics i que aquest complex generat reaccionaria fàcilment fins i tot amb carbonis nucleòfils relativament

⁶⁴ Mukaiyama, T., Inamata, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 3215.

⁶⁵ Iwasawa, N., Mukaiyama, T., *Chem. Lett.*, **1982**, 1441.

febles per formar un nou enllaç C-C. Després, per analogia amb els treballs realitzats amb enol boronats, varen emprar silil enol èters com a nucleòfils febles obtenint amb alts rendiments el producte d'addició desitjat^{66,67} (esquema 1.3.11).



Esquema 1.3.11: Reacció de Mukaiyama entre aldehyds i silil enol èters mitjançant 1 equivalent de TiCl₄ a baixes temperatures.

Aquest nou tipus d'addicions aldòliques rebrien el nom del seu descobridor (Reacció de Mukaiyama) i prompte es convertirien en una de les reaccions preferides pels orgànics en la síntesi de química fina⁶⁸.

Era conegut que enol èters reaccionaven amb acetals en presència d'un àcid de Lewis per obtindre productes de tipus aldòlic, en canvi, aquestes reaccions sempre venien acompanyades de productes secundaris no desitjats^{69,70}. Més encara, havia sigut molt difícil aconseguir de forma selectiva condensacions aldòliques creuades a causa de que les condensacions aldòliques convencionals són dutes a terme en condicions d'equilibri en les que s'empra un catalitzador àcid o bàsic en dissolvents pròtics⁷¹. Estudis detallats d'aquesta nova reacció tipus addició aldòlica amb enolats de silici van revelar nombrosos avantatges respecte als mètodes convencionals.

1) Amb aquesta reacció no només s'obtenen una gran varietat de productes aldòlics amb alts rendiments sinó que a més a més s'obtenen productes regioselectius quan s'utilitza un silil enol èter d'una cetona asimètrica.

⁶⁶ Mukaiyama, T., Inomata, K., Muraki, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 967.

⁶⁷ Mukaiyama, T., Banno, K., Narasaka, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7503.

⁶⁸ Carreira, E. M., *Comprehensive Asymm. Cat. I-III*, **1999**, 3, 997.

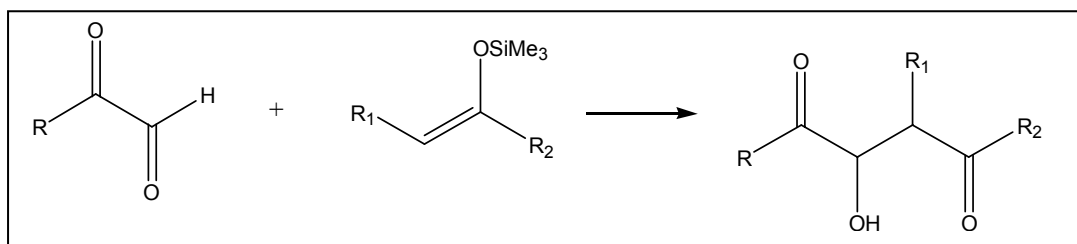
⁶⁹ Isler, O., Schudel, P., *Adv. Org. Chem.*, **1963**, 14, 115.

⁷⁰ Effenberger, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1969**, 8, 295.

⁷¹ Banno, K., Mukaiyama, T., *Chem. Lett.*, **1975**, 741.

2) S'observa selectivitat als grups funcionals, la reacció amb aldehids requeria baixes temperatures (-78°C) mentre que amb cetones requeria temperatures més elevades (0°C).

S'observa quimioselectivitat amb acceptors que contenen dos grups carbonílics diferents en la mateixa molècula (*esquema 1.3.12*).

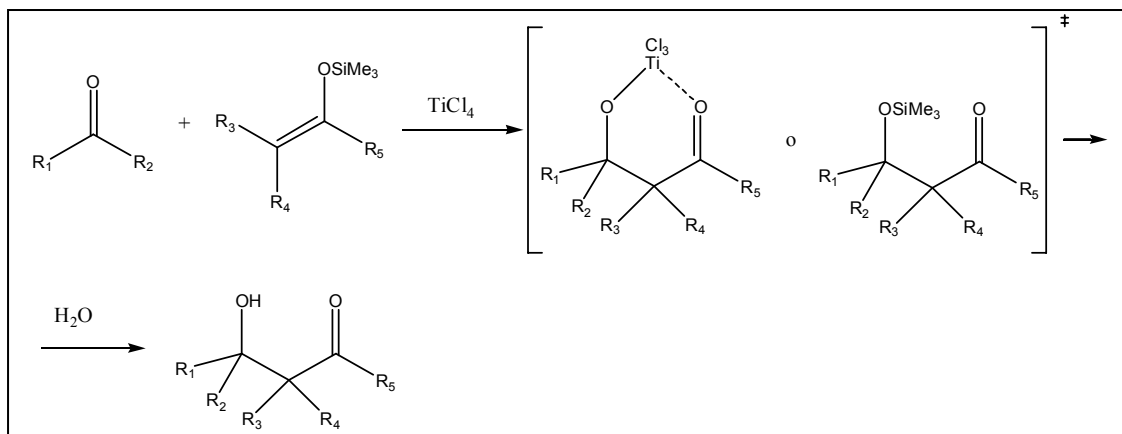


Esquema 1.3.12: Reacció d'addició aldòlica de silil enol èters amb compostos dicarbonílics amb quimioselectivitat al carboni més electropositiu.

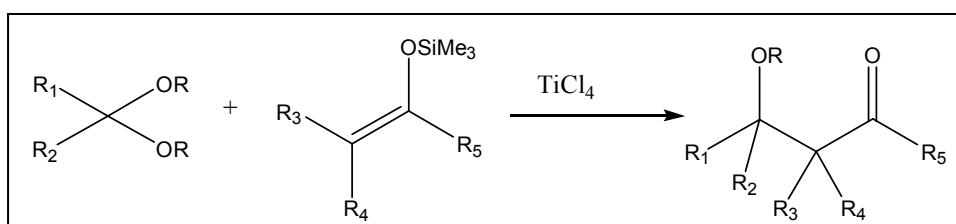
Es varen aconseguir reaccions d'addició aldòlica creuades entre dues cetones, amb productes aldòlics no favorables termodinàmicament, amb alts rendiments com a resultat de l'estabilització de l'adducte aldòlic mitjançant coordinació intramolecular amb un centre de titani o per la seua conversió en silil èters, tal i com es mostra en l'*esquema 1.3.13*.

Com a extensió d'aquest nou protocol per a la formació d'enllaços C-C, també varen provar la reacció entre silil enolats i acetals en presència de TiCl_4 per produir els corresponents productes β -alcoxi carbonílics⁷² (*esquema 1.3.14*).

⁷² Mukaiyama, T., Hayashi, M., *Chem. Lett.*, **1974**, 15.

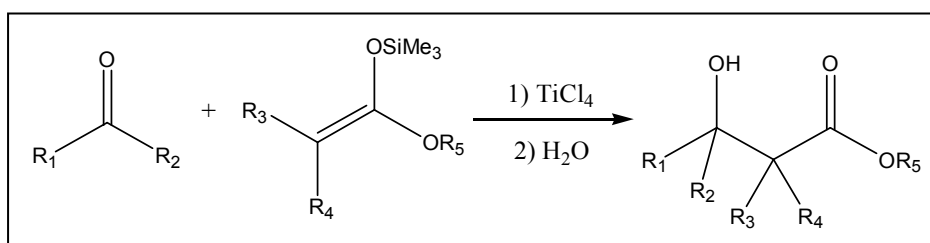


Esquema 1.3.13: Reacció de Mukaiyama amb formació del producte no favorable termodinàmicament gràcies a l'estabilització de l'intermedi de reacció mitjançant TiCl₄.



Esquema 1.3.14: Reacció de Mukaiyama entre silil enol èters i acetals mitjançant TiCl₄.

Els sililacetals de cetena derivats d'esters carboxílics són més nucleòfils que els silil enol èters, que són nucleòfils dèbils, i també reaccionen amb aldehids o cetones per obtenir els corresponents β-hidroxi èsters amb alts rendiments .



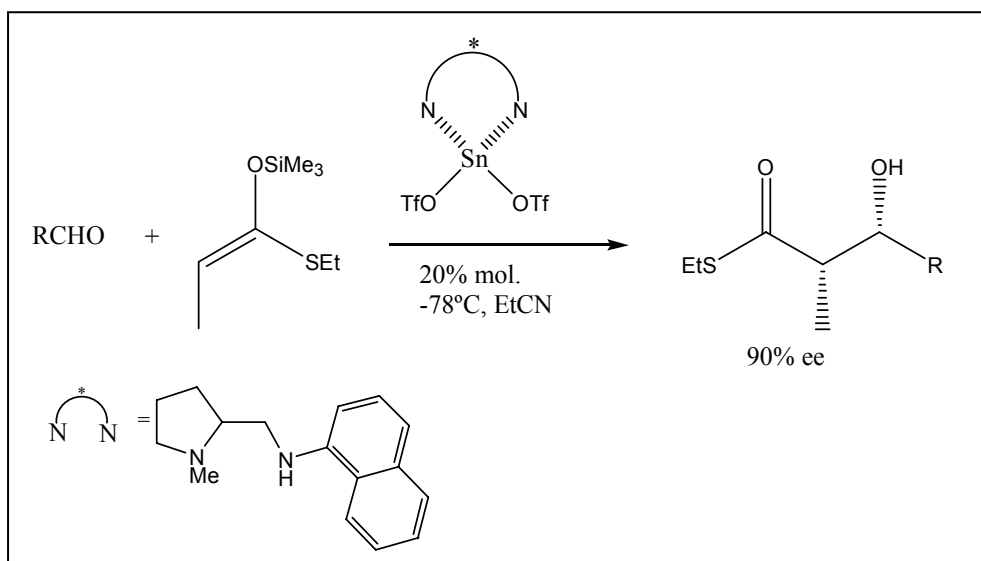
Esquema 1.3.15: Reacció de tipus Mukaiyama entre aldehids o cetones amb sililacetals de cetena mitjançant TiCl₄.

Encara que la reacció de Reformatsky és coneguda com un bon mètode sintètic per sintetitzar β -hidroxi èsters, la seua formació via reacció del tipus Mukaiyama és encara millor.

Des del descobriment de les reaccions d'addició aldòlica entre silil enol èters amb compostos carbonílics, aquestos s'han convertit en uns dels nucleòfils més populars en reaccions de síntesi orgànica destacant com exemples les reaccions de Michael^{73,74} o les de Mannich⁷⁵. Els silil enol èters són millors que altres enolats metàl·lics en termes de la seua síntesi, purificació i de la seua reactivitat única en condicions suaus.

Al 1982, Mukaiyama i col·laboradors també varen descriure la reacció de Mukaiyama mitjançant la utilització d'enolats d'Sn(II)⁶⁵.

Al 1992 Mukaiyama i Kobayashi⁷⁶ descriuen la primera reacció de Mukaiyama asimètrica i catalítica emprant un catalitzador quiral d'Sn(II) i en quantitats catalítiques (20 mol.%) però encara a temperatures baixes (*esquema 1.3.16*).



Esquema 1.3.16: Primera reacció de Mukaiyama asimètrica i catalítica descrita per Mukaiyama i Kobayashi emprant un catalitzador quiral d'estany.

⁷³ Danishefsky, S., Vaughan, K., Gadwood, R. C., Tsuzuki, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4262.

⁷⁴ Heathcock, C. H., Norman, M. H., Uehling, D. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2797.

⁷⁵ Ishitani, H., Ueno, M., Kobayashi, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 8180.

⁷⁶ Mukaiyama, T., Kobayashi, S., Shina, I., Uchiro, H., *Tetrahedron*, **1993**, 49, 1761.

A l'última dècada molts investigadors han continuat mostrant interès per aquest tipus de reacció i s'ha emprat gran nombre de catalitzadors diferents dels quals destacarem: $\text{Li}(\text{ClO})_4$ ⁷⁷, $\text{Ln}(\text{OTf})_3$ ^{78,79,80}, $\text{Pd}(\text{II})$ ⁸¹, resines intercanviades amb $\text{Ln}(\text{III})$ ^{82,83,84}, polímers suportant àcids de Lewis^{85,86,87,88}, complexos de $\text{Ag}(\text{I})$ ⁸⁹, àcids de Lewis amb surfactants^{90,91,92,93}, argiles⁹⁴, Nafion⁹⁵, CaCl_2 ⁹⁶, SnCl_4 ancorat a MCM-41⁹⁷, $\text{TiCl}_4\text{-Bu}_3\text{N}$ ⁹⁸, fluids supercrítics⁹⁹ i líquids iònics¹⁰⁰.

Va causar especial interès els treballs de catàlisi heterogènia publicats per Kumar i col·laboradors^{101,102} on emprava titanosilicats com la TS-1 o la Ti-Beta, així com els d'altres autors on s'empren àcids Lewis microencapsulats^{103,104}, polímers o complexos insolubles^{105,106,107} i el treball d'Iwamoto i col·laboradors¹⁰⁸ que empra MCM-41 (Si/Al=200) per a l'addició aldòlica selectiva d'acetals.

⁷⁷ Reetz, M. T., Fox, D. N. A., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 1119.

⁷⁸ Kobayashi, S., Hachiya, I., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 3590.

⁷⁹ Kobayashi, S., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 15.

⁸⁰ Sawamoto, M., Kamigaito, M., Satoh, K., *Macromolecules*, **2000**, 33, 4660.

⁸¹ Shibasaki, M., Ohrai, K., Sodeoka, M., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2648.

⁸² Shibasaki, M., Yamada, K., Yoshikawa, N., *Org. Synth.*, **2000**, 2, 911.

⁸³ Wang, P.J., Li, J., Chen, D., Yu, L., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3575.

⁸⁴ Kobayashi, S., Wakabayashi, T., Nagayama, S., Oyamada, H., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 4559.

⁸⁵ Kobayashi, S., Nagayama, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2985.

⁸⁶ Kobayashi, S., Nagayama, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 567.

⁸⁷ Itsuno, S., Komura, K., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 8237.

⁸⁸ Kobayashi, S., Manabe, K., Iimura, S., *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7673.

⁸⁹ Yamamoto, H., Asakawa, K., Nakashima, H., Matsumoto, Y., Yanagisawa, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9319.

⁹⁰ Kobayashi, S., Wakabayashi, T., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 5389.

⁹¹ Kobayashi, S., Manabe, K., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3773.

⁹² Kobayashi, S., Nagayama, S., Wakabayashi, T., Mori, Y., Manabe, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7202.

⁹³ Li, C-J., Wang, D., Bu, Y-P., Chen, Y-J., Tian, H-Y., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 1803.

⁹⁴ Loh, T-P., Li, X-R., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 10789.

⁹⁵ Vandkar, Y.D., Gopal Reddy, B., Kumareswaran, R., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 7493.

⁹⁶ Hosomi, A., Nakagawa, T., Miura, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 536.

⁹⁷ Landau, M. V., Herskowitz, M., Kaliya, M. L., Jyothi, T. M., *Chem. Commun.*, **2001**, 992.

⁹⁸ Tanabe, Y., Matsumoto, N., Higashi, T., Misaki, T., Itoh, T., Yamamoto, M., Mitarai, K., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 8269.

⁹⁹ Prajapati, D., Gohain, M., *Tetrahedron*, **2004**, 60, 815.

¹⁰⁰ Loh, T-P., Ji, S-J., Chen, S-L., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 375.

¹⁰¹ Kumar, R., Paul, V., Srinivasan, K.V., Raju, S., Sasidaran, M., *Chem. Commun.*, **1996**, 2, 129.

¹⁰² Kumar, R., Sasidharan, M., *J. Catal.*, **2003**, 220, 326.

¹⁰³ Schuchardt, U., Sheldon, R. A., Vargas, R. M., Sercheli, R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 148, 173.

¹⁰⁴ Sreedhar, B., Sateesh, M., Sridhar, C., Choudary, B. M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 212, 237.

¹⁰⁵ Salvadori, P., Pini, D., Mandoli, A., Orlandi, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2519.

¹⁰⁶ Lemaire, M., Rechavi, D., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3467.

¹⁰⁷ Reetz, M. T., Giebel, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2498.

¹⁰⁸ Iwamoto, M., Ishitani, M., *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 44, 299.

Finalment, cal comentar que s'han fet molts experiments d'addicions estereoselectives emprant aldehids quirals per a la síntesi total de productes naturals complexos estereoquímicament^{109,110,111}.

Mecanisme de reacció.

La reacció de Mukaiyama consisteix en l'addició d'un aldehid o cetona amb un silil enol èter¹¹² en presència d'un àcid de Lewis el qual actua activant el grup carbonil. L'àtom metàl·lic de l'àcid de Lewis rep densitat electrònica de l'oxigen del carbonil augmentant la distància d'enllaç entre l'oxigen i el carboni fent aquest últim més electropositiu, el que facilita l'atac del parell d'electrons π del doble enllaç del silil enol èter al carboni del grup carbonil de l'aldehid o la cetona, per a formar un nou enllaç C-C en la corresponent β -trimetilsililoxi cetona o β -hidroxicetona¹¹³. És una addició clarament diferent a l'aldòlica convencional que es du a terme en condicions d'equilibri amb catalitzadors tant àcids com bàsics, en dissolvents pròtics⁷¹.

El mecanisme de la reacció entre un silil enol èter i un aldehid en presència d'un àcid de Lewis, es representa en l'*esquema 1.3.17*. Es pot veure com quan l'oxigen del carbonil es coordina al metall de l'àcid de Lewis compartint amb ell part de la seua densitat electrònica, el parell d'electrons π del silil enol èter ataquen el carboni més electropositiu de l'aldehid (el carboni del grup carbonil). El parell d'electrons π de l'enllaç carbonílic pot ser estabilitzat no només per l'àcid de Lewis sinó també per el silici del trimetilsilil, afavorint la migració d'aquest una volta l'àcid de Lewis solta la molècula de substrat al enllaçar altra, per començar un nou cicle catalític. Diversos autors han publicat treballs on s'estudia el mecanisme de reacció i l'estat de transició de la reacció tenint en compte factors com el moment dipolar, efectes estèrics i estereoelectrònics^{114,115,116}.

¹⁰⁹ Kiyooka, S., Shahid, K.A., Goto, F., Okazaki, M., Shuto, Y., *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 7967.

¹¹⁰ Hassfeld, J., Kalesse, M., *Synlett.*, **2002**, 12, 2007.

¹¹¹ Evans, D. A., Gage, J. R., Leighton, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9334.

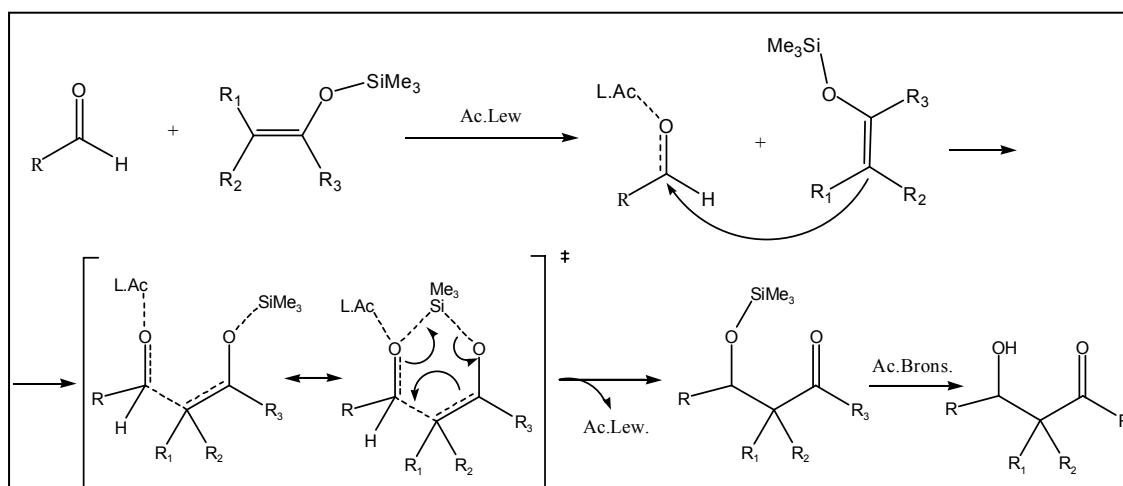
¹¹² Brownbridge, P., *Synthesis*, **1983**, 1, 85.

¹¹³ Gung, B. W., Zhu, Z., Fouch, R. A., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2860.

¹¹⁴ Evans, D. A., Dart, M. J., Duffy, J. L., Yang, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4322.

¹¹⁵ Otera, J., Fujita, Y., Sakuta, N., Fujita, M., Fukuzumi, S., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 2951.

¹¹⁶ Myers, A.G., Widdowson, K.L.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9672.

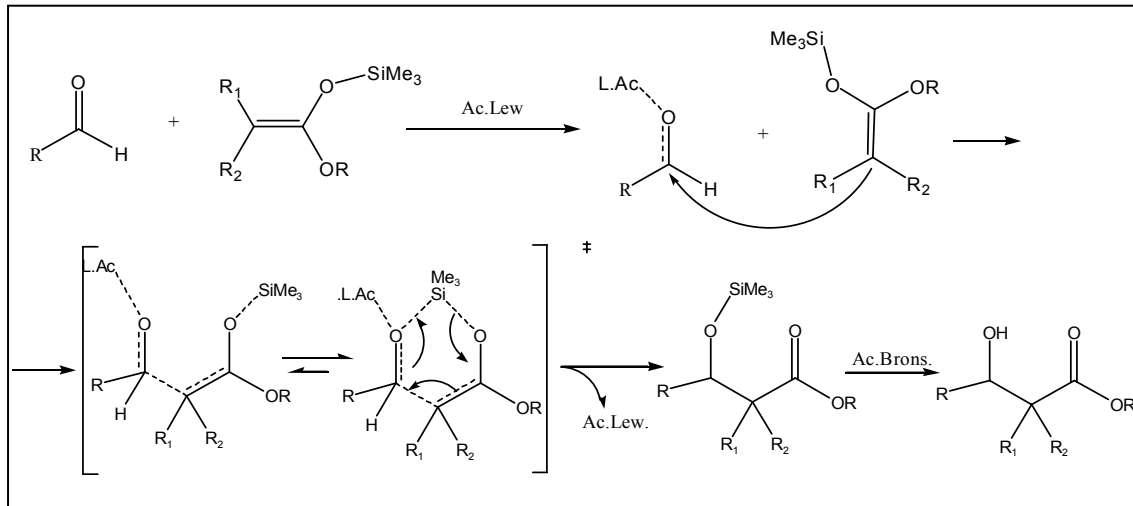


Esquema 1.3.17: Mecanisme de la reacció de Mukaiyama entre un aldehyd i un silil enol èter en presència d'un catalitzador àcid de Lewis on podem observar la seqüència de formació del nou enllaç C-C.

Aquestes reaccions necessiten en la majoria dels casos condicions d'estricta anhidrositat ja que la presència, inclòs, de petites quantitats de molècules d'aigua provoca rendiments petits, probablement a causa de la ràpida descomposició o desactivació del catalitzador, i de la hidròlisi del silil enol èter per obtindre la cetona original.

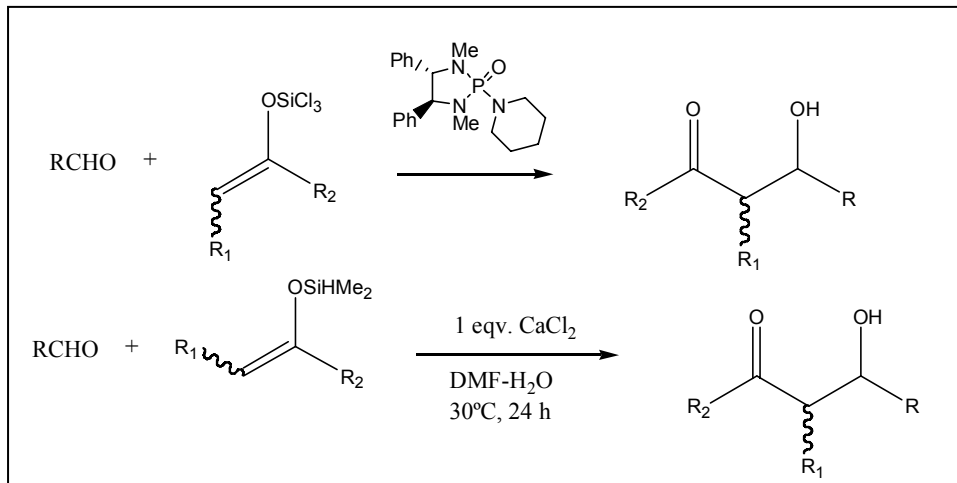
L'addició d'un aldehyd o cetona amb un sililacetal de cetona en presència d'un àcid de Lewis (anomenada reacció de tipus Mukaiyama), es produeix d'una forma similar a l'anterior, sent en aquesta ocasió el parell d'electrons π del doble enllaç del sililacetal de cetona els que ataquen el carboni del carbonil de l'aldehyd o la cetona també activat per l'àcid de Lewis. El mecanisme general de la reacció entre un aldehyd i un sililacetal de cetona el podem veure en l'esquema 1.3.18. La proporció *syn/anti* del producte d'addició aldòlica està influenciada tant pels impediments estèrics de l'aldehyd i el sililacetal com per les característiques del catalitzador àcid de Lewis¹¹⁷.

¹¹⁷ Gennari, C., Beretta, M. G., Bernardi, A., Moro, G., Scolastico, C., Todeschini, R., *Tetrahedron*, **1986**, 42, 893.



Esquema 1.3.18: Mecanisme de la reacció de tipus Mukaiyama entre un aldehyd i un sililacetal de cetena en presència d'un catalitzador àcid de Lewis, on podem observar la seqüència de formació del nou enllaç C-C.

Més recentment, diferents reaccions de silil enolats amb aldehyds han sigut dutes a terme mitjançant bases de Lewis en comptes del convencional àcid de Lewis.



Esquema 1.3.19: Reacció de Mukaiyama entre silil enolats amb aldehyds mitjançant bases de Lewis.

Denmark i col·laboradors van introduir la reacció catalitzada per bases de Lewis de triclorosilil enolats amb aldehids emprant fosforamides¹¹⁸ i Hosomi i col·laboradors va emprar combinacions de dimetilsilil enolats amb CaCl_2 en un medi de DMF (dimetilformamida) aquós¹¹⁹. En aquestos tipus de reaccions es van emprar silil enolats on l'acidesa de Lewis del silici s'havia incrementat per tal de facilitar la interacció amb la base (*esquema 1.3.19*).

Característiques dels silil enol èters i dels sililacetals de cetena.

Com es pot veure en la *taula 1.3.1* de forces relatives dels enllaços de Si i C amb altres elements, el silici forma enllaços més forts que el carboni amb l'oxigen i els halògens, i enllaços més dèbils amb carboni i hidrogen.

Taula 1.3.1: Forces relatives dels enllaços de Si i C amb altres elements. El factor entre parèntesis indica l'increment o minvament de la força de l'enllaç.

Si-O	>>	C-O	(x2,4-1,6)	Si-C	<	C-C	(x0,95)
Si-F	>>	C-F	(x1,8)	Si-H	<	C-H	(x0,85)
Si-Cl	>	C-Cl	(x1,4)				
Si-Br	>	C-Br	(x1,5)				
Si-I	>	C-I	(x1,5)				

Aquesta força de l'enllaç Si-O o Si-F és la promotora de moltes de les reaccions dels organosilans en detriment d'altres enllaços més dèbils. Cal dir que l'enllaç Si-F és un dels enllaços simples coneguts més forts ($\text{Si-F} > \text{Si-Cl} > \text{Si-Br} > \text{Si-I}$), *taula 1.3.2*.

¹¹⁸ Denmark, S. E., Stavenger, R. A., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 432.

¹¹⁹ Miura, K., Nakagawa, T., Hosomi, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 536.

Taula 1.3.2: Energies de dissociació ($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) dels enllaços de silici i carboni amb altres àtoms.

Si-O	530	C-O	340
Si-F	810	C-F	450
Si-C	320	C-C	335

Els enllaços entre el silici i altres àtoms solen ser generalment més llargs que aquells del carboni i els corresponents àtoms. L'increment relatiu de la distància d'enllaç amb determinats àtoms respecte del carboni el podem veure en la següent taula.

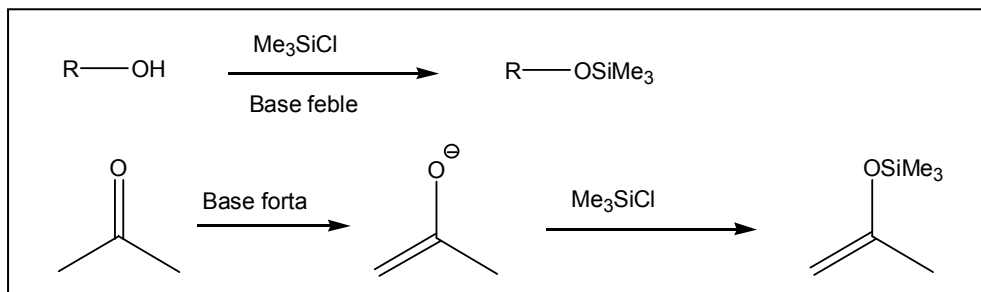
Taula 1.3.3: Distància dels enllaços de Si i C amb altres elements. El factor entre parèntesis indica l'increment de la distància d'enllaç.

Si-C	1,89A	C-C	1,54A
Si-C	>	C-C	(x 1,25)
Si-H	>	C-H	(x 1,35)
Si-O	>	C-O	(x 1,15)

El grup trimetilsilil ha sigut emprat àmpliament per a la protecció d'alcohols. Un dels mètodes més comunament emprats és l'addició de clorur de trimetilsilil a l'alcohol en presència d'una base feble.

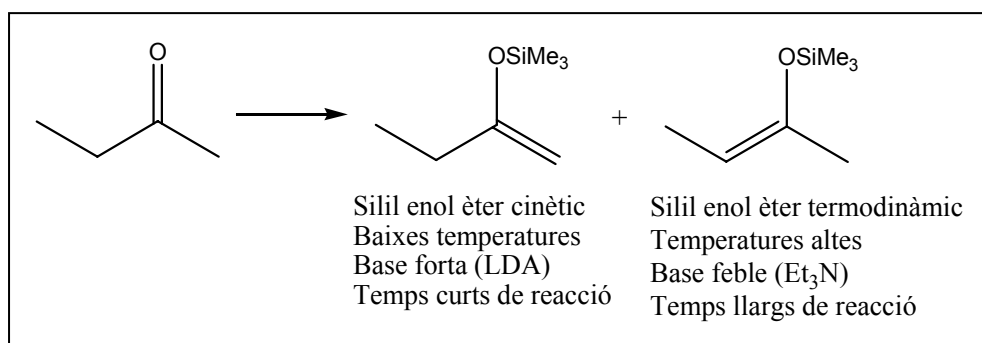
De la mateixa manera també es poden protegir els grups OH dels enols formant els silil enol èters. Aquestos són molècules estables que es poden aïllar, purificar i caracteritzar emprant procediments orgànics estàndard. S'empren com una font regioquímicament pura

d'enolats iònics i els seus equivalents i per tant, juguen un paper molt important en la química orgànica moderna.



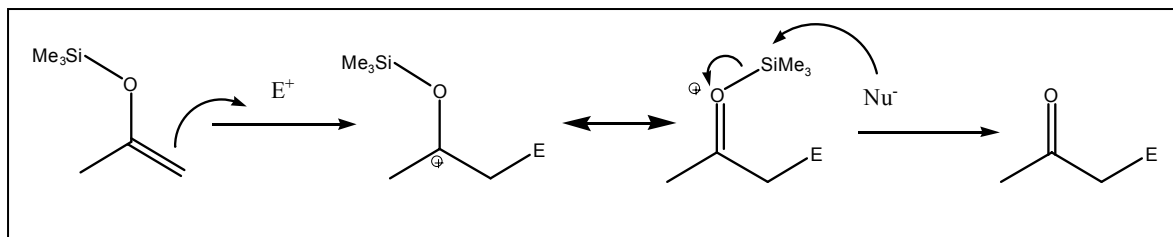
Esquema 1.3.20: Reaccions de protecció dels grups hidroxils dels alcohols i dels enols mitjançant la formació de silil èters i silil enol èters respectivament.

Quan fem una cetona asimètrica de partida es generen dos anions enolat isomèrics. Sota condicions de control cinètic s'afavoreix la desprotonació del carboni menys substituït i es formarà majoritàriament l'enolat amb el doble enllaç menys substituït. Sota condicions de control termodinàmic, els dos anions enolat es trobaran en equilibri i predominarà la formació de l'enolat amb el doble enllaç més substituït.



Esquema 1.3.21: Formació de silil enol èters sota control cinètic o termodinàmic.

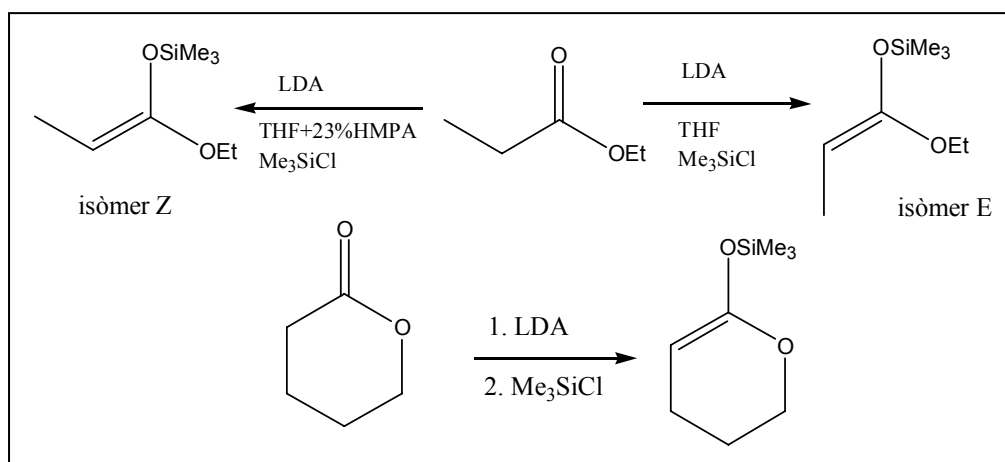
La reacció més important dels silil enols èter és la seua reactivitat amb electròfils forts, la qual es pot veure de forma esquemàtica en el següent esquema (*esquema 1.3.22*).



Esquema 1.3.22 : Reacció d'addició electrofílica a un silil enol èter.

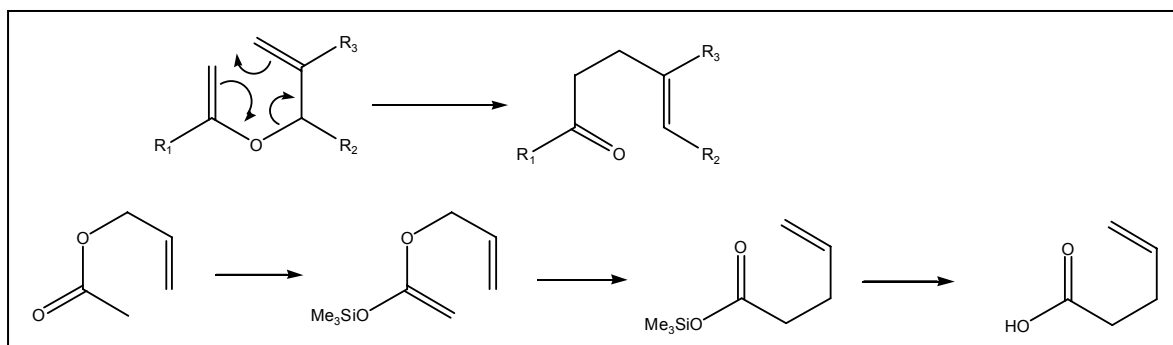
Els silil enol èters reaccionen de forma neta amb una gran varietat d'electròfils quan s'augmenta eixa electrofília mitjançant la presència d'àcids de Lewis. Els electròfils més comunament emprats són les cetones i els aldehids.

Els sililacetals de cetena es deriven d'enolats d'ester i es comporten de forma molt similar als silil enol èters. Es sintetitzen per desprotonació i sililació d'esters carboxílics o lactones. En alguns casos, com el que es descriu en el següent esquema (1.3.23), el canvi en la polaritat del dissolvent pot fer que s'obtinga l'isòmer E o Z.



Esquema 1.3.23: Reaccions de preparació de sililacetals de cetena mitjançant èsters carboxílics o lactones. HMPA= Hexametilfosfòric triamida [(Me₂N)₃P=O], THF= Tetrahidrofurà.

Cal destacar que els sililacetals de cetena derivats d'èsters al·lílics són susceptibles de produir reordenament de Claisen [3,3]-sigmatròpic que és una reacció amb moltíssimes aplicacions sintètiques.



Esquema 1.3.24: Reordenament de Claisen de vinil al·lil èters i sililacetals de cetena derivats d'èsters al·lílics.

El problema més important dels silil enols èters i dels sililacetals de cetena és la seua gran reactivitat amb l'aigua, hidrolitzant-se obtenint les seues cetones de partida, fet que obliga a treballar en condicions anhidres.

Catalitzadors àcids de Lewis en fase homogènia.

Si fem una recerca bibliogràfica de la reacció de Mukaiyama podem constatar que aquesta reacció d'addició tipus aldòlic és relativament recent i només 11 treballs estan realitzats amb catalitzadors heterogenis mentre que la resta són en fase homogènia^{6,77,120}, la gran majoria en condicions anhidres i a temperatures baixes (-78°C), vore la *taula 1.3.4*.

¹²⁰ Hollis, T. K., Bosnich, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *117*, 4570.

Taula 1.3.4: Referències bibliogràfiques de les reaccions de condensació aldòlica i de Mukaiyama en fase homogènia i heterogènia a la base de dades Sci Finder (Chemical Abstracts).

References	Catalytic reaction	Aldol condensation	Mukaiyama reaction
Total	476507	12568	713
Stoichiometric homogeneous catalysis	-	5357	388
Heterogeneous catalysis	-	99	11

Els més comunament emprats són els hal·lurs d'Al, Sn, B i Ti, i concretament AlCl_3 ^{121,122,123}, SnCl_4 ¹²⁴, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$ ^{125,126,127} i TiCl_4 ^{128,129,130}. Però també s'han descrit amb altres àcids de Lewis en fase homogènia (Bi(III) ¹³¹, Pd(II) ⁸¹, Au(I) ¹³², Zn(II) ¹³³, Ru(II) ¹³⁴, Rh(II) ¹³⁵, Cu(II) ¹³⁶, Li(I) ^{77,137}, entre d'altres).

¹²¹ Reetz, M.T., Kyung, S.H., Bolm, C., Zierke, T., *Chem. Ind.*, **1986**, 824.

¹²² Kobayashi, S., Horibe, M., *Synlett.*, **1993**, 855.

¹²³ Naruse, Y., Ukai, J., Ikeda, N., Yamamoto, H., *Chem. Lett.*, **1995**, 1451.

¹²⁴ Ewing, W.R., Harris, B.D., Li, W.R., Joullie, M.M., *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3757.

¹²⁵ Heathcock, C.H., Hug, K.T., Flippin, L.A., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 5973.

¹²⁶ Heathcock, C.H., Davidsen, S.K., Hug, K.T., Flippin, L.A., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 3027.

¹²⁷ Evans, D.A., Kim, A.S., Metternich, R., Novack, V.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5921.

¹²⁸ Chan, T.H., Brook, M.A., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 2943.

¹²⁹ Gennari, C., Moresca, D., Vieth, S., Vulpetti, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1618.

¹³⁰ Hagiwara, H., Kimura, K., Uda, H., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1992**, 1, 693.

¹³¹ Dubac, J., Gaspard-Illoughmane, H., Le Roux, C., *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1835.

¹³² Hayashi, T., Sawamura, M., Ito, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6405.

¹³³ Kita, Y., Yasuda, H., Tamura, O., Itoh, F., Ke, Y.Y., Tamura, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 5777.

¹³⁴ Odenkirk, W., Whelan, J., Bosnich, B., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 5729.

¹³⁵ Sato, S., Matsuda, I., Izumi, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 5517.

¹³⁶ Evans, D.A., Murry, J.A., Kozlowski, M.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5814.

¹³⁷ Charleux, B., Pichot, C., *Polymer.*, **1993**, 34, 195.

1.4- Catalitzadors sòlids àcids de Lewis en reaccions de Mukaiyama i tipus Mukaiyama.

Els tamisos moleculars han sigut àmpliament estudiats com a catalitzadors àcids i bàsics a causa de la seua gran versatilitat i gràcies a que moltes de les seues característiques poden ser controlades i modificades en funció de les nostres necessitats. Com ja s'ha dit adés, es caracteritzen per tindre una gran àrea superficial i intracristal·lina, amb una estructura interna homogènia que conté túnels i cavitats (pors) que permeteixen la transferència de matèria a través d'ells (d'ací el nom de tamisos moleculars). La seua composició química pot ser modificada fàcilment per síntesi directa o per mitjà de tractaments post-síntesi, donant-nos la possibilitat de fer tamisos a la carta, modificant la grandària del por (impediments estèrics) o la força àcida del centre actiu (intercanvi iònic del metall, modificant el seu entorn electrònic) així com les característiques d'adsorció (caràcter hidròfob-hidròfil) de la superfície.

Els tamisos moleculars a l'igual que la resta de sòlids porosos es poden classificar en funció del diàmetre dels seus pors com:

- macroporosos, amb diàmetres de por majors a 500Å;
- mesoporosos, amb diàmetres compresos entre 20-500Å;
- microporosos, quan els diàmetres son menors de 20Å.

En el present treball ens centrarem en la descripció de les propietats dels:

- tamisos moleculars zeolítics (microporosos).
- tamisos moleculars mesoporosos del tipus MCM-41.
- tamisos moleculars zeolítics deslaminats (macroporosos).

Zeolites.

Les zeolites, que poden ser naturals o sintètiques, són aluminosilicats microporosos cristal·lins de composició variable, la composició química dels quals es pot representar mitjançant la fórmula general :



On

M ; representa un catió del grup dels alcalins o alcalí-terres o un catió orgànic (ex. NH_4^+) de valència n .

y ; correspon a la relació silici/alumini que pot oscil·lar entre 1 (alt contingut en alumini) i infinit (pures sílices).

x ; és el nombre d'àtoms d'alumini incorporats a la xarxa cristal·lina i també a la quantitat de cations que neutralitzen el defecte de càrrega negativa creat pel intercanvi isomòrfic d'àtoms de silici per altres d'alumini.

z ; correspon al nombre de molècules d'aigua contingudes a l'interior de la zeolita, que pot ser eliminada de forma reversible per tractaments tèrmics sense trencament de l'estructura.

L'estructura primària de les zeolites està composta per àtoms d'alumini i de silici rodejats per quatre àtoms d'oxigen formant tetràedres (SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-}) que comparteixen els vèrtex. Existeix una restricció estructural enunciativa com la regla de Lowenstein que diu que dos tetràedres d'alumini no poden compartir els vèrtex per la inestabilitat que provocaria en la xarxa. La repetició regular dels tetràedres dona lloc a diferents poliedres tridimensionals els quals formaran les estructures secundàries. La combinació d'aquests poliedres produirà una gran quantitat d'estructures zeolítiques diferents les quals tindran canals i cavitats de tamany variable, denominades micropors, que seran mono o multidireccionals. Aquests canals i cavitats intracristal·lines proporcionen a les zeolites una gran àrea superficial i un gran volum de por, que juntament amb la càrrega negativa creada en la xarxa d'aquests aluminosilicats per la presència d' Al^{+3} que substitueix al Si^{+4} , li permeteixen adsorbir i intercanviar cations. A més a més, l'adsorció de compostos orgànics està restringida per les dimensions dels canals i dels micropors creant així un efecte d'adsorció selectiva. Aquesta capacitat d'adsorció amb selectivitat de forma, junt a la possibilitat de crear centres actius dins dels canals i les cavitats, els ha obert moltes possibilitats com a catalitzadors heterogenis.

Tant les seues característiques àcides com les propietats d'adsorció o intercanvi iònic estan regulades per la relació Si/Al de la xarxa, així doncs a major nombre d'aluminis en xarxa major nombre de cations podem intercanviar i major nombre de centres àcids tenim. A menor nombre d'aluminis més caràcter hidròfob li donem a la zeolita augmentant la selectivitat d'adsorció cap a molècules menys polars. Si la substitució es fa amb protons es creen centres àcids Brønsted.

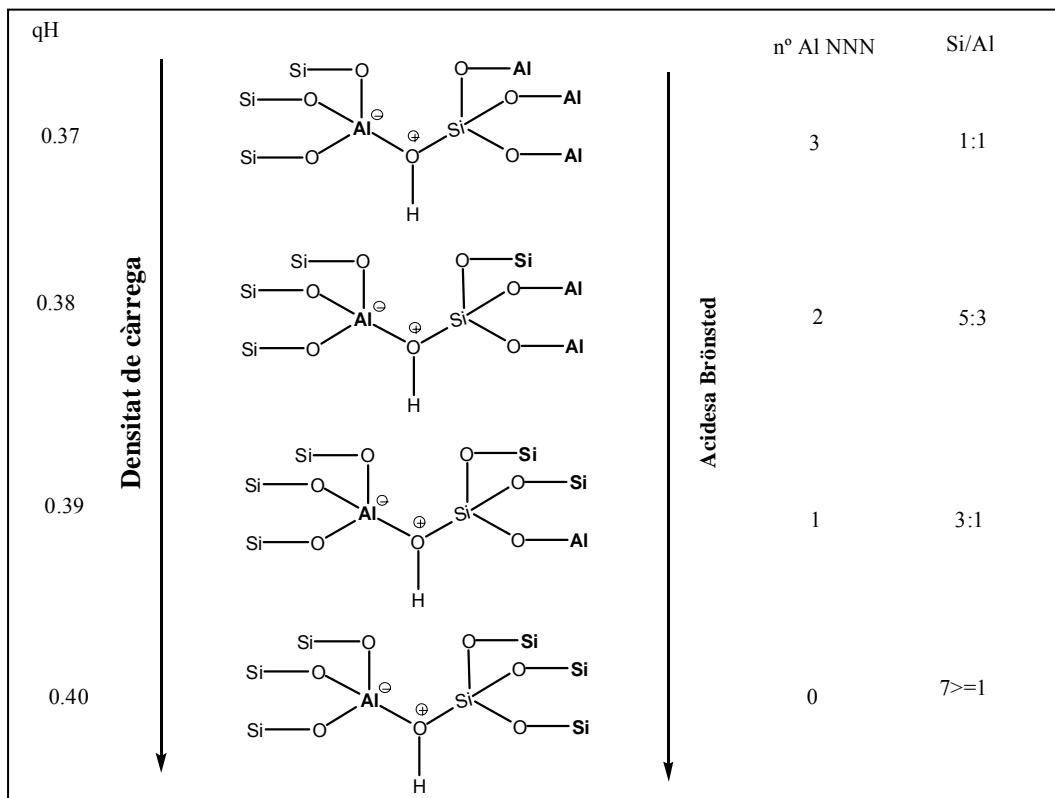


Figura 1.4.1: Variació de la densitat de càrrega i de l'acidesa del protó en una zeolita en funció del nombre d'aluminis presents a les seues esferes de coordinació.

Experimentalment s'ha demostrat que la força àcida dels centres Brønsted disminueix amb l'augment del contingut d'alumini. També s'ha provat mitjançant càlculs "ab-initio" una relació directa entre l'energia de dissociació del protó i la relació Si/Al, el que pareix concloure que la força àcida d'un determinat centre serà major quant menor siga

el nombre d'àtoms d'alumini en posicions immediatament pròximes a l'àtom d'alumini que genera la càrrega negativa (*figura 1.4.1*).

Aquest efecte es pot explicar fent una simplificació en termes d'electronegativitat, es a dir, quant més electronegativa siga la xarxa major serà la força del centre àcid. En un estudi més detallat hauríem de tindre en compte altres factors com ara l'energia d'abstracció del protó, la distància i l'angle de l'enllaç Al-(OH)-Si que depèn tant de la composició com de l'estructura de la zeolita.

Les zeolites també contenen centres àcids del tipus Lewis associats a la presència d'alumini fora de la xarxa, que es forma al desaluminitzar la zeolita per mitjà de tractaments tèrmics o hidrotèrmics, i a l'alumini situat en defectes de la xarxa, es a dir, alumini tricoordinat. Aquestes espècies poden influir en la força àcida Brønsted per polarització de l'enllaç O-H. La desaluminització proporciona mostres amb menor nombre de centres però de major força.

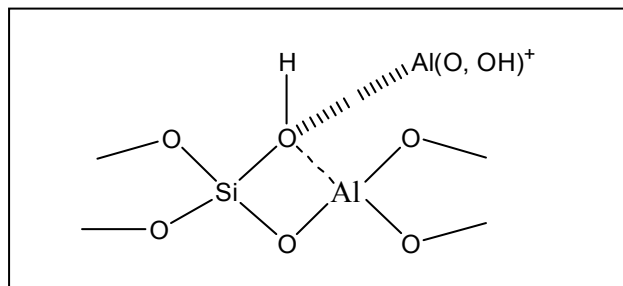


Figura 1.4.2: Efecte de la polarització dels centres Brønsted a causa de la presència d'espècies d'alumini fora de la xarxa.

També és possible canviar les propietats àcides modificant la composició química de la zeolita introduint elements diferents al Si i l'Al com per exemple Ge, Ga, B, els quals també influeixen en el caràcter de duresa i blanura dels seus centres àcids. Aquest concepte pot ser emprat en les zeolites considerant el caràcter covalent dels enllaços Si-O-Al, Al-OH i Si-OH. Tenint en compte que els àcids durs seran aquells de petit tamany, acceptors d'electrons, amb elevada càrrega positiva i de difícil polarització, i els blans els que presenten les característiques contràries, podríem dir que les zeolites es comportaran com àcids blans, la blanura dels quals depèn tant de la relació Si/Al com de la natura dels àtoms

que formen la xarxa. Així doncs, en el cas de reaccions amb control orbital, a més dels efectes de l'estructura sobre la selectivitat de forma, cal tindre en compte altres efectes químics relacionats amb el confinament electrònic de molècules en les cavitats i el seu efecte sobre els orbitals frontera.

Altra propietat importantíssima de les zeolites per al seu ús efectiu com catalitzadors heterogenis és la seua estabilitat tèrmica i hidrotèrmica que permet regenerar el material per tractament tèrmic a temperatures de fins 900°C, sense perdre l'estructura. També cal dir que la seua estabilitat tèrmica depèn de la relació Si/Al augmentant amb la disminució del nombre d'aluminis presents en la xarxa.

La classificació més comuna d'aquests materials es basa en dades cristal·logràfiques i fonamentalment en el tipus de cel·la unitat. Encara que aquest mineral està àmpliament repartit en l'escorça terrestre (pertany al grup dels tectosilcats) i es coneixen més de 40 zeolites naturals, la gran majoria de les sintetitzades s'obtenen per síntesi en catàlisi (més de 150). Algunes de les zeolites naturals més importants són la Natrolita, la Chabazita, la Analcima, la Stilbita, la Heulandita, la Laumonita, la Mesolita i la Thompsonita.

En l'actualitat la major part de les zeolites emprades per aplicacions industrials són sintètiques i es dissenyen a la "carta" per a un determinat procés i es comercialitzen a un mercat mundial de varies milions de tones per any.

Altra forma més interessant de classificar-les, des del punt de vista de la catàlisi, és en funció de la grandària i topologia dels micropors, així doncs poden ser mono-, di- o tridireccionals i de por petit, mitjà, gran i extragran (*taula 1.4.1*).

Taula 1.4.1: Classificació d'algunes de les zeolites més emprades en catalisi en funció de la seua grandària del por.

Tipus de por	Grandària del por	Nombre d'àtoms d'oxigen	Direcció dels canals	Exemple
Petit	3.8*3.8[001]	8	1	Chabacita
Petit	3.6*3.9[001]	8	1	MCM-35
Mitjà	4.8*3.5[010]	8	2	Ferrierita
	5.4*4.2[001]	10		
Mitjà	4.1*5.5[001]	10	3	MCM-22
Mitjà	5.6*5.3[010]	10	2	ZSM-5
	5.1*5.5[100]	10		
	5.1*4.5[010]	10		
Gran	6.4*7.0[001]	12	3	SSZ-33
	7.0*5.9[100]	12		
Gran	6.5*7.0[001]	12	1	Modernita
	5.7*5.6[001]	10		
Gran	7.6*6.4[100]	12	3	Beta
	5.6*5.6[001]	12		
Gran	7.4*7.4[111]	12	3	Y
Extragran	8.2*8.1[010]	14	1	UTD-1
Extragran	12.2*12.2[001]	18	3	ITQ-33
	6.1*4.3[100]	10		
	6.1*4.3[010]	10		

Les zeolites tenen moltes aplicacions industrials i ambientals que es troben en fase continua de desenvolupament i poden classificar-se en funció del paper que juguen:

- Com a absorbents o filtres; en l'eixugat de dissolvents o gasos gràcies a la gran afinitat que presenten per l'aigua, eliminació d'òxids de nitrogen (NO_x), extracció de compostos sulfurats, separació dels components de l'aire (N₂ i O₂), obtenció d'oxigen d'alta puresa, separació d'hidrocarburs, contenció en l'emissió de compostos orgànics

volàtils (VOCs), absorció de toxines (en aquaris per captar NH_4^+ i altres toxines), separació de molècules orgàniques en funció de la polaritat, tamany, etc.

- Com a intercanviadors iònics; a causa de que el silici presenta valència 4 (Si^{4+}) i l'alumini valència 3 (Al^{3+}), les zeolites es troben descompensades elèctricament cosa que fa que necessiten incorporar cations per mantindre la neutralitat, d'ací les seues propietats d'intercanviadors. Aquestes propietats intercanviadores dependran de diversos factors com la naturalesa dels cations (tamany, càrrega iònica, forma), de la temperatura, de la concentració dels cations en solució, dels anions associats als cations en solució, del dissolvent o de l'estructura de la zeolita (topologia i densitat de càrrega de la xarxa). La capacitat intercanviadora està també directament relacionada amb la quantitat d'alumini present en la xarxa, tenint major capacitat les que tenen major quantitat d'alumini, per tant, una baixa relació Si/Al. Són comunament emprades en detergents com substituïts de fosfats, en ablanidors de l'aigua (intercanvi de Ca^+ per Na^+), en depuració d'aigües residuals, refredament de centrals tèrmiques (captació d'ions de metalls pesans), etc.

- Com a catalitzadors heterogenis; és l'àrea més important d'aplicació des del punt de vista químic i especialment en molts processos de la indústria petroquímica.

Cal destacar les oxidacions quimioselectives¹³⁸, la síntesi de polioxietilen èsters¹³⁹, oxidacions Baeyer-Villiger per a la síntesi de lactones¹⁴⁰, síntesi de monoglicèrids¹⁴¹, síntesi de fragàncies¹⁴², síntesi de chalcones¹⁴³, reacció de Meerwein-Ponndorf-Verley¹⁴⁴, reaccions de Heck¹⁴⁵ i Suzuki¹⁴⁶, entre d'altres.

Les zeolites han contribuït favorablement a un desenvolupament industrial cada vegada més respectuós amb el medi ambient reduint costos ambientals (reducció de subproductes, eliminació d'elements tòxics...) i energètics. Podem veure en l'*esquema 1.4.1* un resum de les característiques més importants.

¹³⁸ Corma, A., Iborra, S., Mifsud, M., Renz, M., *J. Catal.*, **2005**, 234, 96.

¹³⁹ Hamid, S.B.A., Abdullah, F.Z., Ariyanchira, S., Mifsud, M., Iborra, S., Corma, A., *Catal. Today*, **2004**, 97, 271.

¹⁴⁰ Corma, A., Iborra, S., Mifsud, M., Renz, M., Susarte, M., *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 257.

¹⁴¹ Corma, A., Hamid, S.B.A., Iborra, S., Velty, A., *J. Catal.*, **2005**, 234, 340.

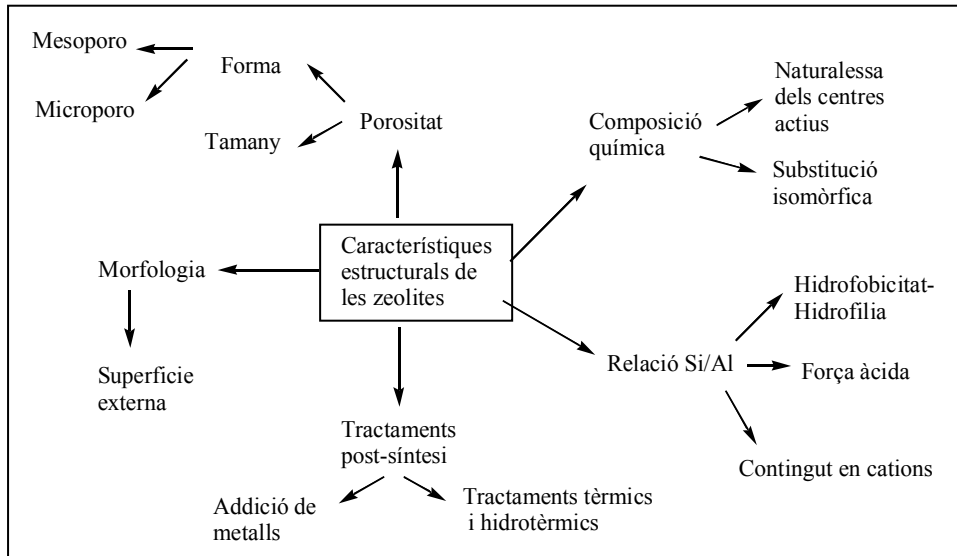
¹⁴² Climent, M.J., Corma, A., Velty, A., *Appl. Catal. A: General*, **2004**, 263, 155.

¹⁴³ Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Velty, A., *J. Catal.*, **2004**, 221, 474.

¹⁴⁴ Corma, A., Domine, M.E., Valencia, S., *J. Catal.*, **2003**, 215, 294.

¹⁴⁵ Corma, A., Garcia, H., Leyva, A., Primo, A., *Appl. Catal. A: General*, **2003**, 247, 41.

¹⁴⁶ Corma, A., Garcia, H., Leyva, A., Primo, A., *Appl. Catal. A: General*, **2004**, 257, 77.



Esquema 1.4.1: Característiques estructurals i propietats associades en les estructures zeolítiques.

Mesoporosos del tipus MCM-41.

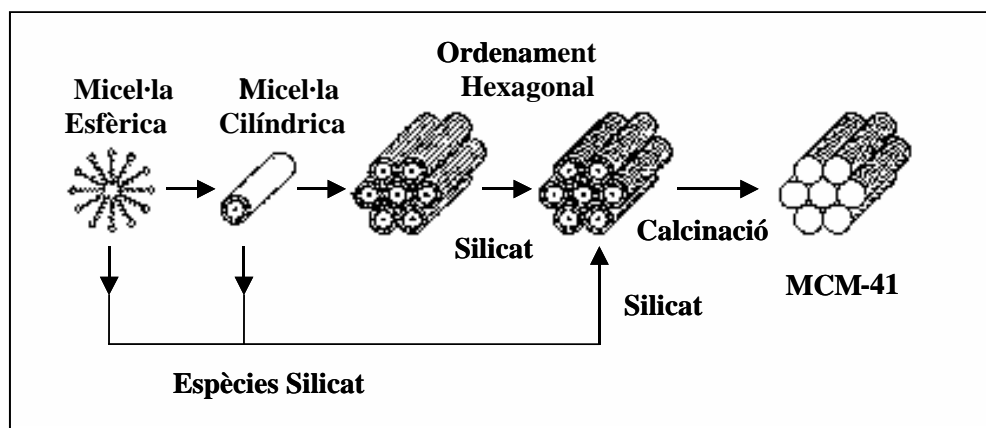
Les limitacions que les zeolites ofereixen en determinats camps on les molècules orgàniques són molt voluminoses o tenen problemes de difusió a través dels canals, va propiciar la recerca de nous tamisos moleculars de major tamany de por que ofereixen una major accessibilitat del substrat als centres actius, sense problemes de difusió ni de impediments estèrics. A l'any 1992 Mobil va desenvolupar una nova família d'aluminosilicats mesoporosos (M41S) destacant la MCM-41^{147,148,149} on la grandària del por es podia controlar arribant inclòs als 100Å. La formació d'aquests materials es basa en l'ús de tensioactius com agents directors de l'estructura (“*templates*”), podent ser aquests últims: catiónics, aniònics, neutres o no iònics. Una volta obtinguda l'estructura mesoporosa cal eliminar el tensioactiu oclòs dins dels pors i canals mitjançant una calcinació del material a altes temperatures però amb atmosfera inerta fins arribar a la

¹⁴⁷ Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartulli, J.C., *US Pat. 5,098,684*, **1992**.

¹⁴⁸ Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartulli, J.C., Beck, J.S., *Nature*, **1992**, 359, 710.

¹⁴⁹ Beck, J.S., Vartulli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834.

temperatura final, per tal de preservar al màxim les seues propietats texturals¹⁵⁰. També es pot extraure mitjançant tractament àcid^{149,151}. En l'*esquema 1.4.2* es pot veure la seqüència de la seua preparació.



Esquema 1.4.2: Preparació del tamís molecular mesoporós MCM-41.

S'ha descrit un gran nombre d'incorporacions de diferents heteroàtoms (Al, Ti, Sn, V,...) en l'estructura d'aquests materials via síntesi o per tractaments posteriors del material (ancoratge o "*grafting*", tractaments post-síntesi) per tal d'introduir centres catalíticament actius per a diverses reaccions tant de química fina com de petroquímica.

La incorporació d'Al en la xarxa produeix una disminució de l'ordre de l'estructura mesoporosa o el que es el mateix, augmenta la quantitat de defectes a la seua estructura, a l'hora que disminueix l'estabilitat tèrmica d'aquesta. Cal tindre en compte que les seues parets no presenten ordre a curta distància sinó només a llarga distància.

La incorporació de titani en la xarxa va ser descrita per primera vegada al nostre laboratori^{152,153} i ha sigut descrita tant per síntesi directa en absència d'alcalins¹⁵² com per mitjà de tractaments post-síntesi¹⁵⁴, obtenint en ambdós casos titani isomòrficament

¹⁵⁰ Corma, A., Fornés, V., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1994**, 148, 569.

¹⁵¹ Corma, A., Jordá, J.L., Navarro, M.T., Rey, F., *Chem. Commun.*, **1998**, 1899.

¹⁵² Corma, A., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J., *Chem. Commun.*, **1994**, 147.

¹⁵³ Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T., Perez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1995**, 156, 65.

¹⁵⁴ Maschmeyer, T., Rey, F., Sankar, G., Thomas, J.M., *Nature*, **1995**, 378, 159.

incorporat en entorns aïllats i tetraèdrics. Açò s'ha pogut demostrar mitjançant diverses tècniques de caracterització com ara espectroscòpia UV-Vis¹⁵³, espectroscòpia d'absorció de raigs X^{153,155} i espectroscòpia de fotoluminiscència¹⁵⁶ entre d'altres.

L'inconvenient més important d'aquesta família de materials és la seua inestabilitat estructural a altes temperatures així com la gran afinitat cap a les molècules d'aigua que desactiva els centres actius o provoca condensació dels silanols modificant les propietats texturals de les parets dels canals¹⁵⁷.

Dins d'aquests materials, l'estructura hexagonal MCM-41 ha sigut la fase més estudiada, però també pot presentar-se en estructura cúbica com la MCM-48^{149,158} o laminar com la MCM-50¹⁵⁹.

En l'*esquema 1.4.3* es poden veure algunes aplicacions en reaccions de química fina dels tamisos moleculars mesoporosos del tipus MCM-41 amb diferents metalls incorporats amb propietats d'àcid de Lewis.

¹⁵⁵ Rey, F., Sankar, G., Maschmeyer, T., Thomas, J.M., Bell, R.G., *Topics Catal.*, **1996**, 3, 121.

¹⁵⁶ Peña, M. L., Dellarocca, V., Rey, F., Corma, A., Coluccia, S., Marchese, L., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, 44-45, 345.

¹⁵⁷ Jordà-Moret, J.L., *Tesi Institut de Tecnologia Química, Universitat Politècnica de València*, **2001**.

¹⁵⁸ Peña-Lopez, M.L., *Tesi Doctoral, Institut de Tecnologia Química, Universitat Politècnica de València*, **2002**.

¹⁵⁹ Vartulli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, J.S., Schlenker, J.L., Olson, D.H., Sheppard, E.W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 53.

	Obtenció de dimetil acetals ¹⁶⁰
Al-MCM-41	Alquilació de naftalé amb propilè ¹⁶¹ Tetrahidropiranylació d'alcohols i fenols ¹⁶² Acil·lació de 2-metoxinaftalé amb anhidrid acètic ¹⁶³
HPA ^a /MCM-41	Alquilació de p-tercbutilfenol amb estiré ¹⁶⁴
Na/Al-MCM-41 i Cs-MCM-41	Condensació de Knoevenagel del benzaldehyd amb cianoacetat d'etil ¹⁶⁵
Ti-MCM-41	Epoxidació de 1-hexé i norborneno (H ₂ O ₂ o TBHP) ¹⁵² Oxidació de α-terpineol i ciclohexé amb TBHP ¹⁵³ Oxidació de sulfurs a sulfòxids i sulfones ¹⁶⁶ Hidroxilació de bencé a fenol ¹⁶⁷
Ti/Al-MCM-41	Epoxidació de linalool amb TBHP ¹⁶⁸
V-MCM-41	Oxidació selectiva de 2,6-diterbutilfenol, 1-naftol, cycledodecà amb H ₂ O ₂ ¹⁶⁹
Cr-MCM-41	Oxidació de fenol, 1-naftol i anilina amb H ₂ O ₂ ¹⁷⁰

Esquema 1.4.3: Aplicacions dels tamisos moleculars tipus MCM-41 amb propietats d'àcid de Lewis en reaccions de química fina. ^a = Heteropoliàcid.

¹⁶⁰ Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Navarro, M.C., Primo, J., *J. Catal.*, **1996**, 161, 783.

¹⁶¹ Reddy, K.M., Song, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 210, 137.

¹⁶² Kloestra, K.R., Van Bekkum, H.J., *J. Chem. Res.*, **1995**, 26.

¹⁶³ Gunnewgh, E.A., Gopie, S.S., Van Bekkum, H., *J. Mol. Catal.*, **1996**, 106, 151.

¹⁶⁴ Kpzheunikov, I.V., Sinnema, A., Jansen, R.J.J., Pamin, K., Van Bekkum, H., *Catal. Lett.*, **1995**, 30, 241.

¹⁶⁵ Kloestra, K.R., Van Bekkum, H., *Chem. Commun.*, **1995**, 1005.

¹⁶⁶ Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F., *Catal. Lett.*, **1996**, 39, 153.

¹⁶⁷ Tanev, P.T., Chibwe, M., Pinnavaia, T.J., *Nature*, **1994**, 368, 321.

¹⁶⁸ Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F., *Chem. Commun.*, **1995**, 1635.

¹⁶⁹ Sayari, A., Karra, V., Reddy, J.S., Moudrakovski, I., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 16376.

¹⁷⁰ Ulagappan, N., Rao, C.N.R., *Chem. Commun.*, **1996**, 1047.

Zeolites deslaminades.

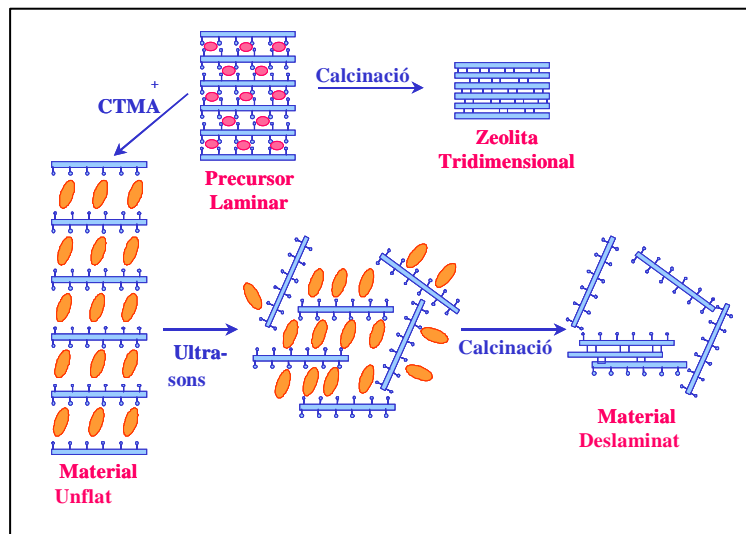
Aquestos materials combinen els avantatges de les zeolites i dels materials mesoporosos, es a dir, gran força àcida dels centres actius de tipus zeolítics (que pot ser controlada per síntesis), elevada estabilitat tèrmica, hidrotèrmica i química, i gran accessibilitat als centres actius sense restriccions de difusió.

En els últims anys s'ha observat un gran interès industrial per aquestos nous materials gràcies a la seua accessibilitat, a la gran àrea superficial i al fet de que puguem controlar la quantitat d'alumini present per síntesi i també l'addició d'altres cations metàl·lics per intercanvi iònic.

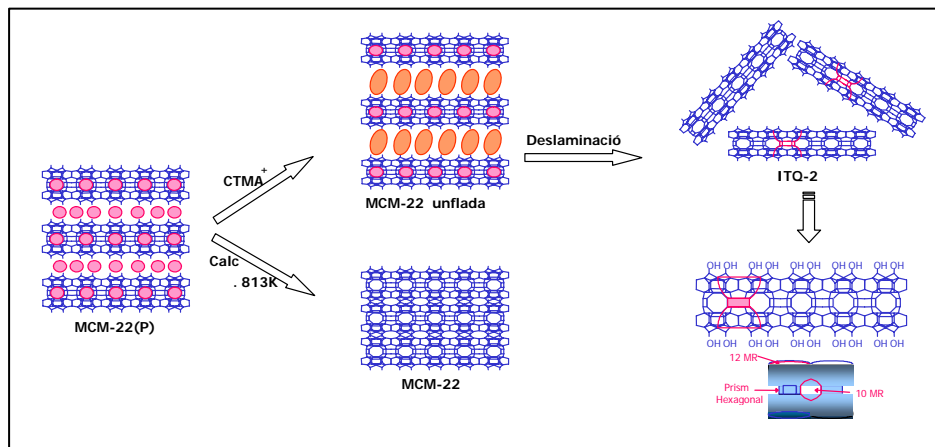
Existeixen nombroses utilitzacions en el camp de la catàlisi com a catalitzadors àcids (craqueig de gasolines, alquilació d'aromàtics amb alquens i alcohols, preparació de dimetilacetals), com a catalitzador d'oxidació (epoxidacions, oxidació de silans) i com a suports.

Els materials deslaminats es podrien definir com sòlids desordenats però això no vol dir que siguin amorfs. Encara que la seua caracterització no és senzilla s'han descrit pautes per tal de determinar estructura i propietats.

El procés de deslaminació es pot dur a terme mitjançant processos químics (solvatació catió interlaminar), per intercalació de molècules i mitjançant processos mecànics (ultrasons, agitadors i liofilitzadors). Un esquema general de la seua preparació el podem observar a continuació (*esquema 1.4.4*).



Esquema 1.4.4: Esquema general dels passos necessaris per sintetitzar zeolites deslaminades.



Esquema 1.4.5: Preparació i estructura del material zeolític deslaminat ITQ-2.

La primera zeolita deslaminada va ser sintetitzada al nostre laboratori^{171,172,173} i va rebre el nom ITQ-2. La síntesi es realitza a partir d'un precursor laminar del tipus MWW, el qual està format per lamines de 2.5 nm d'espessor amb un únic canal sinusoidal

¹⁷¹ Corma, A., Fornés, V., Perguer, S.B.C., *WO 9717290 A1*, **1997**.

¹⁷² Corma, A., Fornés, V., Perguer, S.B.C., Maesen, Th.L., *Nature*, **1998**, 396, 353.

¹⁷³ Perguer, S.B.C., *Tesi Doctoral, Institut de Tecnologia Química, Univ. Politècnica de València*, **1997**.

constituït per anells de 10 membres (10 MR). En la superfície de la làmina hi ha una gran quantitat de silanols els quals condensen amb altres silanols de la capa adjacent en l'etapa de calcinació, per formar una estructura tridimensional, que al unir-se les làmines formarà un segon sistema de pors constituït per supercavitats d'anells de 12 membres (12MR).

Aquest precursor laminar es sotmès a una etapa d'unflament amb hexadeciltrimetilamoni ($\text{CTMA}^+ \text{OH}^-$) o tetrabutilamoni ($\text{TBA}^+ \text{OH}^-$) en forma hidròxida, amb posterior deslaminació mitjançant ultrasons o una agitació vigorosa, seguit de llavat i centrifugació amb posterior calcinació. El pH i la temperatura són variables que tenen que estar molt controlades ja que per damunt de 12.5 i 80°C respectivament, i en presència de $\text{CTMA}^+ \text{OH}^-$ s'afavoreix la formació de MCM-41 o pel contrari quan són inferiors el procés de deslaminació no es du a terme.

La zeolita deslaminada ITQ-2 es caracteritza per la distribució de les làmines de forma aleatòria i presenta una gran àrea superficial, 700 m²/g. Les làmines són de 2.5 nm d'amplària, amb una distribució hexagonal de copes al llarg de les làmines, cada copa conté dos semicavitats de 12 membres (12 MR) (0.7x0.7nm), connectades a les copes de l'altra cara per un doble anell de 6 membres (6 MR) que les uneix per la seua base, definint canals sinusoidals de 10 membres (10 MR). En l'*esquema 1.4.5* es pot veure de forma simplificada la seqüència de la seua preparació.

La zeolita ITQ-6 es forma a partir del precursor laminar PREFER en quatre etapes (unflament, dispersió, floculació, calcinació) de forma anàloga a la ITQ-2.

En alguns casos part de les làmines romanen més o menys ordenades constituint agrupacions laminars, que en el procés de calcinació poden patir condensació dels grups (OH) de les làmines orientades de tal forma que tinguem mesclades de petites quantitats de cristalls de Ferrierita amb làmines totalment desordenades. Segons els models proposats a la literatura¹⁷⁴ la zeolita deslaminada ITQ-6 està composta de làmines d'uns 0.9 nm de gruix, formades per agrupacions de 4 anells de 5 membres (5 MR) units entre si. A la superfície de les làmines es formen unes petites cavitats de (0.28x0.42) nm obertes a l'exterior degudes a la no formació dels canals d'anells de 10 membres (10MR) al no condensar unes làmines amb les altres a l'igual que ocorria a la Ferrierita, tal i com podem veure en la *figura 1.4.3*.

¹⁷⁴ Díaz-Morales, U., *Tesi Doctoral, Institut de Tecnologia Química, Univ. Politècnica de València, 2001.*

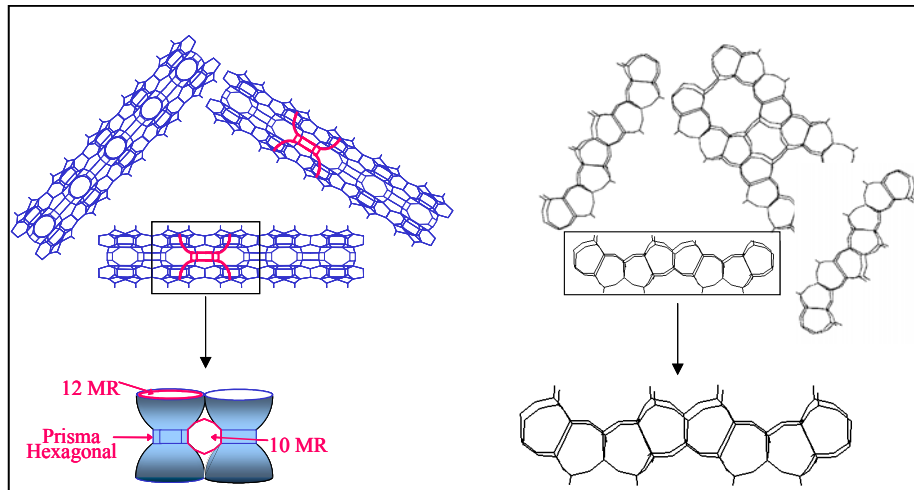


Figura 1.4.3: Estructura de les zeolites deslaminades ITQ-2 (esquerra) i ITQ-6 (dreta).

La zeolita deslaminada ITQ-18 es sintetitza mitjançant la deslaminació del precursor laminar Nu-6(1) tal i com es descriu a la bibliografia^{175,176}. Sabem que té una gran àrea superficial externa amb gran quantitat de centres Lewis i Brönsted totalment accessibles.

¹⁷⁵ Corma, A., Fornés, V., Díaz, U., *Chem. Commun.*, **2001**, 2642.

¹⁷⁶ Corma, A., Fornés, V., Díaz, U., *PCT Int. Appl.*, CODEN:PIXXD2 WO 2001005705, **2001**, 21.

2- OBJECTIUS DE LA TESI DOCTORAL.

L'objectiu fonamental de la present Tesi Doctoral és l'estudi de l'activitat catalítica dels diferents tamisos moleculars, amb acidesa de Lewis, sintetitzats al nostre laboratori (Institut de Tecnologia Química) emprats com a catalitzadors en reaccions amb formació d'enllaços carboni-carboni de gran interès en química fina, amb la finalitat d'estudiar els avantatges que presenten aquestos materials en front dels emprats tradicionalment.

1. Obtenció de catalitzadors recuperables amb les conseqüents avantatges en tècniques de separació dels productes, disseny del procés catalític i millora en l'impacte medi ambiental. Els materials emprats seran tamisos moleculars microporosos (zeolites), mesoporosos (del tipus MCM-41) i macroporosos (zeolites deslaminades).

2. Estudi de l'activitat catalítica d'aquestos sòlids àcids de Lewis en reaccions d'addició aldòlica entre silil enol èters amb aldehids o cetones, per a produir les corresponents β -hidroxicetones, anomenades reaccions de Mukaiyama.

3. Estudi de l'activitat catalítica en reaccions d'addició aldòlica de sililacetals de cetena amb aldehids o cetones, en la producció dels corresponents β -hidroxiesters, reaccions anomenades de tipus Mukaiyama.

4. Amb el cas particular del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41 es planteja l'estudi de la composició química (contingut en titani, titani de síntesi o ancorat) i les propietats d'adsorció (caràcter hidròfil-hidròfob, tractaments post-síntesi) en relació a l'activitat catalítica en la reacció de tipus Mukaiyama entre un sililacetal de cetena i un aldehyd. També s'estudiaran els efectes de l'activació del catalitzador, l'addició de tamís molecular, l'efecte del dissolvent i de la concentració de reactius, entre d'altres.

5. Dins de l'optimització del procés es farà especial énfasi en la disminució al màxim dels productes secundaris de la reacció i dels productes derivats de la hidròlisi del silil enol èter o del sililacetal de cetena.

6. Estudi de la recuperació, regeneració i reutilització del catalitzador.

7. Obtenció de bons rendiments amb alta selectivitat respecte del producte desitjat. La versatilitat del catalitzador tant per a obtindre bons resultats amb el major nombre de substrats diferents possibles com per a l'aplicació a altres reaccions d'interès en química fina també serà un factor important a tenir en compte.

8. Optimització dels processos en absència de dissolvent i a temperatura ambient amb el consegüent avantatge en quant a costos del procés i viabilitat medi ambiental per a possibles aplicacions industrials dels mateixos.

3- PROCEDIMENT EXPERIMENTAL.

3.1- Reactius emprats.

Gasos.

Aire sintètic, 99,999% (ABELLÓ LINDE S. A.).

Nitrogen (N₂), 99,999% (ABELLÓ LINDE S. A.).

Dissolvents.

Diclorometà, grau analític SCHARLAU.

Diclorometà anhidre, 99.8% ALDRICH.

Tolué, 99%, ALDRICH.

Tolué anhidre, 99.8% ALDRICH.

4-Clorobenzé, 99% ALDRICH.

1,4-Dioxà, 99+% MERCK.

Dietil Èter, 99% MERCK.

Tetrahidrofurà, 99% MERCK.

Tetrahidrofurà anhidre, 99.9% MERCK.

Dimetil sulfòxid, 99% ALDRICH.

Acetat d'etil, grau analític SCHARLAU.

Acetona, grau analític SCHARLAU.

Acetonitril, 99.9% MERCK.

Etanol, 99.8%, MERCK.

iso-butanol, 99+%, ALDRICH..

Cloroform, 99.8% SCHARLAU.

Nitrometà, 95+%, ACS, ALDRICH.

Dimetil formamida, 99% ALDRICH.

n-hexà, grau analític SCHARLAU.

Aigua MilliQ, MILLIPORE.

Reactius Inorgànics.

Àcid sulfúric (H_2SO_4), 95-97% SCHARLAU.

Àcid fluorhídric (HF), 48% ALDRICH.

Àcid trifluoro acètic (TFA), 98% ALDRICH.

Àcid clorhídric (HCl), 37% ALDRICH.

Àcid nítric (HNO_3), 70% ALDRICH.

Hidròxid de sodi (NaOH), grau de síntesi SCHARLAU.

Hidròxid de benzil-DABCO (BDOH),

Sulfat de magnesi (anhidre), puríss. PROBUS.

Òxid de germani (GeO_2), puríss. PANREAC.

Òxid d'estany (SnO_2), puríss. PANREAC.

Tetraclorur d'estany pentahidrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 99+% MERCK.

Tetraclorur de titani (TiCl_4), 99,9% ALDRICH.

Òxid de titani (TiO_2), 99% MERCK.

Diclorur de titanocé (TiCl_2), 97% ALDRICH.

Butòxid de titani, 99% MERCK.

Etòxid de titani, 99% MERCK.

Tetra-*iso*-propòxid de titani, 97% J. M. GmbH.

Clorur de lantà hidrat, 99.9+% ALDRICH.

Òxid de lantà, 99+% ALDRICH.

Sulfat de vanadi hidrat ($\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 99.9% ALDRICH.

Sulfat d'alumini ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), PANREAC.

Acetat de zinc dihidrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), puríss. PROBUS.

Clorur de trifluorometansulfonil, 99+% ALDRICH.

Àcid trifluorometansulfonil, 98% ALDRICH.

Fluorur amònic (NH_4F), ALDRICH.

Tamisos moleculars 4A, MERCK.

Gel de sílice (SiO_2), BASF.

Gel de sílice (SiO_2), Aerosil 200 DEGUSSA.

Bromur de cetiltrimetilamoni (CTABr), ALDRICH.

Hidròxid de cetiltrimetilamoni (CTAOH), (29% en aigua), ALDRICH.
Hidròxid/bromur d'hexadeciltrimetilamoni (C₁₆TABr/OH), ALDRICH.
Hidròxid de tetrametilamoni (TMAOH), (25% en aigua), ALDRICH.
Hidròxid de tetraetilamoni (TEAOH), (35% en aigua), ALDRICH.
Hidròxid de tetrapropilamoni (TPAOH), (50% en aigua), ALDRICH.
Hidròxid/bromur de tetrapropilamoni (TPAOHBr), ALDRICH.
Hidròxid de trimetiladantamoni (TMAdaOH), ALDRICH.
Tetraetilortosilicat (TEOS), >98%, MERCK.
Hexametildisilazà (HMDS), 97%, ALDRICH.
Hexametenimina (HMI), ALDRICH.

Reactius Orgànics.

n-dodecà anhidre, 99.5+% ALDRICH.
Benzaldehyd, 99+% ALDRICH.
Benzaldehyd anhidre, 99.5+% ALDRICH.
1-Ciclehexeniloxitrimetilsilà, 99% ALDRICH.
Metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena, 95% ALDRICH.
2-Metoxibenzaldehyd (orto-anisaldehyd), 98% ALDRICH.
3-Metoxibenzaldehyd (meta-anisaldehyd), 97% ALDRICH.
4-Metoxibenzaldehyd (para-anisaldehyd), 98% ALDRICH.
trans-cinnamaldehyd, 99% ALDRICH.
Hexanal, 97% ALDRICH.
Heptanal, 98% ALDRICH.
Octanal, 99% ALDRICH.
4-Cianobenzaldehyd, 95% ALDRICH.
4-Nitrobenzaldehyd, 98% ALDRICH.
 α,α,α -Trifluoro-p-tolualdehyd, 98% ALDRICH.
4-Etoxibenzaldehyd, 99% ALDRICH.
4-Dietilaminobenzaldehyd, 99% ALDRICH.
2-Furfuraldehyd, 99% ALDRICH.

- 4-Tolualdehid, 99% ALDRICH.
- 4-Cianobenzaldehid, 95% ALDRICH.
- 4-Clorobenzaldehid, 97% ALDRICH.
- 4-Fenoxibenzaldehid, 96% ALDRICH.
- 4-Propoxibenzaldehid, 97% ALDRICH.
- Ciclehexanaldehid, 97% ALDRICH.
- Butiraldehid, 99+% ALDRICH.
- Fenilpropanaldehid, 99% sintetizat.
- (+)-2-Fenilpropionaldehid, 98% ALDRICH.
- Fenil acetaldehid, 90% ALDRICH.
- 2-Ciclehexen-1-ona, 97% ALDRICH.
- 1-Fenil-1-trimetilsililoxi-etilè, 98% ALDRICH.
- 2-Metil-trimetilsililoxi-1-propè, 99% ALDRICH.

3.2- Preparació dels catalitzadors.

Zeolita TS-1.

La zeolita **TS-1** es va sintetitzar al laboratori¹⁷⁷ seguint un mètode basat en la impregnació humida d'una $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ amorfa sòlida amb una solució d'hidròxid de tetrapropilamoni.

El sòlid $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ es va preparar de la següent manera. Es va hidrolitzar tetraetilortosilicat (TEOS) amb una dissolució 0.05 M d'HCl amb agitació constant per després afegir una solució de Ti(IV) butòxid en alcohol isopropílic fins obtenir una solució de color clar. Després d'uns 15 minuts, una solució aquosa al 20% d'hidròxid de tetrapropilamoni (TPAOH) fou addicionada gota a gota i agitada mecànicament durant 2 hores fins la formació del cogel. La mescla es va transvasar a un autoclau d'acer inoxidable amb interior recobert de tefló i es calfà a 175°C durant 24 hores en condicions estàtiques per tal de que cristal·litzés. El producte obtingut va ser recuperat per filtració i llavat successives voltes amb aigua destil·lada per ser finalment eixugat a 100°C durant 24 hores abans de la seua calcinació a 580°C per 3 hores. El contingut en titani es va determinar per anàlisi química i fou 2.6% (pes) de TiO_2 , el que correspon a una relació molar Si/Ti de 50.

Zeolites Beta.

Totes les zeolites del tipus Beta varen ser sintetitzades al laboratori exceptuant la CP811 (**Al-Beta**, Si/Al=13) que va ser proporcionada per P. Q. INDUSTRIES.

Vàrem sintetitzar dos tipus de **Ti-Beta**, segons l'agent mineralitzant emprat, anions F^- per obtenir característiques hidròfobes i anions $(\text{OH})^-$ per obtenir característiques hidròfiles, sempre en absència d'Al i amb el catió tetraetilamoni (TEA^+) com agent director de l'estructura (*template*).

¹⁷⁷ Serrano, D. P., Uguima, M. A., Ovejero, G., Van Grieken, R., Camacho, M., *Microporous materials*, **1995**, 4, 273.

La **Ti-Beta (F⁻)** hidròfoba va ser sintetitzada seguint el següent procediment experimental¹⁷⁸.

Es va hidrolitzar tetraetilortosilicat (TEOS) amb una dissolució aquosa d'hidròxid de tetraetilamoni (TEAOH) al 35% (pes) i H₂O₂ al 35% (pes) també, baix constant agitació. Després vàrem afegir Ti(IV) etòxid per ser també hidrolitzat amb agitació fins total evaporació de l'etanol format en la hidròlisi del TEOS. Es va addicionar una solució aquosa d'HF al 48% (en pes) sota agitació i posteriorment una suspensió en aigua de llavors de zeolita Beta desaluminitzada, obtenint un gel amb la següent composició.



La pasta resultant va ser introduïda en un autoclau d'acer inoxidable amb l'interior recobert de tefló i va ser calfada a 140°C durant 5 dies en condicions de rotació (60 rpm). El sòlid es recuperà per filtració, es llavà varies voltes amb aigua destil·lada i va ser assecat a 100°C abans de ser calcinada a 580°C per més de 3 hores. El contingut de titani va ser determinat per anàlisi química corresponent a una relació molar Si/Ti de 56 (2.3% (pes) de TiO₂).

Es va sintetitzar de la mateixa forma una zeolita Ti-Beta (F⁻) amb un 5.3% de TiO₂.

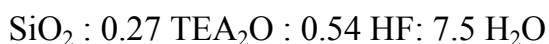
La zeolita **Ti-Beta (OH⁻)** hidrofílica va ser sintetitzada de la següent manera¹⁷⁸. Es va hidrolitzar tetraetilortosilicat (TEOS) amb una dissolució aquosa d'hidròxid de tetraetilamoni (TEAOH) al 35% (pes) i H₂O₂ al 35% (pes) també, sota agitació constant. Després vàrem afegir Ti(IV) etòxid per ser també hidrolitzat amb agitació fins total evaporació de l'etanol format en la hidròlisi del TEOS. Posteriorment una suspensió en aigua de llavors de zeolita Beta desaluminitzada va ser addicionada obtenint un gel amb la següent composició.



¹⁷⁸ Blasco, T., Cambor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Guil, J. M., Martínez, J. A., Perdigón-Melón, J. A., Valencia, S., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 75.

El gel va ser introduït en un autoclau d'acer inoxidable amb l'interior recobert de tefló i va ser calfat a 140°C durant 12 dies en condicions de rotació (60 rpm) per tal de cristal·litzar. El sòlid es recuperà per centrifugació, es llavà varies voltes amb aigua destil·lada i va ser assecat a 100°C abans de ser calcinat a 580°C per més de 3 hores. El contingut de titani va ser determinat per anàlisi química (4.9% en pes de TiO₂).

Vàrem fer la síntesi de zeolita **Beta pura sílice**^{179,180,181} partint de 30 g de tetraetilortosilicat (TEOS) i 32.99 g d'hidròxid de tetraetilamoni (TEAOH, solució aquosa al 35%). S'homogeinitzaren en un recipient i es va deixar la mescla agitant i evaporant l'etanol format en la hidròlisi del TEOS. A la solució es van afegir 3.2 g de HF (Sol. al 48% en aigua) obtenint-se un gel. A continuació, es va afegir una suspensió de llavors de zeolita Beta (0.36 g de zeolita Beta desaluminitzada en 1.5 g d'aigua). La composició molar del gel va ser la següent:



El gel resultant es va disposar en autoclau d'acer inoxidable amb l'interior recobert de tefló calfant a 140 °C i sota rotació (60 rpm) durant 24 hores. Finalment, el producte es va recuperar per filtració i després de llavar-lo amb aigua destil·lada es va calcinar a 580 °C durant 3 hores.

Les zeolites **Sn-Beta**¹⁸² es van sintetitzar al medi fluorur a partir d'un gel de composició molar:



¹⁷⁹ Camblor, M. A., Corma, A., Pérez-Pariente, J., *Zeolites*, **1993**, *13*, 82.

¹⁸⁰ Blasco, T., Camblor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Martínez, A., Prieto, C., Valencia, S., *Chem. Commun.*, **1996**, 2367.

¹⁸¹ Camblor, M. A., Constantini, M., Corma, A., Gilbert, L., Esteve, P., Martínez, A., Valencia, S., *Chem. Commun.*, **1996**, 1339.

¹⁸² Corma, A., Valencia, S., (*UOP LLC.*) *US Pat.*, 5,968,473 , **1999**.

on x pot ser 1/120 i 1/240. En la preparació el tetraetilortosilicat (TEOS) es va hidrolitzar amb agitació en solució aquosa de TEAOH (Sol. al 35% en aigua). Es va agregar $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich) en solució aquosa i la mescla es va deixar agitant i evaporant l'etanol format en la hidròlisi del TEOS. Després es va afegir el HF (Sol. al 48% en aigua) i una suspensió de llavors de zeolita Beta desaluminitzada en aigua. Es deixà la mescla resultant cristal·litzant en autoclau d'acer inoxidable amb interior recobert de tefló a 140 °C i sota rotació (60 r.p.m.) durant 2 o 3 setmanes. El sòlid es va recuperar per filtració, es va llavar amb aigua destil·lada, es va eixugar a 100 °C durant 24 hores i es va calcinar a 580 °C. Més detalls experimentals es poden trobar a la bibliografia^{144,183}.

Les zeolites **Al-Beta**^{184,144} amb distintes relacions Si/Al es van sintetitzar seguint el procediment descrit a la bibliografia, per mitjà de síntesi hidrotermal en autoclaus d'acer inoxidable amb interior recobert de tefló a 140 °C i baix rotació (60 rpm), hidrolitzant tetraetilortosilicat (TEOS) en una solució aquosa de TEAOH (Sol. al 35% en aigua). A continuació, es va agregar una solució d'Al metàl·lic dissolt en TEAOH aquós i la mescla es va deixar agitant fins completa evaporació de l'etanol format per la hidròlisi del TEOS. A continuació, es va afegir HF (Sol. al 48% en aigua) i, opcionalment, llavors de zeolita Beta desaluminitzada. Després del temps de cristal·lització requerit, els autoclaus es van refredar i els sòlids obtinguts es van filtrar i es van llavar exhaustivament amb aigua destil·lada. Les relacions Si/Al obtingudes (200, 100, 50, 25, 15 i 12) es van determinar per anàlisi química. Finalment, el material resultant es va eixugar a 100 °C durant 24 hores i es va calcinar a 580 °C.

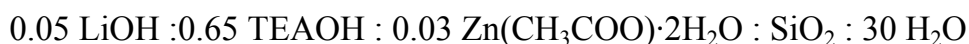
En el cas de la zeolita **V-Beta**¹⁴⁴ es va procedir de la següent forma:
37.8 g de solució aquosa de TEAOH (Sol. al 35% en aigua) es van mesclar amb 10 g de sílice. Després de 30 minuts, es va addicionar una solució de $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.35 g) en aigua (5.5 g) i la mescla es va agitar durant 30 minuts. Finalment, es van afegir llavors de zeolita Beta i el gel es va introduir en autoclau d'acer inoxidable amb interior recobert de tefló a 140 °C per 12 dies. El sòlid es va recuperar per centrifugació, es va rentar amb aigua

¹⁸³ Jacquot, R., Corma, A., Domine, M. E., *FR Demande*, 2835251, 2003.

¹⁸⁴ Camblor, M. A., Corma, A., Valencia, S., *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 2137.

destil·lada i es va eixugar a 100 °C durant 24 hores. La mostra va ser calcinada a 580 °C durant 3 hores.

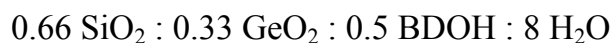
La zeolita **Zn-Beta**¹⁸⁵ va ser sintetitzada seguint el següent procediment. Una volta foren dissolts en aigua destil·lada els cations orgànics i inorgànics, es va afegir Zn(CH₃COO)·2H₂O. Poc després vàrem afegir la sílice (SiO₂) i es va deixar la mescla agitant-se 2 hores quedant una mescla de reacció amb les següents composicions molars:



La mescla es va transvasar a un autoclau d'acer inoxidable amb interior recobert de tefló i fou calfada en estàtic a 150°C durant 4 dies en un forn de convecció. Finalment el producte va ser recuperat per filtració al buit i llavat successives voltes amb aigua destil·lada per ser eixugat amb corrent d'aire a temperatura ambient. La mostra va ser calcinada en corrent d'aire a 550°C durant 6 hores.

Altres zeolites.

La síntesi del **polimorf C** de la zeolita Beta (**ITQ-17**) va ser sintetitzat seguint el procediment descrit a la bibliografia^{186,187,188} a partir d'un gel de composició molar:



emprant la forma hidròxida de benzil-DABCO(BD⁻) com SDA. La cristal·lització del gel es va dur a terme en un autoclau d'acer inoxidable recobert internament de tefló calfant a 150°C durant 15 hores en condicions estàtiques. Després de filtrar vàrem llavar amb aigua destil·lada per finalment calcinar la mostra.

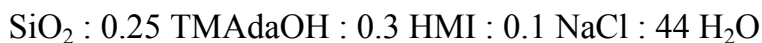
¹⁸⁵ Takewaki, T., Beck, L. W., Davis, M. E., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2674.

¹⁸⁶ Corma, A., Navarro, M.T., Rey, F., Rius, J., Valencia, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2277.

¹⁸⁷ Sastre, G., Vidal-Moya, J.A., Blasco, T., Rius, J., Jordá, J.L., Navarro, M.T., Rey, F., Corma, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4722.

¹⁸⁸ Corma, A., Navarro, M.T., Rey, F., Valencia, S., *Chem. Commun.*, **2001**, 1486.

La síntesi de la zeolita **MCM-22** es va realitzar partint del precursor laminar pura sílice tipus MWW. Aquest precursor es va sintetitzar a partir d'un gel de composició:



on HMI és hexametenimina i TMAdaOH és hidròxid de trimetiladamantamoni. La cristallització del gel es va dur a terme en autoclaus d'acer inoxidable recoberts internament amb tefló calfant a 135°C amb rotació (60 r.p.m.) durant 9 dies. Després de filtrat es va llavar successives voltes amb aigua destil·lada fins pH 9 i es va deixar en estufa a 80°C durant 12 hores. Finalment la mostra es va calcinar a 580°C durant 3 hores. Més informació del procediment emprat es pot trobar àmpliament descrit a la bibliografia^{189,190}.

Aluminosilcats mesoporosos.

El material mesoporós amorf amb titani (**Ti-SAM**) es va preparar a partir d'un cogel del tipus TiO₂-SiO₂ de la següent manera: 37.4 g de tetraetilortosilicat (TEOS) es varen hidrolitzar en 15 g de solució aquosa 0.1N d'àcid clorhídric (HCl) i 15 g d'aigua, amb agitació constant durant un poc menys de dues hores. Seguidament es va addicionar una solució de 1.02 g de tetrabutòxid de titani en 83 g de iso-propanol fins total homogeneització. A la mescla resultant (pH=2.5) se li varen afegir 2.82 g d'hidròxid de tetrapropilamoni (TPAOH) i la mescla (pH=7.5-8) es deixa gelificar durant un mínim de dues hores. El sòlid resultant es va recuperar per filtració i es va eixugar en forn de calefacció a 100°C durant tota una nit. El contingut en pes de titani es va determinar per anàlisi química i fou 2.32% de TiO₂. Per a la seua utilització com a catalitzador, el material amorf es va calcinar en atmosfera d'aire (mufla) a una temperatura de 500°C durant 5 hores.

¹⁸⁹ Nicolopoulos, S., González-Calbet, J.M., Vallet-Regí, M., Corma, A., Corell, C., Guil, J.M., Pérez-Pariente, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8947.

¹⁹⁰ Corma, A., Corell, C., Llopis, F., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., *Appl. Catal. A: General*, **1994**, *115*, 121.

El material mesoporós **MCM-41** purament silíceo es va preparar d'acord amb el següent procediment. A 5 g de $C_{16}TABr/OH$ (hidròxid/bromur d'hexadeciltrimetilamoni) i 33.5 g d'aigua MiliQ es varen afegir 8.65 g d'una solució al 25% en pes de TMAOH (hidròxid de tetrametilamoni) i la mescla fou agitada mecànicament a 40°C fins total dissolució (5-10 minuts). Després vàrem afegir 1 g de SiO_2 (Aerosil 200) i es va dispersar a temperatura ambient durant 15 minuts per afegir després 4.52 g d'Aerosil i deixar-lo un hora més en agitació per tal d'homogeneïtzar-lo. El pH fou mesurat donant al voltant de 14. La mescla de reacció fou transvasada a un autoclau d'acer inoxidable recobert internament amb tefló per deixar-la cristal·litzar durant 24 hores a 135°C i en estàtic. El sòlid es va recuperar per filtració, es va llavar repetidament fins pH neutre i es va eixugar a 60°C durant 24 hores. El surfactant oclòs es va eliminar per mitjà de calcinació a 540°C per 6 hores (2 hores en nitrogen i 4 hores en aire).

El material mesoporós **Ti-MCM-41** es va preparar seguint el següent procediment¹⁵³. A 9.59 g de $C_{16}TABr/OH$ (hidròxid/bromur d'hexadeciltrimetilamoni) i 63.71 g d'aigua MiliQ es varen afegir 16.45 g de TMAOH (hidròxid de tetrametilamoni) i la mescla fou agitada mecànicament a 40°C fins total dissolució (5-10 minuts). Després vàrem afegir gota a gota la quantitat necessària de $Ti(OEt)_4$, en funció de la relació Si/Ti que volíem obtindre, a temperatura ambient i tapat amb parafilm i va ser agitat mecànicament durant 2 hores per afegir després 10.46 g d'Aerosil i deixar-lo un hora més en agitació i tapat. El pH fou mesurat donant al voltant de 13. La mescla de reacció fou transvasada a un autoclau d'acer inoxidable recobert internament amb tefló per deixar-la cristal·litzar durant 48 hores a 100°C i en estàtic. El sòlid es va recuperar per filtració, es va llavar repetidament fins pH neutre i es va eixugar a 60°C durant 24 hores. El surfactant oclòs es va eliminar per mitjà de calcinació a 540°C per 6 hores (1 hora en nitrogen i 5 hores en aire), o per extracció àcida. L'eliminació del “*template*” es va determinar per l'absència de nitrogen en les mostres per mitjà d'anàlisi elemental.

El material mesoporós **Ti/MCM-41** amb el titani incorporat mitjançant l'ancoratge (“*grafting*”) es va sintetitzar d'acord amb el següent procediment¹⁵⁴. Es va dissoldre

diclorur de titanocé en cloroform i es va deixar que difonguera en una mostra de MCM-41 pura sílice durant 30 minuts. L'ara roig MCM-41 fou tractat "in situ" amb trietilamina per tal d'activar els silanols superficials del material. El color de la suspensió va canviar de roig a taronja i després a groc en un període de 2 hores. Després de llavar-lo repetidament amb cloroform es va eliminar la part orgànica (normalment 12.7% en pes) calcinant la mostra baix flux d'oxigen sec, obtenint un sòlid en pols blanc, el qual va ser analitzat químicament per obtindre el seu contingut en titani i l'estructura es va comprovar mitjançant DRX.

El material mesoporós **Sn-MCM-41** es va preparar seguint el procediment que es detalla a continuació¹⁹¹. Una solució aquosa d'hidròxid/bromur d'hexadeciltrimetilamoni (C₁₆TAOH/Br) es va mesclar amb una solució d'hidròxid de tetrametilamoni (TMAOH, sol. al 25% en aigua) i una solució aquosa de SnCl₄·5H₂O. La mescla s'homogeinitzà i la sílice es va agregar amb agitació contínua. La composició final del gel va ser:



on x varia entre 0.04 i 0.01. El C₁₆TABr es va intercanviar parcialment per a compensar la pèrdua de (OH)⁻ produïda per la incorporació de SnCl₄ al gel de síntesi. El gel es va disposar en un autoclau d'acer inoxidable amb interior recobert de tefló i es va calfar a 135°C per 24 hores en estàtic. El sòlid resultant es va recuperar per filtració, es va llavar amb aigua destil·lada, es va assecar a 60°C per 24 hores, i posteriorment es va calcinar a 540°C en N₂ 1 hora i en aire 6 hores.

El material mesoporós **Al-MCM-41** es va sintetitzar d'acord amb el procediment descrit a la bibliografia de la forma següent. A una dissolució de cetiltrimetil amoni (3.68 g) i hidròxid de tetrametil amoni (8.49 g) en aigua destil·lada (32.6 g) se li va afegir hidròxid d'alumini (0.48 g) i la mescla va ser agitada de forma moderada (200 rpm) durant

¹⁹¹ Corma, A., Navarro, M. T., Nemeth, L. T., Renz, M., *Chem. Commun.*, **2001**, 412, 423.

poc més d'un hora. A continuació se li va afegir la sílice (5 g, Aerosil, Degussa) i la mescla es mantingué en agitació fins homogeneïtzació, aproximadament 1 hora més. El pH del gel resultant fou de 13.6. El gel es va sotmetre a cristal·lització hidrotermal a 150°C durant 24 hores en estàtic en un autoclau d'acer inoxidable amb l'interior recobert de tefló. Després d'aquest temps el pH ha baixat a 11.6 i el sòlid resultant fou rentat repetidament amb aigua destil·lada (0.5 litres per gram) i eixugat a 60°C durant 24 hores abans de ser calcinat baix atmosfera de N₂ (4 hores) i després O₂ (6 hores) en un reactor de quars a 540°C.

Zeolites deslaminades.

La preparació de la zeolita deslaminada **ITQ-2** es va fer a partir del precursor laminar tipus MWW i va comprendre diversos passos: unflament, dispersió, floculació i calcinació. En primer lloc, a 10 g del precursor laminar dispersats en 40 g d'aigua se li van addicionar 200 g de solució d'hidròxid de cetiltrimetilamoni (CTAOH, Sol. al 29% en aigua) i 50 g d'hidròxid de tetrapropilamoni (TPAOH, Sol. al 50% en aigua), arribant el pH final a un valor de 12.5. La mescla es va calfar a 50°C per 16 hores per a facilitar l'unflament de les làmines del material. Després, la suspensió es va sotmetre a un tractament per ultrasons durant 1 hora, per a dispersar les làmines, i el pH es va disminuir fins a arribar a 3.0 per addició d'HCl facilitant la floculació del sòlid deslaminat. Aquest últim es va recuperar per centrifugació, es va llavar amb aigua destil·lada, es va eixugar a 60°C per 12 hores, i es va calcinar a 540°C per 3 hores en N₂ i després durant 6 hores en aire.

Per a obtindre la zeolita deslaminada **Ti-ITQ-2** vàrem incorporar el Ti per mitjà d'un procés d'ancoratge o "*grafting*" sobre la superfície del material ITQ-2^{192,193}. En el procediment, 10 g d'ITQ-2 es van deshidratar a 300°C i al buit durant 2 hores. A continuació, es va agregar una solució amb la quantitat adequada de diclorur de titanocé en 90 g de cloroform, agitant la suspensió a temperatura ambient i sota atmosfera inerta de N₂

¹⁹² Corma, A., Fornés, V., Perguer, S. B., Maesen, Th. L. M., Buglass, J. G., *Nature*, **1998**, 396, 353.

¹⁹³ Domine, M. E., Corma, A., Fornés, V., Díaz, U., Jordá, J. L., Rey, F., *WO 0034181 A1*, **2000**.

durant 2 hores. A continuació, es va agregar una solució de trietilamina en 10 g de cloroform (relació $\text{NEt}_3 / \text{TiCp}_2\text{Cl}_2 = 1$). El sòlid es va recuperar per filtració, i després de llavar-lo exhaustivament amb diclorometà, es va calcinar a 540°C en N_2 (1 hora), i en aire (6 hores).

La síntesi de l'**ITQ-6** es va realitzar a partir del precursor laminar tipus PREFER i que a l'igual que amb la ITQ-2 el procés consta de 4 etapes: unflament, dispersió, floculació i calcinació. El procés d'unflament es va fer a partir d'una suspensió de 2 g de precursor laminar en 8 g d'aigua MiliQ la qual es va mesclar amb 40 g d'una solució 25% en pes de CTMAOH/Br (cetiltrimetilamoni) i 12 g d'altra de TPAOHBr al 40% en pes (tetrapropilamoni), sent l'intercanvi de Br^- per $(\text{OH})^-$ del 50% per al CTMA i del 30% per al TPA (emprant una resina DOWEX SBR). La suspensió, amb pH al voltant de 13, es va dur a reflux i agitació vigorosa durant 16 hores. El sòlid es va recuperar mitjançant centrifugació i va ser llavat varies voltes abans de deixar-lo en estufa a 60°C durant 12 hores. El procés de dispersió es va dur a terme fent una suspensió en aigua del sòlid i deixant-lo en un bany d'ultrasons (50W, 50Hz) 1 hora. El procés de floculació es va realitzar addicionant una dissolució d'HCl 6M fins pH 12. El sòlid es recuperat per centrifugació i rentat fins pH més o menys neutre i eixugat a 60°C 12 hores. Finalment l'etapa de calcinació es va fer a un reactor de quars a 580°C amb flux d'aire.

La síntesi de l'**ITQ-18** es va dur a terme a partir del precursor lamina Nu-6(1), el qual va ser sintetitzat de la següent forma¹⁷⁵. 1.82 g de 4,4-bipiridina fou dissolt en 10.08 g d'etanol, després vàrem afegir 20.06 g de silicat de sodi (8.02% Na_2O , 24.92% SiO_2 , 67.05% H_2O) dissolts en 13.38 g d'aigua MiliQ amb agitació magnètica seguit de l'addició d'una altra solució de 0.62 g de sulfat d'alumini (51.34% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 48.66% H_2O) amb 1.52 g d'àcid sulfúric (98%) dissolts en 22.78 g d'aigua MiliQ. La mescla resultant es va disposar en un autoclau d'acer inoxidable amb interior recobert de tefló i es va calfar a 135°C durant 3 dies. El producte resultant es va extraure per filtració i es va llavar repetidament amb aigua destil·lada. Abans d'eixugar el precursor laminar, aquest fou sotmès a un procés d'expansió emprant hidròxid d'alquilamoni quaternari a un pH de 12. Després es va rentar repetidament amb aigua destil·lada i es portà a suspensió amb un

excés d'aigua per ficar-lo a un bany d'ultrasons (50 W, 40 KHz) durant 1 hora per tal de ser deslaminat. Finalment després de la floculació en presència d'àcid clorhídric el producte es va calcinar a 580°C.

Tractaments post-síntesi.

La **sililació** de la superfície dels materials es va realitzar seguint el següent procediment: 1 g del material es va deshidratar a 300°C amb buit durant 2 hores. Després 10 g d'una solució amb la quantitat apropiada d'agent sililant (típicament, HMDS = hexametildisilazà) en tolué es va posar en contacte amb el sòlid en atmosfera de nitrogen durant 2 hores a 120°C amb agitació contínua. La mostra sil·lilada es va recuperar per filtració, es va llavar amb tolué i es va eixugar durant 24 hores a 60°C.

Els **intercanvis amb lantà** en dissolució es varen fer seguint el procediment descrit a la bibliografia^{194,195,196} que consisteix en ficar en contacte 1 g de zeolita Y-Na (CBV100) amb 5 g d'una dissolució 0.3N (aprox. 0.1M) de $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en aigua destil·lada a 82°C durant 12 hores en agitació, en un matràs de fons redó de 250 ml amb refrigerant amb recirculació d'aigua termostatitzada a 15°C. Posteriorment el sòlid resultant es va filtrar en *Butchner*, es va llavar repetidament amb aigua destil·lada i es va deixar en estufa a 100°C durant 24 hores. Aquesta operació es va realitzar 5 voltes obtenint zeolites amb diferents graus d'intercanvi. Els intercanvis també es van realitzar amb la zeolita Y-NH₄ (CBV712) de la mateixa forma que l'anterior^{197,198}.

També es varen fer intercanvis en estat sòlid seguint la metodologia descrita a la bibliografia^{199,194,198}, que consisteix en tamisar finament 1 g de la zeolita triada (Na-Y, H-Y, H-Beta) amb la quantitat corresponent de $\text{LaCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (per obtindre relacions La/Al=0.33, La/Al=0.66, La/Al=0.99) en un morter de porcellana i fer una calcinació en

¹⁹⁴ Karge, H. G., Beyer, H. K., "Zeolite chemistry and catalysis", P. A. Jacobs et al. (Editors), Elsevier Science Publishers, B. V. Amsterdam, **1991**, 547,.

¹⁹⁵ Karge, H. C., Zhang, Y., Beyer, H. K., *Catal. Lett.*, **1992**, 12, 147.

¹⁹⁶ Scherzer, J., Ritter, R. E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1978**, 17, 219.

¹⁹⁷ Aguiar, E. F. S., Valle, M. L. M., Silva, M. P., Silva, D. F., *Zeolites*, **1995**, 15, 620.

¹⁹⁸ Karge, H. G., Maurodinova, V., Zheng, Z., Beyer, H. K., *Appl. Catal.*, **1991**, 75, 343.

¹⁹⁹ Jia, C., Beaunier, P., Massiani, P., *Microp. Mesop. Mater.* **1998**, 24, 69.

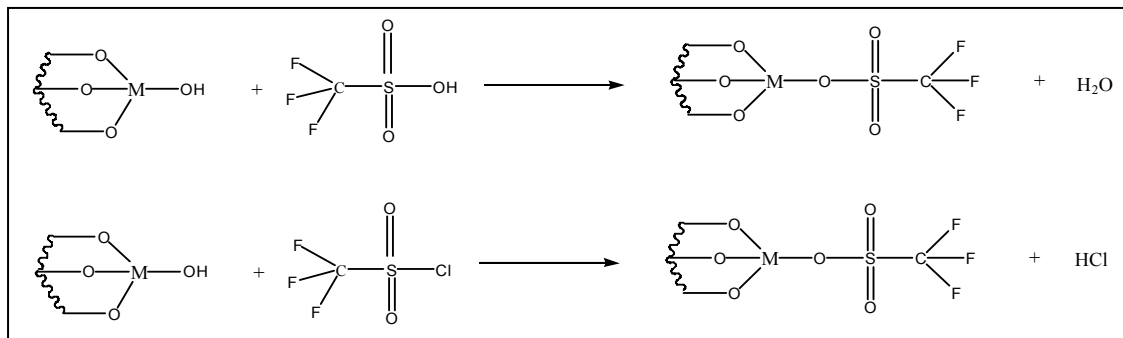
estàtic a temperatura controlada (300-550°C durant un mínim de 3 hores). Per últim es varen llavar 5 voltes amb aigua destil·lada les zeolites intercanviades.

La **calcinació** de l'**Al-Beta** (Si/Al=15) seguint el mètode descrit per van Bekkum i col·laboradors es va fer de la següent manera: Es va realitzar una calcinació en reactor tubular de quars amb control de temperatura i d'entrada i eixida de gasos en varies etapes. En primer lloc es va emprar 1 g de zeolita Al-Beta (Si/Al=12, medi F⁻) i es va calcinar en atmosfera de NH₃ (flux de 30 ml·min⁻¹) de temperatura ambient fins 400°C (gradient de 1°C·min⁻¹) i es va deixar refredar fins temperatura ambient en atmosfera de N₂ (Al-Beta-NH₄). Després es va deixar tota la nit a reflux amb 100 ml d'una solució de NaCl 1M (Al-Beta-Na). Una volta recuperat el catalitzador per filtració i posterior eixugat, es va calcinar novament però aquesta volta en atmosfera d'O₂. La calcinació va començar a temperatura ambient fins 120°C (gradient 1°C·min⁻¹) mantenint-se 6 hores a eixa temperatura, i després pujant fins 400°C (gradient 1°C·min⁻¹) 6 hores més i després deixant atemperar fins temperatura ambient. El catalitzador calcinat es va ficar en contacte amb una dissolució 0.1M de NH₄NO₃ durant 24 hores a temperatura ambient (Al-Beta-NH₄). Finalment es va calcinar amb flux de N₂ saturat en H₂O (60 ml·min⁻¹) MilliQ termostatitzada a 30°C, de temperatura ambient fins 550°C (gradient 1°C·min⁻¹) durant 3 dies (Al-Beta-H).

Addició de triflat: ens vàrem plantejar la possibilitat d'addicionar grups triflat (CF₃SO₃⁻) a catalitzadors contenint metalls de transició amb propietats d'àcids de Lewis per tal d'augmentar la força àcids dels mateixos i vore així l'efecte sobre la reactivitat i la selectivitat. El grup triflat és un grup molt electroatraient que lleva densitat electrònica al metall fent que aquest tinga encara més afinitat pels parells electrònics fent-lo més efectiu en reaccions amb atac nucleofilic. Per tal de realitzar l'addició es va fer passar un corrent de nitrogen saturat en àcid triflic per un "llit" fixe de catalitzador finament tamisat, situat en un reactor de quars amb placa porosa a una temperatura de 200°C. El corrent de nitrogen saturat en àcid triflic es va fer passar abans d'eixir a la campana d'extracció per dues trampes per a gasos contenint dissolucions saturades de base, per tal de neutralitzar l'àcid i no expulsar-lo a l'atmosfera. El fet de tindre els reactors dins de forns de calefacció a 200°C té una doble raó; per un lloc mantindre el catalitzador activat en tot moment fent que

els centres àcids estiguen totalment deshidratats, fet que afavoreix l'addició del grup triflat, i per un altre eliminar tot l'aigua que es forma en l'addició.

Açò mateix també ho vàrem fer emprant com agent triflant el clorur de trifluorometasulfonyl. En l'*esquema 3.2.1* podem veure la reacció d'addició de triflat sobre un centre metàl·lic, com pot ser el La i el Ti.



Esquema 3.2.1: Reacció d'addició del grup triflat sobre un centre metàl·lic amb propietats d'àcid de Lewis per tal d'incrementar la seua força àcida, emprant l'àcid o el clorur.

3.3- Tècniques de caracterització.

Espectroscòpia atòmica de difracció de raigs X (DRX).

Aquesta tècnica va ser emprada de forma sistemàtica després de la síntesi de cada material per identificar les diferents fases cristal·lines presents als materials sintetitzats així com el grau de cristal·linitat dels mateixos.

Les mesures es realitzaren en un difractòmetre Philips PW 1820, equipat amb esclatxa automàtica, polaritzador de grafit i un espurneig de NaI (I), a més d'un filtre de Ni per eliminar la component K_{β} , emprant la radiació K_{α} del Cu. Es varen fer escombrages des de valors de 2θ de 2 fins 140°. Les condicions de treball sigueren en tots els casos de 50 KV de tensió i 40 mA d'intensitat de corrent.

Espectrometria d'absorció en l'infraroig (IR).

Aquesta tècnica és una de les més emprades en la caracterització dels materials ja que aporta informació estructural, superficial i relativa a les característiques àcides o bàsiques del material. La informació més important que podem obtindre amb aquesta tècnica la podem agrupar en funció de la regió de l'espectre infraroig on apareix:

- Zona entre 250-1300 cm^{-1} ; apareixen les vibracions internes dels tetràedres TO_4 insensibles a les variacions d'estructura de la xarxa. Les bandes associades a estes vibracions apareixen a 1150-950 cm^{-1} (tensió asimètrica), 720-650 cm^{-1} (tensió simètrica) i 500-420 cm^{-1} (flexió de l'enllaç T-O-T). També apareixen les vibracions externes relacionades amb els enllaços entre tetràedres que són sensibles a la topologia de la xarxa. Les bandes corresponents apareixen a 650-500 cm^{-1} (vibració del doble anell) i 420-300 cm^{-1} (vibració d'obertura de por). En aquesta correlació les vibracions no s'assignen específicament als tetràedres AlO_4 o SiO_4 sinó a grups TO_4 pel que les freqüències de vibració corresponents son una mitjana de la composició de l'estructura.

- Zona entre 1300-2500 cm^{-1} ; apareixen les bandes corresponents a les vibracions de deformació de molècules orgàniques adsorbides en el material. Mitjançant l'adsorció de piridina, que és una molècula bàsica que interacciona amb els centres àcids tipus Brønsted i tipus Lewis per donar l'ió piridini (Py-H^+ , amb bandes característiques a 1655, 1627, 1545 i 1490 cm^{-1}) i l'adducte Py:AcLew (amb bandes a 1595, 1575, 1490 i 1455-1442 cm^{-1}) respectivament, podem determinar l'acidesa dels materials en quant a natura dels centres àcids, nombre de centres i força relativa associada a eixos centres.
- Zona entre 3000-4000 cm^{-1} ; ací apareixen les vibracions de tensió de l'enllaç O-H dels grups hidroxils que són sensibles a les variacions de l'estructura i de la composició. Podem distingir diferents tipus d'hidroxils: OH que pertanyen a silanols terminals o situats a l'interior de grans cavitats, no pertorbats per enllaços d'hidrogen o per interaccions amb la xarxa (apareixen les bandes a 3740 cm^{-1}); OH associats a àtoms d'alumini en la xarxa (hidroxils pont), són grups amb acidesa tipus Brønsted mitja-forta (apareixen a 3600 i 3660 cm^{-1}); OH corresponents a silanols interns (degut als defectes) que interaccionen amb la xarxa o amb altres silanols per mitjà d'enllaços d'hidrogen (apareixen a 3200-3250 cm^{-1}); i OH associats a la presència de diferents tipus d'alumini fora de la xarxa o de sílice-alúmina amorfa produïts en tractaments tèrmics o hidrotèrmics. La posició de la banda i l'acidesa del grup depèn de les característiques concretes de l'espècie formada.

Vàrem realitzar espectres infrarojos de forma sistemàtica a totes les mostres sintetitzades i aquestos es varen obtindre en un equip Nicolet 710 operant amb transformada de Furier. Per a la zona 250-1300 cm^{-1} , les mostres es varen analitzar en estat sòlid emprant la tècnica de la pastilla de KBr i la concentració de la mostra va ser del 0.5% en pes. Els estudis d'adsorció de piridina es feren amb pastilles autoconsistentes de mostra pura de 10 $\text{mg}\cdot(\text{cm}^2)^{-1}$. la mostra fou tractada calfant a 400°C i al buit fins la total eliminació de l'aigua i material orgànic absorbit sobre aquesta. A continuació es va registrar l'espectre (zona 1300-4000 cm^{-1}) a temperatura ambient. L'adsorció de piridina es va realitzar a temperatura ambient i a 5 Torr. Una volta assolit l'equilibri, les mostres es

tractaren calfant a 150, 250 i 350°C al buit durant 1 hora i l'espectre (zones entre 1300-2500 cm^{-1} i 3300-4000 cm^{-1}) es registraren a temperatura ambient.

Espectroscòpia Raman.

Aquesta tècnica va ser emprada per conèixer la coordinació del titani per a les mostres de TS-1, Ti-beta, Ti-MCM-41 i Ti-SAM.

Els espectres de Raman van ser realitzats amb un espectròmetre Raman Renishaw inVia equipat amb un microscopi Leica DMLM i un làser d'ió Ar^+ a 514 nm com a font d'excitació. Es va emprar un objectiu x50 de 8 mm de longitud òptica per tal d'enfocar el feix de llum despolaritzada en un "spot" de 2 μm de diàmetre, emprant una força de làser a la mostra de 2.0 mW. La "scattering" de Raman va ser arplegada/col·lectada amb un detector CCD en un rang de 50-2000 cm^{-1} de la regió espectral amb una resolució de 2 cm^{-1} . Cada espectre es la mitjana de 20 scans amb un temps d'exposició de 10 s cadascú.

Espectroscòpia de reflectància difusa en la regió ultravioleta-visible (UV-Vis).

L'espectroscòpia UV-visible permet obtindre informació sobre l'estat d'oxidació i coordinació dels ions de metalls de transició presents en el catalitzador així com els canvis que tenen lloc durant els processos d'adsorció o la pròpia reacció química.

Les bandes d'absorció que apareixen en la regió UV-visible (200-800 nm aproximadament) de l'espectre electromagnètic corresponen a transicions electròniques, generalment, transicions d-d d'àtoms pertanyent a les sèries de transició, de transferència de càrrega metall-lligant o lligant-metall en complexos, o transicions de camp lligant.

En el cas concret del Ti^{4+} , es tracta d'un ió amb una configuració electrònica $[\text{Ar}]4s^03d^0$, per la qual cosa no tindran lloc transicions d-d, i atès que el seu entorn de coordinació en estos materials silicis amb titani està format tan sols per àtoms d'oxigen o molècules d'aigua, tampoc tindran lloc transicions de camp lligant. No obstant, si que són

possibles transicions de transferència de càrrega dels àtoms d'oxigen als orbitals buits del metall.

Les bandes de transferència de càrrega de l'oxigen al titani depenen del seu índex de coordinació, així com de la simetria local dels àtoms d'oxigen al voltant del titani. Així, mentre en zeolites en què el titani es troba en entorns tetraèdrics ben ordenats apareix una banda estreta centrada a uns 210 nm, amb els àtoms de titani en un entorn octaèdric distorsionat, s'observa una banda ampla que s'estén des de 300 fins a 350 nm aproximadament. Espècies polimèriques de titani corresponents a titanosilicats amorfs presenten bandes a 270 nm aproximadament.

De la mateixa manera, en un mateix sòlid, s'observa una banda més estreta quan es troba deshidratat, mentre que l'addició d'aigua provoca l'augment de l'índex de coordinació del titani per la coordinació de molècules d'aigua, la qual cosa comporta un eixamplament de la banda, així com el seu desplaçament més enllà dels 270 nm.

Les mesures d'espectroscòpia UV-visible es van dur a terme sobre les mostres sense deshidratar, en un espectrofotòmetre Cary 5-G de Varian dotat d'un accessori de reflectància difusa "Praying Mantis" de Harrick, emprant com a referència sulfat de bari i zeolita Beta pura sílice. Els espectres es mostren en tots els casos normalitzats respecte al màxim de la banda de reflectància.

Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear (RMN).

En el present treball els espectres de ressonància magnètica nuclear de ^{29}Si es van obtenir en un espectròmetre Varian VXR-400WB a una freqüència de 79.5 MHz, emprant una sonda Varian d'alta velocitat per a sòlids i rotors d'òxid de Zirconium de 7 mm de diàmetre, aplicant polsos de 4.0 μs i un temps entre polsos de 60 segons, girant-se la mostra a 6.0 kHz. Els desplaçaments químics del ^{29}Si es van referir al tetrametilsilà. Els espectres obtinguts es deconvolucionaren emprant el programa Galactic PeakSolve v.1.05, ajustant els espectres per mitjà de corbes gaussianes.

En general, i per a la majoria dels materials utilitzats en aquest treball, els espectres de ressonància magnètica nuclear a angle màgic de ^{29}Si obtinguts presenten una sèrie de senyals amples assignades a distintes espècies de silici:

Espècies Q^4 : es tracta d'àtoms de Si rodejats de quatre grups $-\text{OSi}$.

Espècies Q^3 : àtoms de Si rodejats de tres grups $-\text{OSi}$ i un grup $-\text{OH}$ o $-\text{O}^-$.

Espècies Q^2 : són àtoms poc connectats a l'estructura, ja que estan units a dos grups $-\text{OSi}$ i a dos OH o $-\text{O}^-$.

Espècies Q^s : després de l'ancoratge de grups trialquilsilil a l'estructura dels materials, apareix una nova espècie denominada Q^s , a causa d'àtoms de Si units a un grup $-\text{OSi}$ de l'estructura i a tres substituents iguals o distints entre si, com ara grups metil, propil, fenil o protons. La posició a la qual apareix esta banda depèn de la naturalesa i nombre d'estos substituents.

Anàlisi textural.

Les mesures d'adsorció volumètrica d'argó (Ar) o nitrogen (N_2), segons s'indique en cada cas, es van dur a terme en un equip ASAP 2010 de Micromeritics Inc., a la temperatura de l'argó o nitrogen líquids (87.3 i 77.3 K respectivament). Prèviament les mostres es van deshidratar a una pressió de 10^{-4} torr i una temperatura de 400°C en el cas de materials calcinats, i de 200°C en materials sililats.

L'àrea superficial específica dels materials es va determinar a partir de l'equació BET (Brunauer-Emmett-Teller). La distribució del volum de por en funció del seu diàmetre, en el cas d'emprar argó, es va determinar mitjançant l'equació de Horvath-Karwazoe. En tots els casos en què es va emprar l'adsorció de nitrogen, es va aplicar l'equació de BJH (Barret-Joyner-Halenda) a la branca de desorció de l'isoterma per a calcular la distribució de pors en el rang del mesopor.

A més, es va comparar la forma de l'isoterma, a fi d'obtindre una estimació qualitativa de les característiques texturals de cada sòlid. Les isoterms d'adsorció segons la IUPAC, poden dividir-se en 6 grans grups, com es mostra en la *figura 3.3.1*.

Les isoterms de Tipus I corresponen a sòlids microporosos, com zeolites o carbons activats, amb superfícies externes relativament xicotetes i on l'adsorció màxima està determinada pel volum accessible de micropor més que per la superfície externa.

Les de Tipus II corresponen a sòlids macroporosos o no porosos, on es dona una adsorció en monocapa-multicapa sense restriccions.

Les isoterms de Tipus III són poc freqüents i es donen en sistemes macroporosos o no porosos amb interaccions adsorbat-adsorbent dèbils.

Les isoterms de Tipus IV són característiques de materials mesoporosos, presentant com a tret particular un cicle d'histeresi. Hi ha distints tipus de cicles d'histeresi, els quals es mostren en la *figura 3.3.1*. El denominat H1 correspon a aglomerats o empaquetatges compactes d'esferes aproximadament uniformes, mentre que el H2 caracteritza a estructures “ en coll de botella” o interconnexions en les xarxes de canals. Tant el H3 com el H4 corresponen a estructures laminars que donen porus en forma de badall, encara que en aquest últim el caràcter de Tipus I indica l'existència de microporositat.

Les isoterms de tipus V, poc corrents, s'assemblen a les de Tipus III en la baixa força de la interacció adsorbat-adsorbent, però tenen lloc en adsorbents porosos.

Finalment, el tipus VI representa l'adsorció escalonada en multicapa sobre una superfície uniforme i no porosa en sistemes laminars.

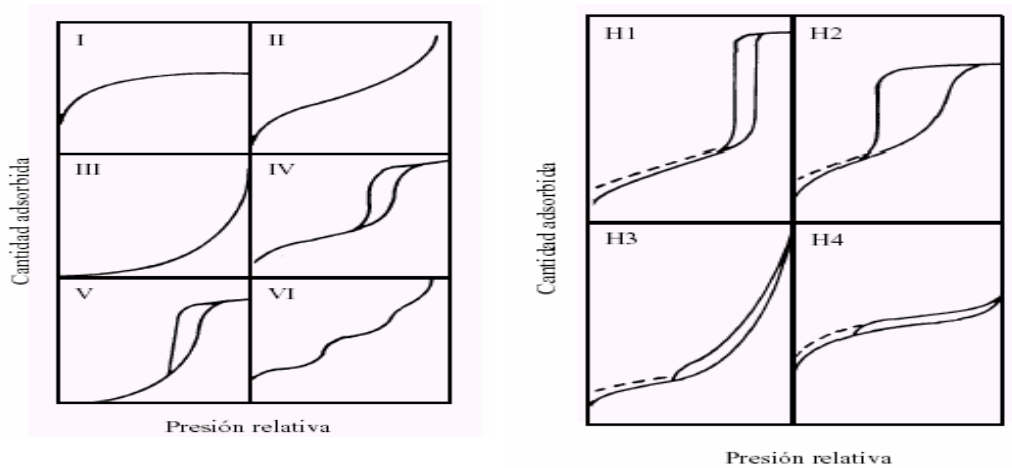


Figura 3.3.1: Principals tipus d'isotermes d'adsorció (esquerra) i de cicles d'hictèresi (dreta).

Termogavimetria (TG).

Amb aquesta tècnica podem obtindre informació de variació del pes de la mostra en funció de la temperatura a que està exposada així com els processos endotèrmics i exotèrmics que es produeixen al calfar la mostra a una temperatura programada.

Les mesures es varen realitzar a un equip NETZSCH STA 409 EP entre temperatura ambient i 800°C emprant un mínim de 20 mg de mostra, amb una velocitat de calfament de 0.036°C/min, un flux d'aire de 6 l/min i emprant caolín calcinat com a referència.

Anàlisi química.

La composició química dels diferents materials sintetitzats es va determinar de forma sistemàtica per espectrometria d'absorció atòmica, que es basa en la radiació electromagnètica absorbida pels àtoms en estat fonamental. La radiació incident procedeix d'una làmpara de càtode buit al seu interior que consisteix en un tub sellat amb ànode de tungstè a l'interior i un càtode buit construït amb el material que es vol analitzar o que

serveix de suport per a una làmina feta amb eixe material. L'atomització de la mostra es produeix per l'aspiració d'una dissolució aquosa de sals inorgàniques en la flama calenta d'un cremador que provoca la descomposició de les molècules presents a la mostra en les seues partícules gasoses elementals. La disgregació de la mostra es va fer amb una mescla de HF i HNO₃ (relació 2:1 en pes) amb el catalitzador prèviament calcinat a 900°C, ficant en contacte la mostra amb els àcids en pots de polipropilè durant 12 hores.

3.4- Reacció de Mukaiyama i de tipus Mukaiyama.

Per a les reaccions de Mukaiyama entre aldehids o cetones amb silil enol èters vàrem escollir com a substrats de referència (per a fer el test catalític dels diferents catalitzadors) el benzaldehyd i el 1-ciclehexeniloxitrimetilsilà.

El procediment experimental de la reacció es va dur a terme de la següent manera: en un matràs de vidre de 10 ml de fons redó amb dues boques vàrem pesar 25 mg de catalitzador i el vàrem ficar en una línia de buit (10^{-2} mmHg) amb mantes calefactores durant un mínim de dues hores i un màxim de 24 hores a 250°C per tal de deshidratar totalment els catalitzadors. Una volta el catalitzador ja estava activat es varen afegir 1 mmol de benzaldehyd (106 mg) a un altre matràs de 10 ml prèviament tarat en balança analítica junt a 1.5 mmol del silil enol èter (255 mg) i 1 mmol (170 mg) de n-dodecà anhidre com a patró extern de la reacció i es va dissoldre en 2 ml de dissolvent, generalment diclorometà anhidre. Vàrem afegir un “peix” magnètic recobert de tefló i deixarem la mescla 5 minuts en agitació (en un agitador magnètic amb placa calefactora) i agafàrem una alíquota de 25 μl la qual prenguérem com t_0 . El catalitzador activat i a temperatures el vàrem dur baix atmosfera inert de N_2 a un bany de silicona termostatitzat a la temperatura de reacció i vàrem connectar el matràs de dues boques amb el catalitzador a un refrigerant amb recirculació d'aigua termostatitzada a 15°C per evitar pèrdues del dissolvent, mantenint l'atmosfera inert amb un globus replenat de nitrogen. Posteriorment vàrem afegir la mescla de reacció amb xeringa de 5 ml de vidre amb punta de tefló al matràs de dues boques i vàrem ficar en marxa el cronòmetre per tal d'extraure alíquotes a diferents temps i poder dur el control de l'avanç de la reacció mitjançant la cromatografia de gasos. Les alíquotes es varen extraure amb xeringa de vidre amb punta de tefló de 100 μl , aturant l'agitació 30 segons abans d'extraure l'alíquota per tal de no minvar la quantitat de catalitzador present en la reacció. Les mostres es varen extraure sense trencar l'atmosfera inert emprant la boca lliure del matràs, el qual esta tancat per un tap de rosca amb doble junta de silicona, agafant 25 μl i filtrant-los en calent, amb filtres de membrana de PTFE de 0.45 μm de diàmetre de por, en un filtre “*Swinnex*” (Millipore) i diluint-los amb 1 ml de diclorometà. Les alíquotes les vàrem injectar en un cromatògraf de gasos per tal de seguir l'avanç de la reacció.

Les condicions de la reacció es varen variar per tal de vore millor les diferències d'activitat dels catalitzadors en estudi, en quant a quantitat de catalitzador oscil·lant els assatjos entre 20 i 100 mg, en quant a la temperatura de la reacció (de temperatura ambient a 160°C) i en quant a les concentracions dels reactius (1:1.2, 1:2, 2:3).

Per a les reaccions de tipus Mukaiyama es va procedir de forma anàloga però emprant com a substrats de referència el benzaldehid i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena. També es varen variar de forma anàloga les condicions de la reacció per vore millor les diferències d'activitat dels catalitzadors en estudi.

També es varen realitzar assatjos amb microreactors de vidre de 1-2 ml de capacitat, hermèticament tancats i amb agitació magnètica. En aquest cas els catalitzadors sigueren activats dins dels microreactors i posteriorment es va addicionar la dissolució amb els reactius i no es varen estudiar les cinètiques per evitar fuites al pendre les alíqüotes.

Els experiments per a la comprovació de l'existència o no de "*leaching*" (pèrdua de centre metàl·lic del material que passa a la mescla de reacció en forma iònica) en els catalitzadors emprats, el que comportaria l'existència de reacció catalitzada de forma homogènia, es va realitzar de la següent manera: Una volta transcorregut el temps de reacció predeterminat (al finalitzar la reacció, seguit per GC) amb una xeringa de vidre de 10 ml es va extraure tota la mescla de reacció i va ser filtrada mitjançant un filtre *Swinnex* (Millipore) d'acer inoxidable amb filtres de membrana de PTFE de 0.45 µm de diàmetre per tal d'eliminar tot el catalitzador present en la mescla de reacció. Les aigües mares es van afegir en un matràs de dues boques de fons rodó de 10 ml, net i sec. A aquesta dissolució se li va afegir una altra dissolució dels mateixos reactius de partida en les mateixes proporcions de reactiu i dissolvent però sense addicionar aquesta volta catalitzador al medi de reacció. Aquesta reacció en blanc amb les aigües mares es va realitzar amb tots els experiments dels diferents materials emprats com a catalitzadors i va ser seguida mitjançant cromatografia de gasos (GC). En cap dels casos assajats es va observar avanç de la reacció, podent descartar l'existència de metall en dissolució, el que vol dir la no existència de "*leaching*".

Amb els catalitzadors recuperats per filtració amb *Swinnex* de cada experiment, es va procedir a extraure en Soxhlet les possibles molècules orgàniques atrapades o retingudes dins del catalitzador. Es va emprar en tots els casos tolué a la seua temperatura de reflux

durant un mínim de 12 hores. En cap dels casos es va trobar productes de reacció però sí en canvi traces dels reactius de partida.

3.5- Anàlisi i identificació de productes.

Dades espectroscòpiques de reactius i productes mitjançant la cromatografia de gasos (GC).

L'anàlisi dels diferents productes de reacció es va realitzar mitjançant la cromatografia de gasos per tal de monitoritzar l'avanç de la reacció i extraure les dades necessàries per representar les corbes cinètiques d'activitat catalítica.

Totes les alíquotes de cada experiment foren analitzades a un cromatògraf FISIONS GC8000 SERIES, equipat amb un detector d'ionització de flama (FID, "*Flame Ion Detector*") i un autosampler AS 800 (CE INSTRUMENTS). La columna de separació emprada fou una ZB-5 (ZEBRON, capillary GC column) amb una fase estacionària composta per un 5% de fenil polisiloxà i un 95% dimetil polisiloxà, (0.25 mm x 30 m x 0.25 µm). Les condicions d'operació del cromatògraf foren les següents.

- Gas portador: He.
- Pressió d'He al cap de la columna 15 PSi (2 ml/min).
- Relació aire/H₂: 300 ml/min aire per 30 ml/min H₂.
- Pressió d'aire al detector: 14 PSi.
- Pressió d'H₂ al detector: 9 PSi.
- Temperatura del detector: 300°C.
- Temperatura de l'injector: 250°C.
- Flux de purga del septum: 2.5 ml/min.
- Relació d'split: (50:1) (5 ml/min).
- Tipus de Liner: split.
- Quantitat de mostra injectada: 0.5-1 µL.

Dades espectroscòpiques dels productes mitjançant l'espectrometria de masses moleculars (MS).

Tots els productes varen ser identificats de forma sistemàtica amb l'ajuda d'un equip de cromatografia de gasos (AGILENT TECHNOLOGIES, 6890N Network GC system) amb un espectròmetre de masses acoblat (AGILENT, 5973 Network Mass selective Detector) amb detector de "cuadrupol" d'or i una bomba d'alt buit (EDWARDS 1.5, ($9.8 \cdot 10^{-6}$)). Les condicions de treball foren les següents.

- Columna (GC): columna capil·lar AGILENT 19091S-433 (HP-5MS, 0.25 mm * 30 m * 0.25 μ m).
- Gas portador: He.
- Pressió d'He al cap de la columna (GC): 9.14 PSi.
- Temperatura font d'ionització (MS): 230°C.
- Temperatura línia de transferència (MS): 280°C.
- Temperatura injector (GC): 300°C.
- Relació d'split: (131:1).
- Flux d'split: 148.8 ml/min.
- Flux total: 152.6 ml/min.

3.6- Càlculs generals.

Totes les alíquotes que es varen pendre per cada experiment van ser analitzades per cromatografia de gasos amb detector d'ionització de flama (FID, “*Flame Ion Detector*”) i els càlculs es realitzaren a partir de la informació que dona el cromatograma, que bàsicament consisteix en una representació gràfica dels diferents components de la mostra en funció del temps i de la polaritat dels mateixos. Aquestos components es separen gràcies a les diferències de polaritat i de pes molecular.

Els detectors d'ionització de flama produeixen uns senyals proporcionals a la massa del producte detectat en la mostra analitzada, es a dir, que l'àrea interior del pic cromatogràfic d'eixe producte es proporcional a la seua massa en la mostra, que aquesta és una alíquota representativa del total i per tant l'àrea del pic cromatogràfic serà proporcional a la quantitat de producte present en el matràs de reacció. Per a que açò siga del tot cert tindrem que fer uns patrons de resposta (àrea obtinguda per a diferents concentracions) per a cada reactiu i producte ja que aquestos no “cremen” igual a la flama. La resposta de cada reactiu o producte dependrà de la composició química dels mateixos, sent les cadenes alifàtiques (CH_3) les que més resposta donen. Vàrem fer distintes proves i finalment escollirem el n-dodecà com a patró intern. Els factors de resposta els vàrem fer respecte al n-dodecà i agafem valor 1 per al factor de resposta relatiu (Frr) del n-dodecà per tal de poder fer una escala de valors relativa.

Els factors de resposta de cada reactiu i producte es varen calcular de la següent manera. Es van pesar dues masses conegudes de reactiu A (m_{A1}) i patró P (m_P) en un vial prèviament tarat i es van dissoldre en la quantitat necessària de dissolvent per a equiparar les concentracions que tindrem en cada experiment (reacció) a temps zero. Després vàrem pesar la meitat de quantitat de A (m_{A2}) i la mateixa de P (m_P) i es va dissoldre en la mateixa quantitat de dissolvent que per al primer vial. Es va fer el mateix amb A/4 (m_{A3}) i A/8 (m_{A4}) de forma que tenim 4 vials amb les concentracions relatives que tindrem als experiments ja que el patró no es consumirà i la seua concentració es mantindrà constant al llarg de tot l'experiment mentre que el reactiu A anirà desapareixent a mesura que reacciona per donar el producte en qüestió. Aquestos 4 vials els injectarem en el cromatògraf de gasos i obtindrem 4 cromatogrames que ens proporcionaran l'àrea

experimental de A (A_A) i P (A_P) per a cada concentració. A partir de les masses podem calcular els mmols presents dividint-les pel pes molecular de A i P.

$$\text{Equació 3.6.1} \quad n_A = \frac{m_A}{PM_A} \quad n_P = \frac{m_P}{PM_P}$$

Per obtenir la resposta (R_i) de A i P només tindrem que dividir l'àrea de cadascú (A_i) amb els mmols presents a la mostra de cadascú (n_i) de forma que tindrem.

$$\text{Equació 3.6.2} \quad R_A = \frac{\text{Àrea de A}}{\text{mols de A}} = \frac{A_A}{n_A}$$

$$\text{Equació 3.6.3} \quad R_P = \frac{\text{Àrea de P}}{\text{mols de P}} = \frac{A_P}{n_P}$$

$$\text{Equació 3.6.4} \quad R_i = \frac{\text{Àrea de i}}{\text{mols de P}} = \frac{A_i}{n_P}$$

Per obtenir els factors de resposta relatius al nostre patró intern només tindrem que dividir la resposta de cada component per la resposta del patró, d'aquesta forma podem quantificar la resposta de cadascú respecte el patró escollit.

$$\text{Equació 3.6.5} \quad Frr_P = \frac{R_P}{R_P} = 1 \quad Frr_A = \frac{R_A}{R_P} \quad Frr_B = \frac{R_B}{R_P}$$

$$\text{Equació 3.6.6} \quad Frr_A = \frac{\frac{A_A}{n_A}}{\frac{A_P}{n_P}} = \frac{A_A \cdot n_P}{n_A \cdot A_P}$$

$$\text{Equació 3.6.7} \quad n_A = \frac{A_A \cdot n_P}{A_P \cdot Frr_A} \quad n_i = \frac{A_i \cdot n_P}{A_P \cdot Frr_i}$$

Per tant, amb els Frr de cada reactiu i l'àrea dels seus pics cromatogràfics que obtenim al cromatograma podrem calcular les conversions de cada reactiu, els rendiments de cada producte, la selectivitat per a cada producte, la velocitat inicial de la reacció amb les seues constants de velocitat i el TON per a cada catalitzador.

La conversió d'un reactiu es pot expressar com els mols de substrat convertits respecte dels mols inicials de substrat.

$$\text{Equació 3.6.8} \quad C (\%) = \frac{\text{mols de substrat convertits}}{\text{mols inicials de substrat}} \cdot 100$$

El rendiment d'un producte com els mols de producte generats respecte els mols inicials de substrat.

$$\text{Equació 3.6.9} \quad R (\%) = \frac{\text{mols de producte convertits}}{\text{mols inicials de substrat}} \cdot 100$$

La selectivitat del producte C respecte a A com els mols de producte generat respecte els mols convertits de substrat.

$$\text{Equació 3.6.10} \quad S_c (\%) = \frac{\text{mols de producte c}}{\text{mols de substrat convertits}} \cdot 100 = \frac{R_c}{C_A} \cdot 100$$

Per tant el sumatori de totes les selectivitats dels diferents productes respecte al reactiu A serà 100 ja que no podem tindre més rendiment que conversió.

$$\text{Equació 3.6.11} \quad S_C (\%) + S_D (\%) + S_E (\%) + \dots = 100$$

Per a poder comparar l'activitat dels diferents catalitzadors s'empra el concepte de TON (“*Turn Over Number*”) que mesura l'activitat catalítica de cada centre metàl·lic del catalitzador per a un temps determinat, es a dir, els mols de reactiu convertit per a cada centre actiu a un temps concret. Ho podem referir al nostre producte desitjat o a la conversió en general.

$$\text{Equació 3.6.12} \quad TON = \frac{\text{mols de producte convertits}}{\text{mols de Centre Metàl·lic} \cdot t}$$

$$\text{Equació 3.6.13} \quad TON = \frac{\text{mols de substrat convertits}}{\text{mols de Centre Metàl·lic} \cdot t}$$

Com que els mols de substrat convertit en funció del temps és la velocitat d'eixa reacció, podem expressar-ho de la següent manera.

$$\text{Equació 3.6.14} \quad TON = \frac{r_0}{\text{mols de Centre Metàl·lic}}$$

Per a temps curts de la reacció podem considerar la cinètica de la mateixa com de primer ordre, per tant per a valors de conversió menors del 10% podem ajustar els punts de la cinètica a una recta que passarà per l'orige (n_{S0}) amb una pendent dC/dt , veure figura 3.6.1.

Equació 3.6.15
$$r_0 = \frac{dn_s}{dt} = n_{s0} \frac{dC_s}{dt}$$

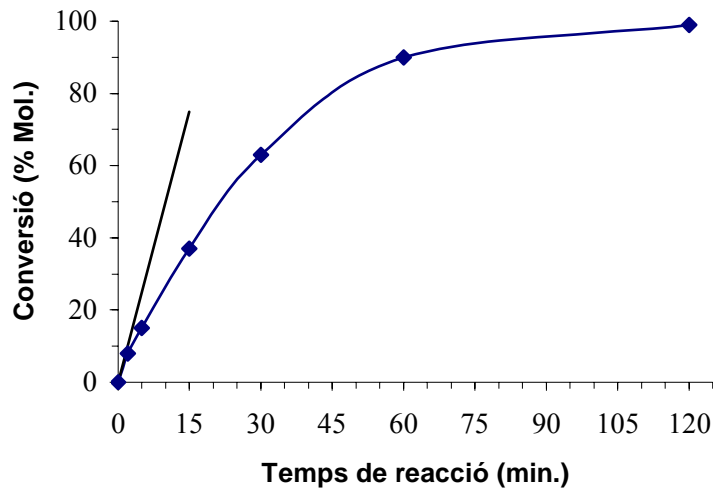


Figura 3.6.1: Representació de la conversió del substrat front al temps on es pot veure com a temps curts de reacció la cinètica es pot ajustar a ordre 1.

Per a garantir que cada experiment ha sigut dut a terme correctament és indispensable realitzar el seu balanç de massa i el seu balanç molar. El balanç de massa serà la diferència entre la massa inicial de tots els reactius i la final, i ho podem expressar com:

Equació 3.6.16
$$\text{Balanç Massa} = \frac{\text{Massa inicial}}{\text{Massa final}} \cdot 100$$

Siguent la massa inicial el sumatori de la massa de cada reactiu, que és una dada experimental directa, i la massa final el sumatori de la massa del que queda de reactius més el sumatori de la massa de tots els productes, tret a partir de les dades cromatogràfiques.

Per tal de realitzar el balanç molar pendrem només el reactiu limitant com a referència. Es defineix com la diferència entre els mols inicials de reactiu limitant i els mols finals d'aquest més el sumatori dels mols dels productes formats on intervé el reactiu limitant. El podem expressar de la següent manera:

$$\text{Equació 3.6.17} \quad \text{Balanç Molar} = \frac{\text{Mols inicials reactiu limitant}}{\text{Mols finals reactiu limitant} + \text{sumatori mols producte on intervé reactiu limitant}} \cdot 100$$

4- RESULTATS I DISCUSSIÓ. ESTUDI DE L'ACTIVITAT CATALÍTICA.

Com ja es va argumentar en la introducció del present treball, el desenvolupament de catalitzadors sòlids actius i selectius per a la formació de nous enllaços C-C és un tema de gran interès. Àcids sòlids de Brønsted estan emprant-se de forma comercial en reaccions catalítiques tal com alquilacions, dimeritzacions, acil·lacions, etc^{200,201,202,203}. Sòlids bàsics com per exemple zeolites alcalines substituïdes, òxids alcalinoterris^{96,204}, hidrocalcites^{140,205,206,207,208} o ALPON's^{209,210}, han sigut emprats satisfactòriament per a reaccions nucleofíliques en les que intervenen espècies tipus carbanió per a la formació de nous enllaços C-C mitjançant alquilacions, condensacions aldòliques o de Knoevenagel, addicions de tipus Michael, entre altres. Els àcids de Lewis també han sigut emprats àmpliament com a catalitzadors en reaccions d'alquilació, polimerització, Friedel-Crafts, acil·lacions així com per a condensacions tipus aldòlica i altres relacionades⁷. Àcids de Lewis derivats de Ti, Sn, Zn, Al i terres rares, a més d'altres, s'han utilitzat amb quantitats estequiomètriques o catalítiques per a la preparació de productes d'addició aldòlica creuada mitjançant la reacció d'aldehids o cetones amb silil enol èters o sililacetals de cetena, conegudes com la reacció de Mukaiyama i reacció de tipus Mukaiyama^{67,68,106,211,212}. Alguns catalitzadors heterogenis tal com polímers àcids, argiles, sílice-alúmina amorfa i zeolites amb metalls incorporats (ZSM-5 i Beta) també han sigut descrits com a actius en aquest tipus de reacció^{50,79,213,214}.

²⁰⁰ Yamamoto, H., Hasegawa, A., Ishihara, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4077.

²⁰¹ Kobayashi, S., Manabe, K., Limura, S., *Chem. Commun.* **2002**, 94.

²⁰² Corma, A., *J. Catal.*, **2003**, *216*, 298.

²⁰³ Kobayashi, S., Mori, Y., Manabe, K., *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 2537.

²⁰⁴ Aramendia, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruiz, J.R., Urbano, F.J., *Appl. Catal. A*, **2003**, *255*, 301.

²⁰⁵ Parker, L.M., Milestone, N.B., Newman, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, *34*, 1196.

²⁰⁶ Drezdon, M. A., *Inorg. Chem.*, **1998**, *27*, 4628.

²⁰⁷ Tichit, D., Coq, B., *Cat. Tech.*, **2003**, *7*, 206.

²⁰⁸ Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Epping, K., Velty, A., *J. Catal.*, **2004**, *225*, 316.

²⁰⁹ Delsarte, S., Florea, M., Grange, P., *Silicates Industriels* **2004**, *69*, 69.

²¹⁰ Climent, M. J., Corma, A., García, H., Guil-López, R., Iborra, S., Fornés, V., *J. Catal.*, **2001**, *197*, 385.

²¹¹ Yamamoto, Y., Maruyama, K., Matsumoto, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, *105*, 6963.

²¹² Mukaiyama, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *16*, 817.

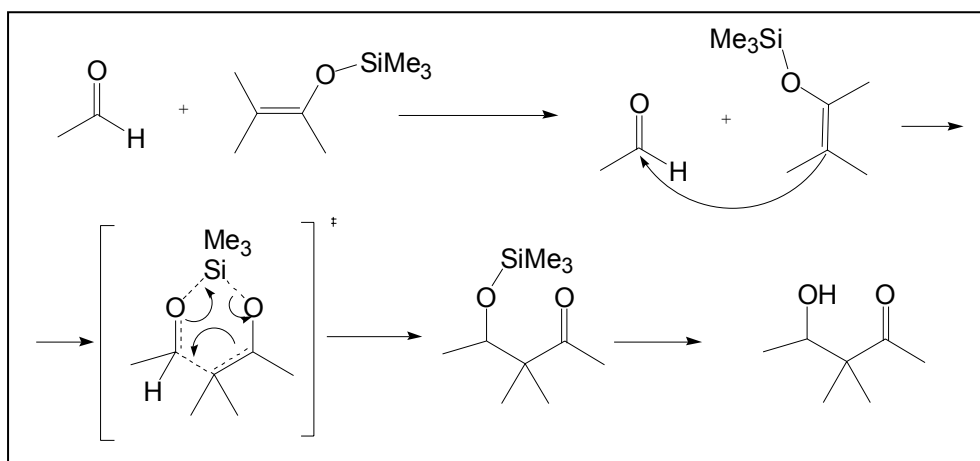
²¹³ Teck-Peng, L., Xu-Ran, L., *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 10789.

²¹⁴ Matsushashi, H., Tanaka, M., Nakamura, H., Arata, K., *Appl. Catal. A*, **2001**, *208*, 1.

4.1- Reacció de Mukaiyama amb silil enol èters.

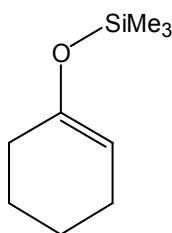
Reacció tèrmica.

El mecanisme de la reacció no catalitzada entre un silil enol èter i un aldehyd, descrit per Gung i col·laboradors¹¹³, suggereix que la reacció es du a terme més per la nucleofilia del doble enllaç del silil enol èter que no per l'activació del carbonil de l'aldehyd per part del silici. El mecanisme proposat es pot veure en el següent esquema on es pot observar com la reacció transcorreix per un estat de transició cíclic de sis membres, on el silici del trimetilsilil està coordinat als dos oxigens afavorint la migració del grup trimetilsilil (TMS) una volta s'ha format el nou enllaç C-C.



Esquema 4.1.1: Mecanisme de la reacció no catalítica de Mukaiyama entre un silil enol èter i un aldehyd.

Per tal de dur a terme l'estudi de la reacció de Mukaiyama es va escollir el ciclohexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd com a substrats de la reacció model. Es va escollir el ciclohexeniloxi trimetilsilà perquè és un substrat poc nucleòfil i molt comunament emprat en la bibliografia en la reacció homogènia de Mukaiyama i perquè és un producte comercial relativament barat.



En primer lloc es realitzà la reacció en absència de catalitzador per avaluar la conversió en condicions purament tèrmiques.

Quan el ciclehexeniloxi trimetilsilà (1.5 mmol, 255 mg) es fa reaccionar amb el benzaldehyd (1 mmol, 106 mg) a la temperatura de reflux del diclorometà (40°C) en absència de catalitzador durant 24 hores, no s'obté gens de conversió al producte de condensació, fins i tot, quan la temperatura de reacció es augmentada fins a la temperatura de reflux del ciclehexeniloxi trimetilsilà (160°C), o quan s'incrementa la concentració dels reactius (2:3), o quan es du a terme en absència de dissolvent a la temperatura de reflux del silil enol èter.

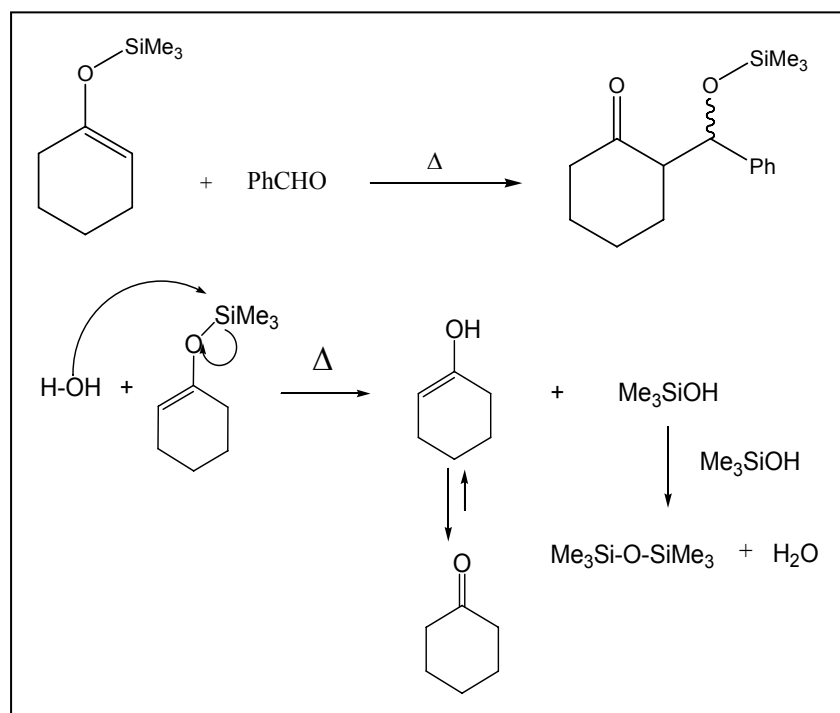
Taula 4.1.1: Reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà induïda tèrmicament.

Quantitat de reactius	Temperatura (°C)	Dissolvent	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat POTMS (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
						molar	massa
1:1.5	40	CH ₂ Cl ₂	0	-	9	95	96
2:3	40	CH ₂ Cl ₂	0	-	12	96	97
2:3	160	Tolué	0	-	13	97	97
2:3	160	Tolué ^a	3	66	6	98	97
2:3	160	no	2	70	5	98	98

Condicions de la reacció: 1-2 mmol de PhCHO (106-212 mg), més 1.5-3 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255-510 mg), dissolt en 2 ml de dissolvent a la temperatura de reacció, sense emprar cap catalitzador durant 24 hores. ^a Reacció duta a terme amb 50 mg de tamís molecular de 4A (activat) al medi de reacció.

S'ha descrit alguns exemples on l'addició de tamís molecular de 4A afavoreix la reacció de Mukaiyama. En el nostre cas, a pesar d'afegir tamís molecular de 4A en el medi de reacció no es va observar una conversió significativa (*taula 4.1.1*).

Els resultats mostren que el silil enol èter de la ciclohexanona és un nucleòfil massa feble per poder fer la reacció de Mukaiyama amb l'únic ajut de la temperatura com a forma d'activar el grup carbonil, sent necessària la utilització d'un catalitzador. En canvi, sí que reacciona moderadament amb les molècules d'aigua que poden estar presents en el medi de reacció obtenint ciclohexanona i trimetilsilanol com a productes primaris de la hidròlisi, tal com mostra el següent esquema. També es pot observar la formació d'hexametildisiloxà i aigua com a productes secundaris de la hidròlisi.



Esquema 4.1.2: Diagrama de la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclohexeniloxi trimetilsilà induïda tèrmicament i reacció d'hidròlisi del ciclohexeniloxi trimetilsilà.

Per tant, la clau de la reacció residirà en trobar el catalitzador amb les propietats d'adsorció i d'àcid de Lewis apropiades per a adsorbir els reactius i que els centres metàl·lics

actius es coordinen amb l'oxigen del carbonil del benzaldehid, llevant-li la suficient densitat electrònica com per a fer el carboni més electrofílic i fer així possible l'atac nucleofílic del doble enllaç del silil enol èter adsorbit, minimitzant en el possible la reacció competitiva d'hidròlisi del silil enol èter.

Reacció catalitzada per tamisos moleculars purament síliceos.

En primer lloc, es realitzà la reacció en presència de diferents tamisos moleculars purament síliceos per tindre els experiments en blanc, es a dir, sense haver introduït cap metall dins de la seua xarxa. Es va fer en presència de tamisos moleculars tant amorfs com ordenats, microporosos com mesoporosos, sense contindre cap metall amb propietats d'àcid de Lewis, per avaluar les seues propietats d'adsorció.

Es varen emprar dues sílices amorfes i microporoses comercials i dos materials sintetitzats al laboratori, una zeolita microporosa Beta i una sílice mesoporosa "ordenada" tipus MCM-41, totes amb un àrea superficial relativament gran i amb silanols relativament accessibles (les seues propietats més interessants es troben resumides en la *taula 4.1.2*).

Taula 4.1.2: Característiques més interessants dels tamisos moleculars purament síliceos emprats com a catalitzadors en la reacció de Mukaiyama.

Tamís	Relació	Comercial	Estructura	Rango	Silanols	Àrea
molecular	Si/Al				accessibles	B.E.T. (m ² ·g ⁻¹)
Sílica Aerosil 200	∞	Degussa	amorfa	macroporosa (externa)	Si	200
Sílica Gel GE0050	∞	Scharlau	amorfa	macroporosa (externa)	Si	500
Beta (ps)	∞	no	ordenada	microporosa	Si	586
MCM-41 (ps)	∞	no	ordenada*	mesoporosa	Si	858

* La MCM-41 és un material amorf però amb ordre a llarga distància, per a més informació vore la part d'introducció.

A pesar de ser materials amb una gran àrea superficial amb gran quantitat de grups silanols (Si-OH), no presenten activitat catalítica en la reacció de Mukaiyama tal i com mostra la *taula 4.1.3*.

Taula 4.1.3: Activitat catalítica de tamisos moleculars purament síliceos en la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà a 40°C.

Catalitzador	Relació	Conversió	Selectivitat	Hidròlisi silil	Balanç (%)	
	Si/Al	PhCHO (%)	POTMS (%)	enol èter (%)	molar	massa
Sílica Aerosil 200	∞	0	-	6	98	98
Sílica Gel GE0050	∞	0	-	7	98	96
Beta (ps)	∞	0	-	3	97	98
MCM-41(ps)	∞	0	-	8	97	97

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1.5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), dissolt en 2 ml de diclorometà a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat (250°C, 2 hores al buit), durant 24 hores de reacció.

En cap dels casos es va obtindre el producte d'addició aldòlica però sí, en canvi, una lleugera conversió del silil enol èter per donar els productes de la seua hidròlisi, veient com la capacitat d'adsorció dels diferents materials síliceos i la feble acidesa dels seus silanols és insuficient per catalitzar la reacció de Mukaiyama entre el silil enol èter de la ciclehexanona i el benzaldehyd.

L'elecció de l'àcid de Lewis incorporat al tamís molecular serà la clau de la reacció i com a punt de partida es va escollir la zeolita Beta amb diferents metalls amb propietats d'àcid de Lewis.

4.1.1- Reacció catalitzada per tamisos moleculars microporosos zeolítics que contenen àcids de Lewis.

Per tal de veure si els centres Lewis presents en els materials zeolítics amb metalls a la seua xarxa són accessibles i actius en la reacció d'addició aldòlica de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd, es sintetitzaren diferents zeolites Beta sense alumini introduint metalls típicament Lewis (Ti, Sn, V, Zn) a la seua xarxa, dels quals es ben coneguda la seua activitat en condicions homogènies.

Es realitzaren 6 assatjos, en les mateixes condicions de reacció, emprant com a catalitzador: una mostra de zeolita Ti-Beta sintetitzada en medi $(OH)^-$ (amb un 4.9% de TiO_2), dues mostres de zeolites Ti-Beta sintetitzades en medi F^- (amb un contingut de titani (TiO_2) del 2.3% i 5.3% cadascuna), una de zeolita Sn-Beta (amb un 2.1% de SnO_2), una mostra de Zn-Beta (10.4% de ZnO) i una mostra de zeolita V-Beta (amb un contingut de vanadi (V_2O_5) del 1%).

Sorprenentment, en cap dels casos es va obtindre activitat catalítica amb els materials zeolítics sintetitzats al laboratori (*taula 4.1.4*).

Taula 4.1.4: Activitat catalítica per a zeolites Beta amb diferents metalls àcids de Lewis per a la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd.

Catalitzador	MO ₂ (%)	Relació Si/Al	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat POTMS (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
						molar	massa
Ti-Beta (OH ⁻)	4,9	∞	0	-	4	98	97
Ti-Beta (F ⁻)	5,3	∞	0	-	15	98	96
Ti-Beta (F ⁻)	2,3	∞	0	-	12	97	97
Sn-Beta	2,1	∞	0	-	18	96	97
Zn-Beta	10,4	∞	0	-	4	96	97
V-Beta	1,0	∞	0	-	18	95	98

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO, més 1.5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà, dissolt en 2 ml de diclorometà a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C) i emprant de 25 mg de catalitzador activat prèviament (2 hores al buit, a 250°C), durant 24 hores de reacció.

Es varen caracteritzar els centres metàl·lics formats en els diferents materials mitjançant tècniques cristal·logràfiques (DRX), tècniques d'espectroscòpia d'I.R. i espectroscòpia d'UV-Vis. La *figura 4.1.1* mostra les bandes de transferència de càrrega de l'espectre UV-Vis de la zeolita Ti-Beta (5.3 i 2.3% de TiO_2), les quals corresponen a la presència de Ti^{IV} , coordinat tetraèdricament (bandes al voltant de 210 nm).

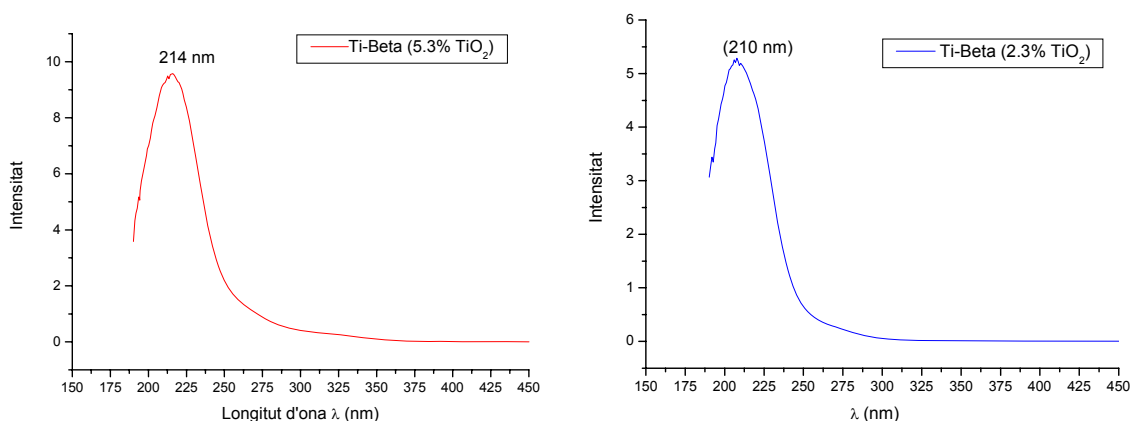


Figura 4.1.1: Bandes de transferència de càrrega de l'espectre UV-Vis de la Ti-Beta (2.3 i 5.3% de TiO_2) les quals corresponen a la presència de Ti^{IV} (210-215 nm) tetraèdricament coordinat.

Es varen fer els mateixos experiments augmentat la quantitat de catalitzador (100 mg) però l'activitat dels materials continuava sent nul·la.

Els resultats pareixen indicar varies possibles causes:

1. Els centres metàl·lics formats en les diferents zeolites Beta sintetitzades no són accessibles, bé perquè es troben situats en l'interior de les parets del material o bé perquè es troben endinsats en els pors en posicions inaccessibles als reactius.
2. Els centres metàl·lics formats no són prou àcids com per a activar suficientment el grup carbonil en les nostres condicions de reacció.

3. El producte format queda retés dins dels pors bloquejant l'entrada de nous reactius.

En tots els experiments es va activar tèrmicament el catalitzador durant un mínim de dues hores a 250°C i al buit (10^{-2} atm.) per evitar l'efecte de possibles molècules d'aigua adsorbida pel catalitzador. Aquestes molècules d'aigua no només poden afavorir la reacció competitiva de la hidròlisi del silil enol èter sinó que també poden desactivar els centres metàl·lics al coordinar-se amb ells, disminuint la seua força àcida.

Es varen realitzar els assatjos d'extracció en "Soxhlet", amb tolué a la seua temperatura de reflux durant 12 hores, de tots els catalitzadors emprats. En cap cas es va obtindre productes de condensació i sí en canvi traces dels productes de reacció. Aquestos resultats descarten que la falta d'activitat catalítica es deu a la retenció dels productes en l'interior dels pors del catalitzador.

És acceptat que el paper dels àcids de Lewis en aquesta reacció és coordinar-se amb l'oxigen de l'aldehyd per fer així més electropositiu el seu carboni i propiciar d'eixa forma l'atac per part del doble enllaç del silil enol èter. Per tant, és possible que els diferents centres àcids sí siguen actius per activar el carbonil del benzaldehyd però en canvi siga el silil enol èter de la ciclehexanona el que té problemes per arribar al carbonil activat (impediment estèric, problemes de difusió, problemes d'adsorció) o bé que l'activació siga insuficient per fer la reacció amb un nucleòfil tan feble com el silil enol èter emprat. També seria possible pensar que els centres metàl·lics formats en l'interior de la xarxa dels materials sintetitzats presenten menor acidesa a causa de l'entorn electrònic de la pròpia xarxa que els fan menys actius davant la reacció de Mukaiyama en les nostres condicions de reacció.

Aquesta qüestió s'abordarà més endavant amb la utilització d'un altre substrat més polar i més nucleòfil.

Intercanvis amb lantà.

El lantà ha sigut descrit com a catalitzador actiu en reaccions d'addició aldòlica de Mukaiyama tant homogènies com heterogènies^{78,215}. Recentment Shibasaki i col·laboradors varen descriure addicions aldòliques asimètriques directes mitjançant la utilització d'un catalitzador heterodinuclear que conté lantà^{216,217}.

Amb l'objectiu de millorar l'accessibilitat dels centres metàl·lics dels catalitzadors als reactius, es va pensar fer intercanvis amb lantà. Es varen fer per impregnació en estat sòlid i per intercanvi iònic en dissolució, en zeolites amb alts continguts d'alumini superficial, tractant de generar centres àcids de lantà accessibles als reactius.

Es va pensar que fer intercanvis en estat sòlid afavorirà els intercanvis de l'alumini més extern, es a dir, més superficial i per tant més accessible. En canvi, els intercanvis en dissolució es poden produir en qualsevol part de la zeolita ja que el lantà dissolt sí que pot difondre a través dels pors arribant als centres d'alumini més endinsats en la xarxa.

En primer lloc, es van intercanviar diferents mostres de zeolites Y comercials, la Na-Y (CBV 100) que és una zeolita amb gran quantitat d'alumini (relació Si/Al=2.6) i H-Y (obtinguda a partir de la calcinació de la zeolita comercial NH₄-Y (CBV 712), de relació Si/Al=13). En aquesta ocasió sí es va obtindre activitat catalítica dels materials intercanviats i els resultats de la seua activitat es poden veure en la següent taula (4.1.5).

Amb les zeolites tipus Y intercanviades, en el millor dels casos es va obtindre un 59% de conversió després de 20 hores de reacció i tal i com es pensava, les mostres intercanviades en estat sòlid tenen major activitat que les mostres intercanviades en dissolució, tot i intercanviar una quantitat de lantà molt similar. Aquestos resultats indiquen que a les zeolites Y intercanviades s'han format centres de lantà accessibles i actius per a aquest tipus de reacció.

²¹⁵ Kobayashi, S., Nagayama, S., Busujima, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8287.

²¹⁶ Yamada, Y.M.A., Yoshikawa, N., Sasai, H., Shibasaki, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1996**, 36, 1871.

²¹⁷ Gröger, H., Vogel, E.M., Shibasaki, M., *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1137.

Taula 4.1.5: Activitat catalítica per a diferents zeolites Y intercanviades amb lantà per a la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà a 40°C.

Catalitzador	Relació	Intercanvi de lantà	La ₂ O ₃ (% en pes)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
	Si/Al						molar	massa
Na-Y-La (d)	2,6	en dissolució	12,3	2	99	9	98	95
Na-Y-La (s)	2,6	estat sòlid	14,3	15	99	28	99	97
Na-Y-La-Tf	2,6	estat sòlid	14,3	48	98	20	96	97
H-Y-La (d)	13	en dissolució	2,1	23	99	35	98	96
H-Y-La (s)	13	estat sòlid	3,6	59	99	14	97	98
Al-Beta-La (s)	13	estat sòlid	8,54	100	99	23	96	98

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1.5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, 2 hores al buit) durant 20 hores de reacció.

Es va fer un experiment amb la mostra de zeolita Na-Y-La per augmentar la força àcida del lantà addicionant a aquest un grup triflat (F₃CSO₃⁻), que és un grup molt electroatraient. Tot hi haver un increment considerable de l'activitat del catalitzador, el rendiment continuava sent moderat tal i com es mostra en la *taula 4.1.5*.

També es va intercanviar en estat sòlid la zeolita Beta comercial amb alumini (CP811, de relació Si/Al=13) amb lantà, i quan va ser emprada com a catalitzador en les mateixes condicions es va aplegar a conversions quantitatives en només 6 hores de reacció amb alta selectivitat (*taula 4.1.5*). La major activitat de la zeolita Beta intercanviada respecte de les zeolites Y intercanviades indica que en les zeolites Beta s'ha aconseguit intercanviar centres metàl·lics més accessibles i actius per a la reacció de Mukaiyama.

A la vista dels nous resultats, dues hipòtesis pareixen les més lògiques:

1. En el cas de les zeolites Beta amb Ti, Sn, V i Zn no es tracta d'una qüestió de reactivitat dels centres àcids sinó d'accessibilitat (per la localització dels centres actius dins de la xarxa, per factors d'impediment estèric dels reactius o per problemes d'adsorció-difusió en la zeolita) i per el contrari els centres de lantà sí són accessibles.

2. Els centres metàl·lics formats en les zeolites Beta amb Ti, Sn, V i Zn no són suficientment actius en les nostres condicions de reacció mentre que els centres de lantà sí ho són.

A la vista de l'elevada activitat catalítica de la zeolita Beta intercanviada amb lantà, es va realitzar un estudi de la seua acidesa mitjançant la tècnica d'adsorció-desorció de piridina i anàlisi per I.R. En els espectres corresponents (*figura 4.1.2*) es poden veure les bandes associades a la interacció piridina-lantà, piridina-alumini el que indica que tenim acidesa de Lewis tant del lantà com de l'alumini.

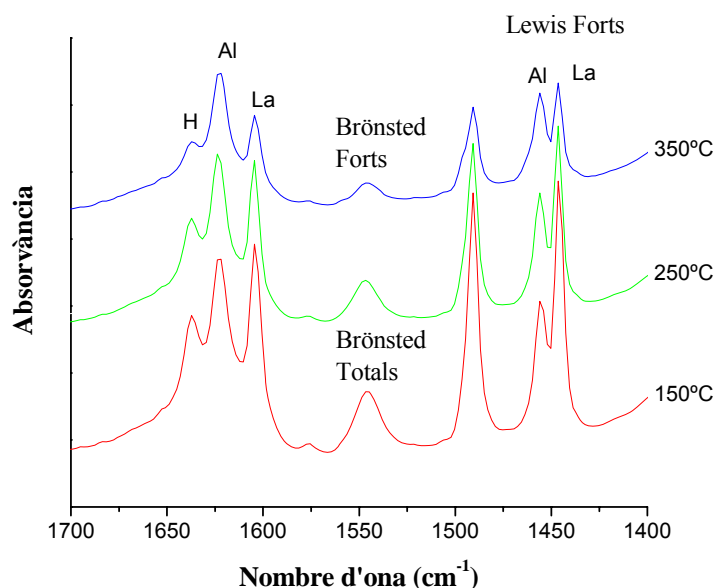


Figura 4.1.3: Espectres d'I.R. d'adsorció-desorció de piridina a temperatures programades de la zeolita Beta comercial amb alumini intercanviada amb lantà (8.54% La_2O_3).

Per tant, es de suposar que l'activitat dels materials es deu a la presència de centres d'alumini i/o lantà accessibles i actius. La gran quantitat d'Al fa que al calcinar el material es produïsquen més defectes a la xarxa, podent haver-hi alumini i lantà tricoordinat accessible, amb les seues propietats àcides intactes.

Una altra pregunta sorgeix. Són els centres d'alumini, els centres de lantà o ambdós els que aporten l'activitat catalítica a la zeolita Beta ?

Per tal de respondre aquesta qüestió es va pensar fer el mateix experiment però sense intercanviar la zeolita i també emprant altres tipus de zeolites amb alt contingut d'alumini a la seua xarxa per tal de determinar la seua activitat.

Accessibilitat dels centres d'alumini en diferents zeolites amb alumini.

Es va fer la reacció, en les mateixes condicions, amb la zeolita Beta comercial amb alumini (CP811, relació Si/Al=13) sense intercanviar i amb tres zeolites sintetitzades al laboratori amb gran quantitat d'alumini; una zeolita Al-Beta amb una relació Si/Al=15 i calcinada seguint el procediment de Van Bekkum i col·laboradors, un Polimorf C de la Beta (ITQ-17) on s'ha introduït germani (de relació Si/Ge=10 i Si+Ge/Al=50) i una zeolita Al-MCM-22 (relació Si/Al=15). També es va dur a terme la reacció en presència d'una zeolita Y comercial desaluminitzada ultra estable (USY, CBV 740, relació Si/Al=40).

Totes menys la USY tenien una molt bona selectivitat i activitat arribant a conversions quantitatives en un interval d'un hora fins a 3 hores, com es pot veure en la *figura 4.1.3* on es representa la cinètica de la reacció per als diferents catalitzadors.

Òbviament, l'activitat d'aquests materials es deu a l'alumini accessible i actiu, i la major activitat de la zeolita Beta comercial (CP811) respecte a les zeolites Y intercanviades amb lantà, fa pensar que els centres d'alumini són més actius que els centres de lantà. La bona activitat de les altres zeolites emprades, Al-Beta (Van Bekkum), Al-MCM-22 i el Polimorf C de la Beta (ITQ-17), ve ha confirmar que l'alumini en aquestes zeolites, quan és accessible als reactius, és molt actiu en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd en les condicions de reacció.

La diferència d'activitat catalítica de les zeolites Beta comercial (CP811, Si/Al=13), Al-Beta (Van Bekkum, Si/Al=12) i Al-MCM-22 (Si/Al=15) amb pareguda quantitat d'alumini en xarxa fa pensar que no tots els centres d'alumini són accessibles i actius, sent lògicament els més superficials els que aporten l'activitat catalítica a les zeolites.

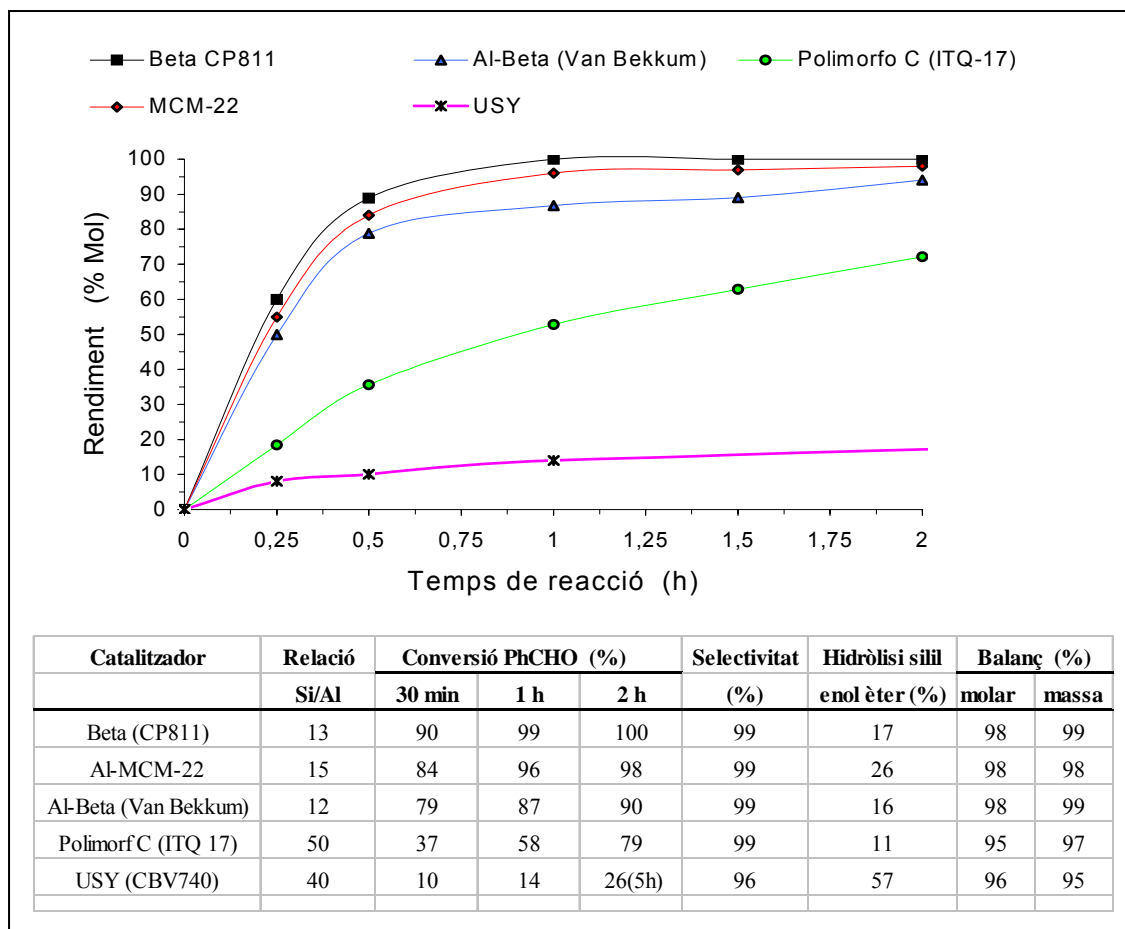


Figura 4.1.3: Accessibilitat i activitat catalítica dels centres actius d'alumini en diferents zeolites per a la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà (260 mg, 1.5 mmol) i el benzaldehyd (105 mg, 1 mmol) en 2 ml de diclorometà, a la temperatura de reacció de 40°C, emprant 25 mg de catalitzador activat a 250°C, al buit durant 2 hores.

La baixa activitat de la zeolita Y desaluminitzada (ultra estable) també confirma el fet de que només l'alumini més superficial és actiu i accessible en les zeolites microporoses en les nostres condicions de reacció. La USY és una zeolita desaluminitzada (relació Si/Al=40) per tal de fer-la més estable estructuralment, al tindre una menor quantitat de defectes a la xarxa a causa d'una menor quantitat d'alumini també tindrà una menor quantitat d'alumini més superficial, el que justificaria la seua menor activitat.

Accessibilitat dels centres d'alumini en la zeolita Beta.

Es pretén confirmar el fet de que només siguen actius els centres metàl·lics més superficials o els que es troben fora o en els defectes de la xarxa, i també la importància de la polaritat de la superfície del material en les seues propietats d'adsorció-difusió dels substrats i per tant en l'activitat catalítica dels centres actius.

Es varen sintetitzar diverses mostres amb diferent contingut d'alumini (relació Si/Al=15, 25, 50, 100, 200 i infinit) en medi F^- . Els resultats de la seua activitat front els de la zeolita Beta comercial (CP811, Si/Al=13) sintetitzada en medi $(OH)^-$ i la mostra sintetitzada al laboratori amb anterioritat d'Al-Beta (Van Bekkum) amb molt d'alumini accessible, es poden veure en la *figura 4.1.4*.

En general, es pot observar una major activitat catalítica dels materials amb major quantitat d'alumini, el que implica una major proporció de defectes a la xarxa i una major quantitat d'alumini superficial i fora de la xarxa. A major concentració d'alumini major serà la quantitat d'alumini més superficial, que és accessible als reactius.

També cal remarcar la gran diferència d'activitat entre les mostres sintetitzades en medi $(OH)^-$, que produeix una major quantitat de defectes, i les mostres sintetitzades en medi F^- (amb menys defectes). També remarcar la pèrdua d'activitat tan brusca que es produeix en les mostres sintetitzades en medi fluorur al disminuir la quantitat d'alumini (al passar d'una relació Si/Al=15 a altra de Si/Al=25) arribant a perdre l'activitat catalítica quasi per complet amb la mostra de relació Si/Al=200 i sent nul·la amb la de relació infinita (pura sílice).

Es pot observar clarament en les cinètiques de reacció com les mostres sintetitzades en medi $(OH)^-$ són més actives que les sintetitzades en medi F^- . Diversos treballs publicats recentment^{218,219} mostren com el medi $(OH)^-$ augmenta la quantitat d'alumini fora de la xarxa i afavoreix la formació de defectes, mentre que el medi F^- disminueix l'alumini fora de la xarxa i minimitza la formació de defectes a la mateixa.

²¹⁸ Ikeue, K., Yamashita, H., Takewaki, T., Davis, M.E., Anpo, M., *J. Synchrotron Rad.*, **2001**, 8, 602.

²¹⁹ Doménech, A., Corma, A., García, H., Valencia, S., *Topics in Catal.*, **2000**, 11, 401.

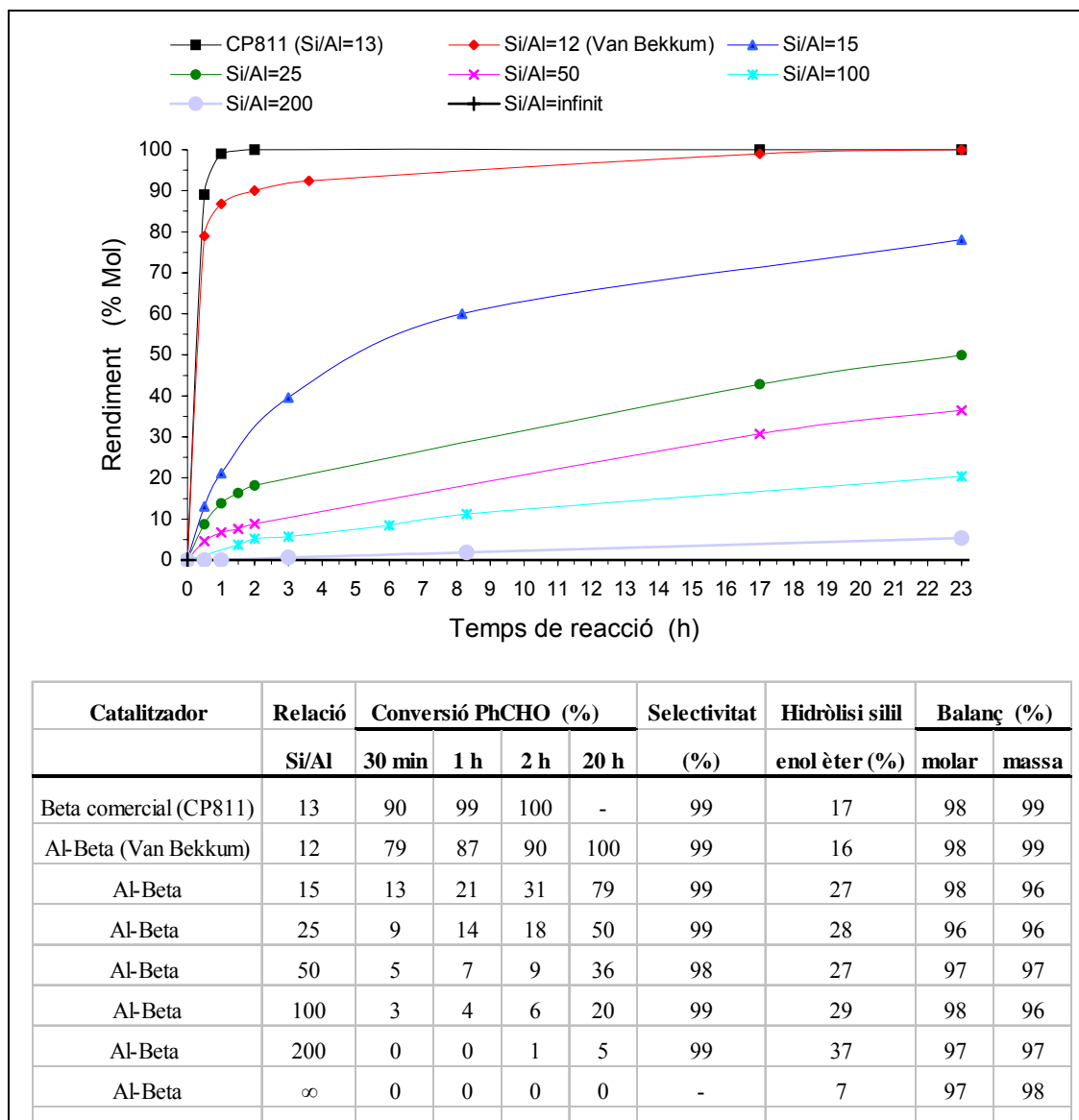


Figura 4.1.4: Activitat catalítica per a zeolites Beta amb diferent contingut d'alumini en la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd (106 mg, 1 mmol) i el ciclohexeniloxi trimetilsilà (255 mg, 1.5 mmol), emprant 2 ml de diclorometà com a dissolvent, a la seua temperatura de reflux (40°C) i 25 mg de catalitzador activat (2 hores al buit a 250°C).

Encara que per un costat ens interessaria tindre materials hidròfobs, que no afavorisquen l'adsorció d'aigua sobre els centres àcids desactivant-los i propiciant la reacció competitiva d'hidròlisi, s'ha de tindre en compte que el silil enol èter també té un oxigen i

per tant té certa polaritat. Així la disminució de la concentració d'alumini pot produir problemes d'adsorció del silil enol èter el que justificaria la baixa activitat catalítica.

Es varen realitzar els mateixos experiments però a temperatura ambient i els resultats de la seua activitat catalítica es mostren en la *taula 4.1.6*.

Taula 4.1.6: Activitat catalítica de la zeolita Beta amb diferents continguts d'alumini en la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient.

Catalitzador	Medi de síntesi	Relació Si/Al	Conversió PhCHO (%)			Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
			30 min	1 h	2 h			molar	massa
Beta (CP811)	(OH) ⁻	13	72	79	87	99	20	97	98
Al-Beta (Van Bekkum)	(OH) ⁻	12	69	73	80	99	17	99	98
Al-Beta	F ⁻	15	12	16	21	99	30	98	99
Al-Beta	F ⁻	25	8	11	13	99	29	98	99
Al-Beta	F ⁻	50	2	3	4	99	68	98	98

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1.5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), en 2 ml de diclorometà, a temperatura ambient, emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, 2 hores al buit).

Si representem la constant inicial de velocitat (r_0) de cada experiment envers la relació Si/Al de cada zeolita Beta, tindrem una idea de l'activitat del material en funció de les seues propietats d'adsorció i polaritat de la superfície externa del catalitzador. En la següent figura (4.1.5) es mostren representats gràficament els resultats.

Es pot veure com en les mostres sintetitzades en medi F⁻ l'activitat catalítica va augmentant lleugerament a mesura que disminueix la relació Si/Al, es a dir, a mesura que augmentem la quantitat d'alumini en la mostra. També s'observa clarament com les sintetitzades en medi (OH)⁻ tenen una activitat catalítica prou superior i també observem la baixa diferència d'activitat que existeix al dur a terme els experiments a temperatura ambient (25°C) i a la temperatura de reflux del diclorometà (40°C).

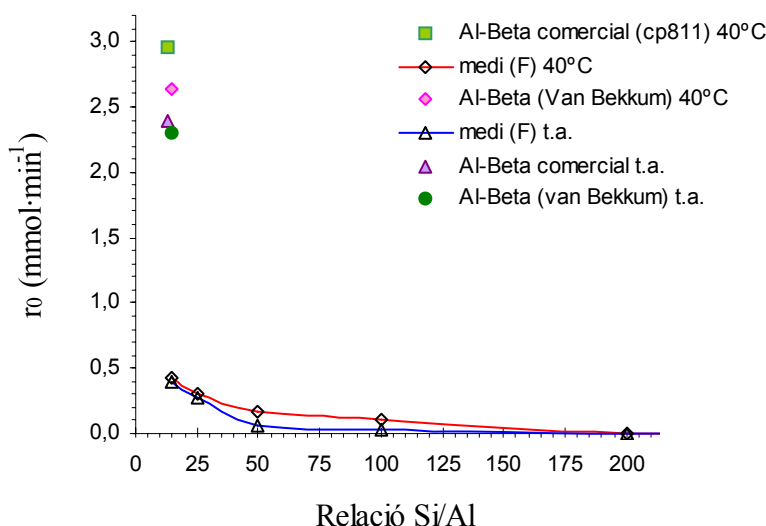


Figura 4.1.5: Representació de la constant inicial de velocitat (r_0) de cada experiment envers la relació Si/Al de cada catalitzador per a la reacció de Mukaiyama a 40°C i a temperatura ambient, emprant zeolita Beta de diferent contingut d'alumini. Els valors de r_0 s'han calculat a partir dels valors de rendiment als 15 minuts de reacció.

Un altre factor a tindre en compte és que les zeolites que contenen alumini, per compensar la càrrega que provoca la substitució isomòrfica d'àtoms de silici per d'altres d'alumini, porten associats cations de compensació de càrrega, que en el cas de les zeolites àcides com la Beta comercial (CP811) són protons. A més, s'han publicat diversos treballs^{220,221,222,223} on s'empen àcids de Brønsted juntament amb surfactants i àcids de Lewis en reaccions de Mukaiyama, augmentant l'activitat de l'àcid de Lewis.

Per tant, una altra pregunta ha de ser resposta. En les zeolites àcides, és el protó (acidesa típicament Brønsted) o és l'alumini (acidesa Lewis) el que catalitza la reacció ?.

Per tal d'aclarir aquest punt es va dur a terme la reacció en presència d'àcids Brønsted, en les mateixes condicions de reacció, per veure l'efecte d'aquest tipus d'acidesa per si sola.

²²⁰ Mori, Y., Manabe, K., Kobayashi, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2816.

²²¹ Mori, Y., Kobayashi, J., Manabe, K., Kobayashi, S., *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 8263.

²²² Manabe, K., Kobayashi, S., *Tet. Lett.*, **1999**, *40*, 3773.

²²³ Manabe, K., Mori, Y., Nagayama, S., Odashima, K., Kobayashi, S., *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *296*, 158.

Activitat catalítica dels àcids de Brönsted en la reacció.

Com era d'esperar la presència d'àcids Brönsted, en presència d'aigua al medi de reacció o sense ella, provoca que la reacció principal siga la d'hidròlisi del ciclohexeniloxi trimetilsilà a ciclohexanona, i que només una part xicoteta dels protons catalitza la reacció de Mukaiyama.

Taula 4.1.7: Activitat catalítica dels àcids Brönsted en la reacció de Mukaiyama a 40°C.

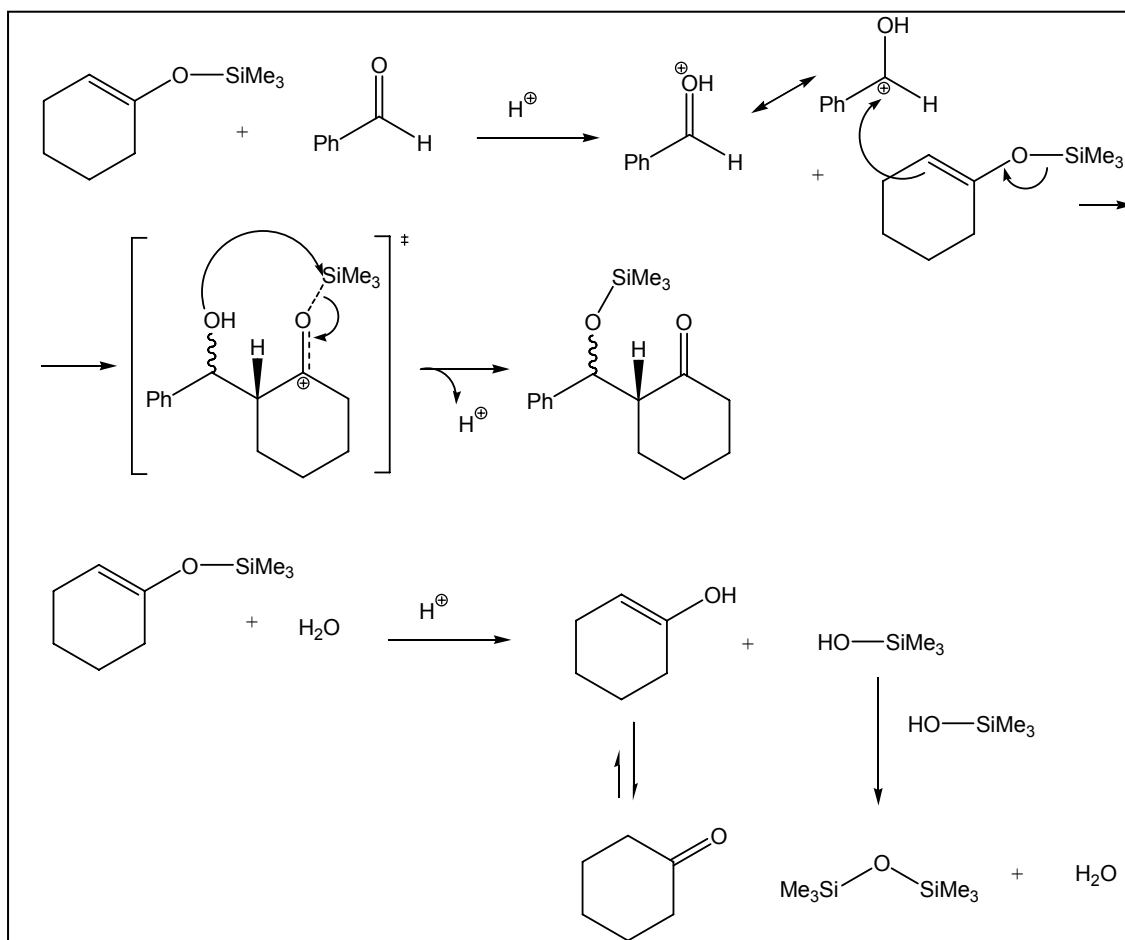
Àcid	Quantitat	Conversió	Hidròlisi silit enol èter (%)			Balanç (%)		
			Brönsted	d'àcid	PhCHO (%)	1 h	2 h	24 h
Àcid sulfúric (96%)	15 mg	2		98(15min)	100	-	95	98
Àcid clorhídric (37%)	18 mg	2		97(15min)	100	-	95	98
Àcid paratoluensulfònic	20 mg	2		80	90	93	96	96
Àcid paratoluensulfònic ^a	20 mg	3		73	74	70	96	97
Resina Amberlita	25 mg	1		76	85	95	95	98
Resina Amberlita ^b	25 mg	2		56	79	85	96	97

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1.5 mmol de ciclohexeniloxi trimetilsilà (255 mg), en 2 ml de diclorometà anhidre a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C). ^a Reacció feta amb 50 mg de tamís molecular de 4A en el medi de reacció. ^b Resina prèviament activada a 120°C al buit durant 2 hores.

Encara que s'han emprat àcids Brönsted de diferent força àcida, uns àcids molt forts com el sulfúric i el clorhídric a altre més feble com el paratoluensulfònic, els resultats en quant a rendiment del producte d'addició són pareguts, no superant en cap cas el 5% de conversió després de 20 hores de reacció. L'única diferència es troba en l'activitat de la reacció competitiva d'hidròlisi.

Els resultats d'activitat dels diferents àcids Brönsted emprats es poden veure en la *taula 4.1.7*.

Un mecanisme plausible de la reacció catalitzada per protons es pot veure en el següent esquema (4.1.3).



Esquema 4.1.3: Mecanisme de la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehid catalitzada per àcids de Brønsted i reacció d'hidròlisi del ciclohexeniloxi trimetilsilà.

Es va emprar també una resina iònica “*Amberlite*” intercanviada amb protons i una altra idèntica però sotmesa a preactivació, amb un tractament tèrmic a 120°C amb buit durant 12 hores. Es veu clarament que amb la resina deshidratada la reacció d'hidròlisi disminueix considerablement, mentre que la conversió a producte d'addició aldòlica continua sent molt baixa.

De tot açò es pot concloure que la reacció competitiva d'hidròlisi és molt més activa sota aquestes condicions de reacció, especialment quan s'introdueix aigua en el medi de reacció.

Influència de l'aigua en l'activitat catalítica i en la selectivitat.

Al llarg de tota la discussió s'està veient com una de les variables més importants d'aquesta reacció és la presència o no d'aigua al medi de reacció, que fa disminuir la conversió i per tant el rendiment, i que du a l'obtenció de productes no desitjats derivats de la reacció competitiva d'hidròlisi del silil enol èter.

Per comprovar que efectivament les zeolites adsorbeixen gran quantitat de molècules d'aigua de l'ambient i la importància de la preactivació del catalitzador en l'activitat de la reacció competitiva d'hidròlisi del silil enol èter, es va dur a terme la reacció amb la zeolita Beta comercial amb alumini (CP811, relació Si/Al=13) activada (a 250°C al buit durant tota la nit) i sense activar (deixant la zeolita en contacte amb l'atmosfera del laboratori durant tota una nit), en absència de benzaldehyd. En el primer cas es va obtenir un 20% de conversió del silil enol èter a ciclehexanona (producte d'hidròlisi) mentre que amb el catalitzador no activat un 35%, que és pràcticament el doble (*taula 4.1.8*). Aquest resultat evidencia novament que una de les propietats més importants de les zeolites és la seua capacitat d'adsorció, fent que, si no es tenen precaucions al manipular-les, aquestes adsorbesquen una gran quantitat d'humitat de l'ambient.

Taula 4.1.8: Efecte de la presència d'aigua sobre l'activitat catalítica de la zeolita Beta comercial amb alumini en la reacció de Mukaiyama i en la reacció sense catalitzar.

Catalitzador	Addició H ₂ O (%)	Conversió PhCHO (%)		Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)		Balanç (%)	
		30 min	1 h		30 min	1 h	molar	massa
Beta (CP811) ^{a,b}	no	-	-	-	26	35(24h)	98	97
Beta (CP811) ^a	no	-	-	-	18	20(24h)	98	97
Beta (CP811)	no	89	99	99	19	21	99	95
Beta (CP811) ^b	no	52	91(5h)	99	25	28	96	98
Beta (CP811)	50 µL	0	0	-	51	70	98	96
Beta (CP811)	100 µL	0	0	-	73	74	97	98
Beta (CP811)	150 µL	0	0	-	75	76	99	97
Beta (CP811)	0,5 µL	70	98	99	35	42	96	95
Beta (CP811) ^c	no	89	99	99	11	12	98	97
no	no	0	0	-	6	9(24h)	97	98
no	50 µL	0	0	-	6	9(24h)	96	96
no	100 µL	0	0	-	7	12(24h)	98	95
no	150 µL	0	0	-	7	13(24h)	98	99

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1.5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, 2 hores al buit). ^a Reacció d'hidròlisi del ciclehexeniloxi trimetilsilà en 2 ml de diclorometà a la seua temperatura de reflux emprant 30 mg de catalitzador (sense PhCHO). ^b Catalitzador no activat. ^c Reacció feta amb 50 mg de tamís molecular de 4A activat en el medi de reacció.

Una volta vista la importància de la preactivació del material respecte a la hidròlisi del silil enol èter, es va plantejar com afectava a la conversió de la reacció amb benzaldehyd, de forma que es va realitzar la reacció en les mateixes condicions i atmosfera inert de N₂ amb la zeolita Beta comercial amb alumini (CP811) activada i sense activar. Els resultats d'activitat mostren com activant la mostra s'arriba a un 99% de conversió en només 1 hora, mentre que si no s'activa el catalitzador, l'activitat catalítica baixa considerablement havent de transcórrer un mínim de 5 hores per aplegar a conversions del 91% i obtenint un augment també considerable de la conversió dels productes d'hidròlisi (*taula 4.1.8*).

Per veure la tolerància de la zeolita Beta comercial amb alumini (CP811) a l'aigua i els efectes en la selectivitat al producte d'addició, es realitzà la reacció en les mateixes condicions però amb els reactius secs (amb tamís molecular de 4A), en atmosfera inert (N₂) i

addicionant quantitats controlades d'aigua al medi de reacció. Els resultats obtinguts són contundents, amb una minúscula quantitat d'aigua (0.5 µL) la conversió baixa quasi un 30%. Com es pot veure en l'esquema de reacció (*esquema 4.1.2*, pàgina 100) les molècules d'aigua es tornen a formar per condensació de dues molècules de trimetilsilanol començant un nou cicle d'hidròlisi. També cal destacar que només són necessaris 50 µL d'aigua per anul·lar la reacció de Mukaiyama quedant només activa la reacció d'hidròlisi del silil enol èter amb una conversió de ciclehexanona del 80%. En canvi, quan la reacció es fa en presència de les mateixes quantitats d'aigua adicionada en el medi de reacció sense emprar catalitzador, només obtenim un 12% de rendiment de ciclehexanona.

També destaca notablement que l'addició de tamís molecular de 4A en el medi de reacció fa disminuir els productes d'hidròlisi fins un 12% sense afectar a la conversió i a la selectivitat. Diversos autors també descriuen l'ús de tamís molecular de 4A²²⁴ en el medi de reacció per atrapar les possibles molècules d'aigua que puguin haver-hi en el medi.

Activitat catalítica de la zeolita Beta comercial amb altres substrats.

És interessant recordar que la reacció es produeix gràcies a l'activació del carbonil per part de l'àcid de Lewis, es a dir, l'àcid de Lewis es coordina a l'oxigen del carbonil llevant-li densitat electrònica al carboni d'eix carbonil, fent possible l'atac nucleofilic del doble enllaç del silil enol èter. Per tant, és lògic pensar que els grups substituents que li lleven densitat electrònica al carboni del carbonil afavoriran la reacció, sempre i quan no introdueixen factors d'impediment estèric.

Ens vàrem proposar realitzar assatjos amb diferents substrats aldehílics per tal de veure si l'electrofilia del carbonil dels diferents substrats afecta en la conversió i selectivitat del catalitzador i també per comprovar la versatilitat d'aquest tipus de material quan s'empra com a catalitzador en reaccions de Mukaiyama.

En la *taula 4.1.9* es mostren els resultats obtinguts d'activitat catalítica de la zeolita Beta comercial (CP811) amb diferents substrats, en les mateixes condicions de reacció.

²²⁴ Morohashi, N., Hattori, T., Yokomakura, K., Kabuto, C., Miyano, S., *Tet. Lett.*, **2002**, 43, 7769.

Taula 4.1.9: Activitat catalítica de la zeolita Beta comercial amb alumini en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i diferents substrats.

Substrat	Conversió (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
	substrat (temps)			molar	massa
Trans-cinnamaldehyd	100 (30min)	99	15	95	99
Furfural	100 (30min)	99	14	95	98
Benzaldehyd	99 (1h)	99	13	98	99
Heptanal	85 (5h)	80	50	97	98
Hexanal	91 (5h)	75	55	97	97
Acetaldehyd	94 (4h)	70	30	96	97

Condicions de la reacció: 1 mmol de substrat, més 1.5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C), emprant 25 mg de catalitzador Al-Beta (CP811) activat (a 250°C, 2 hores al buit).

Es pot veure com l'activitat catalítica del material és molt alta amb els diferents substrats emprats aplegant en la majoria dels casos a conversions superiors al 90% en qüestió de 4 o 5 hores, això prova la versatilitat del catalitzador.

Els substrats més actius i selectius són els aldehyds aromàtics, es a dir, el trans-cinnamaldehyd, el furfural i el benzaldehyd, respecte dels aldehyds al·lifàtics. Els grups substituents aromàtics, per l'efecte de la ressonància, lleven densitat electrònica al carboni del carbonil, per tant són activants d'aquesta reacció. Contràriament els grups al·lifàtics augmenten la densitat electrònica del carbonil i desactiven la reacció.

Reciclatge de les zeolites Beta comercial i Al-MCM-22.

Es va estudiar el reciclatge de les zeolites amb alumini que millor activitat catalítica produïren, concretament la zeolita Beta comercial (CP811) i l'Al-MCM-22.

Respecte a la reciclabilitat de la CP811 cal comentar que a pesar de que la seua activitat baixa considerablement amb els successius reciclatges, mitjançant un *Soxhlett* amb

toluè a la seua temperatura de reflux durant un mínim de 12 hores (*taula 4.1.10*), es torna a recuperar plenament l'activitat calcinant de nou el material. Els resultats també mostren una disminució dels productes derivats de la hidròlisi del silil enol èter, segurament a causa d'una completa eliminació de les molècules d'aigua adsorbides en el catalitzador.

Taula 4.1.10: Reciclatge, reutilització i activitat catalítica per a la zeolita Beta comercial amb alumini en la reacció de Mukaiyama.

Usos	mètode	Conversió PhCHO (%)			Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
		30 min	1 h	2 h			molar	massa
1	cap	89	99	100	100	17	99	96
2	Shoxlett 110°C	74	89	94	99	20	98	98
3	Shoxlett 110°C	76	84	87	99	19	98	96
4	Shoxlett 110°C	31	41	57	100	33	96	96
5	calciniació 400°C	99	100	-	99	8	97	97

Condicions de la reacció: 1 mmols de PhCHO (105 mg), més 1.5 mmol de ciclohexeniloxi trimetilsilà (260 mg), dissolt en 2 ml de diclorometà a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C), emprant 25 mg de catalitzador (Beta comercial, CP811, Si/Al=13) reciclat i activat (250°C, 2 hores al buit).

També es pot observar com després de la calcinació l'activitat del catalitzador fins i tot augmenta lleugerament, fet que es podria explicar per una eliminació total de les molècules d'aigua coordinades en els centres actius, el que augmentaria la força àcida dels mateixos. La davallada de la hidròlisi del silil enol èter al regenerar el catalitzador mitjançant calcinació dona suport a aquesta hipòtesi.

En el cas de la zeolita MCM-22 amb alumini (de relació Si/Al=15) al ser reciclada mitjançant extracció en *Soxhlet* de la mateixa forma que l'anterior, també perd activitat catalítica amb el successius reusos, però a l'igual que la Beta recupera la seua plena activitat al ser calcinada novament (*taula 4.1.11*).

Taula 4.1.11: Activitat catalítica de la zeolita Al-MCM-22 en la reacció de Mukaiyama i posterior reciclatge i reutilització

Usos	Mètode de reciclatge	Conversió PhCHO (%)			Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
		30 min	1 h	2 h			molar	massa
1	-	84	96	98	99	26	98	98
2	Shoxlett 120°C	64	82	96	99	25	98	98
3	Shoxlett 120°C	63	81	89	99	25	97	98
4	calcinació	81	95	99	99	15	98	96

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1.5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C), emprant 25 mg de catalitzador reciclat i activat (a 250°C, 2 hores al buit).

Igualment que ocorria amb la zeolita Beta comercial, la calcinació del material no només regenera els centres actius del catalitzador sinó que elimina d'una forma més efectiva les possibles molècules d'aigua adsorbides, produint una clara disminució de la hidròlisi del silil enol èter.

4.1.2- Reacció catalitzada per tamisos moleculars mesoporosos del tipus MCM-41 que contenen àcids de Lewis.

En la introducció del present treball, es va argumentar que la incorporació d'àcids de Lewis en materials mesoporosos pot introduir avantatges en quant a la difusió dels reactius a través dels canals del material, respecte a materials zeolítics amb problemes de difusió dins dels canals i possiblement només amb activitat prop de la superfície de les zeolites emprades com a catalitzadors. Per tant, pareix un camí interessant preparar tamisos moleculars mesoporosos del tipus MCM-41 amb metalls incorporats a la seua estructura via síntesi amb propietats d'àcids de Lewis i vore si efectivament aquestos materials són més accessibles i actius.

Encara quedaven algunes qüestions sense resposta respecte a les zeolites Beta sense alumini. Els centres metàl·lics formats en les zeolites Beta amb Ti, Sn, V i Zn no són actius a causa de la seua insuficient força àcida en l'interior de la xarxa, o per el contrari no són actius per factors d'accessibilitat ?

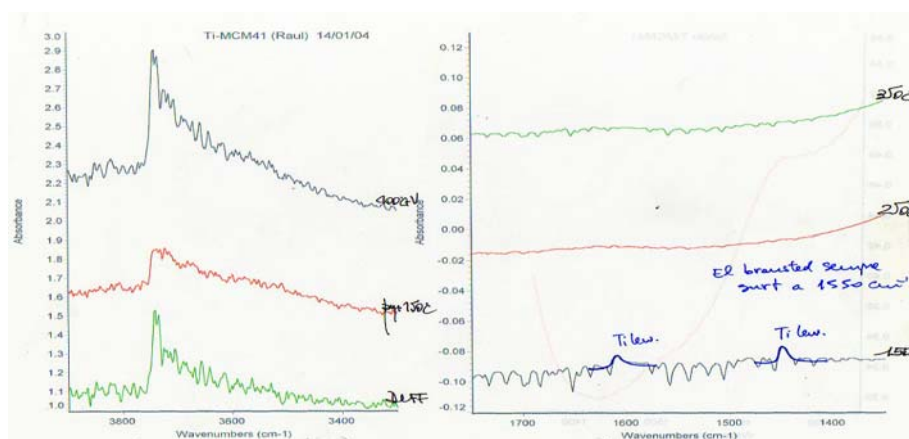
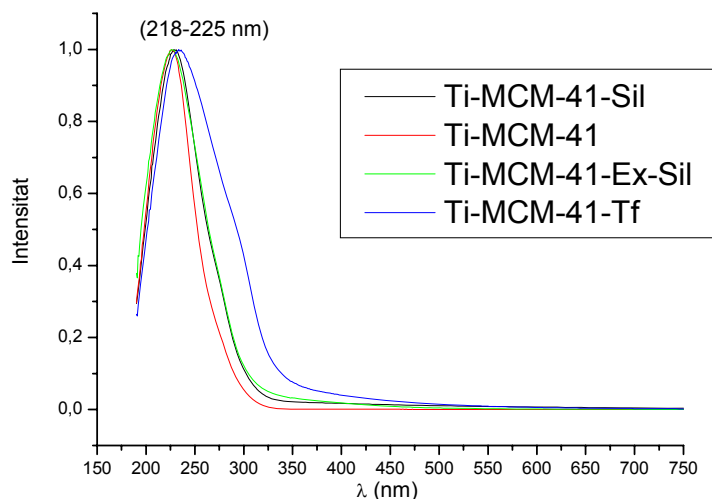


Figura 4.1.6: (Dalt) Espectre UV-Vis dels diferents tamisos moleculars mesoporosos Ti-MCM-41 emprats com a catalitzadors en la reacció de Mukaiyama i (baix) espectre I.R. del tamís molecular Ti-MCM-41 (2.3% de TiO₂).

Encara es podria formular una altra pregunta. En els materials mesoporosos tipus MCM-41 que contenen titani o estany, sense restriccions de difusió dels reactius a través dels canals o túnels, els centres de titani o estany són actius ?

Per tal de respondre a aquestes dues qüestions es varen sintetitzar dues mostres de MCM-41 sense alumini amb titani i estany de síntesi en concentracions finals molt similars.

Quan es va fer la reacció en les mateixes condicions de sempre emprant com a catalitzador una mostra de Ti-MCM-41 (2.3% TiO₂) l'activitat catalítica va ser quasi nul·la (taula 4.1.12), a pesar de que en la figura 4.1.6 es pot veure la banda de transferència de càrrega de l'espectre UV-Vis de la Ti-MCM-41 la qual correspon a la presència de titani coordinat tetraèdicament (Ti^{IV}) en la xarxa.

Taula 4.1.12: Activitat catalítica per a diferents tamisos moleculars mesoporosos amb titani o estany en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a 40°C.

Catalitzador	MO ₂	Temps reacció (h)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
	(%)					molar	massa
MCM-41 (20A) ^a	0	20	1	100	10	96	95
Sn-MCM-41	9	5	64	99	36	97	95
Sn-MCM-41	3,1	20	55	98	24	98	97
Ti-MCM-41	2,3	20	2	100	18	96	96
Ti-MCM-41-Sil ^b	2,3	20	1	100	12	97	97
Ti-MCM-41-Ex-Sil ^{c,d}	2,1	20	1	100	5	98	97
Ti-MCM-41-Tf ^c	2,3	20	14	98	25	95	97

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1.5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, 2 hores al buit) durant 24 hores. ^a MCM-41 pura sílice amb canals de 20 Å de diàmetre, ^b Amb sililació de la superfície externa del catalitzador, ^c Amb extracció química del agent director d'estructura i posterior sililació de la superfície externa del catalitzador. ^d Amb addició de grup triflat als centres de titani del catalitzador (vore procediment experimental).

La baixa activitat en aquest cas no pot ser atribuïda a l'accessibilitat dels centres, per tant es de suposar que es deu o a la insuficient acidesa que presenten els centres de titani dins de la xarxa, o a problemes d'adsorció del substrat.

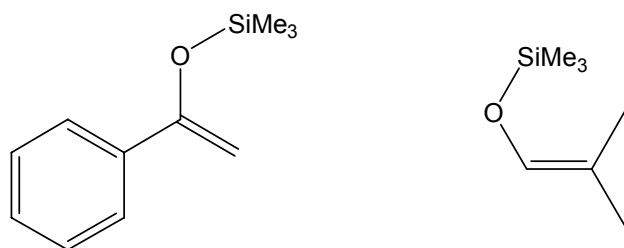
Es varen fer experiments per augmentar la força àcida dels centres de titani addicionant grups triflat al titani i malgrat tot, només es va obtenir un escàs 14% de conversió després de 24 hores de reacció. També es varen fer diversos experiments per variar les propietats d'adsorció del catalitzador sililant la seua superfície o eliminant l'agent director d'estructura ("*template*") mitjançant tractament àcid en comptes d'eliminar-lo mitjançant calcinació, sense obtenir diferències importants en la conversió, tal i com mostra la taula anterior (4.1.12).

Quan la reacció es va realitzar en presència de Sn-MCM-41 com a catalitzador, sí que es va obtenir activitat catalítica. Per tant, els centres d'estany formats en el material mesoporós sí són actius, com a mínim parcialment. També es pot deduir que els centres d'estany són més actius que els de titani en aquest tipus de material.

La polaritat de la superfície dels dos catalitzador no variarà tant d'un material a l'altre tenint en compte les baixes concentracions de metall introduït a la xarxa, per tant a la Ti-MCM-41 pareix més un problema de feble força àcida per a la baixa nucleofilia del silil enol èter, que no un problema d'adsorció del substrat. El fet de que a l'addicionar un grup triflat al titani de la Ti-MCM-41 aquest siga més actiu que sense addicionar-lo també donaria suport a aquesta asseveració.

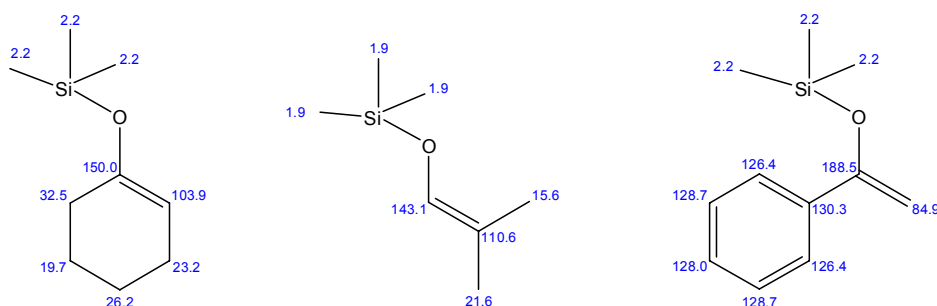
Per tal de confirmar que la falta d'activitat catalítica es deu a la feble força àcida dels centres de titani en el catalitzador i a la baixa nucleofilia del silil enol èter escollit com a substrat de referència, ens vàrem proposar emprar altres substrats de diferent nucleofilia per vore si esta pot afectar l'activitat del catalitzador i si a l'augmentar la nucleofilia del silil enol èter, l'activació del carbonil per part dels centres de titani és suficient per a produir la reacció.

Es varen escollir el 1-fenil-1-trimetilsililoxi etilè i el 2-metil-1-trimetilsililoxi propè.



La comparació de la nucleofilia dels diferents substrats no és una tasca senzilla. Ens vàrem plantejar emprar la tècnica de RMN del ^{13}C per tal de tindre una idea experimental de l'electronegativitat dels carbonis del doble enllaç de cada silil enol èter. Vàrem pensar que mitjançant la mesura dels desplaçaments químics dels carbonis del doble enllaç del silil enol èter podríem fer-nos una idea de lo apantallats que es troben i en definitiva de la quantitat de densitat electrònica que suporta cada carboni del doble enllaç. Tanmateix, la diferència d'electronegativitat dels carbonis del doble enllaç, es a dir, la diferència dels valors d'apantallament, ens donarà una idea de la polaritat del doble enllaç i de la seua reactivitat front al carbonil.

En el següent dibuix es mostren els valors d'apantallament (δ , mesurat en ppm) dels diferents substrats al costat de cada carboni, obtinguts mitjançant el simulador de RMN de ^{13}C de CHEMDRAW.



Taula 4.1.13: Activitat catalítica de la Ti-MCM-41 (2.3% TiO₂) en la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i vàrios substrats de diferent nucleofilia i polaritat.

Substrat	Apantallament C=C (δ)			Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
	C1 (ppm)	C2 (ppm)	diferència				molar	massa
1-fenil-1-trimetilsililoxi etilè	84,9	188,5	103,6	74	96	12	95	98
Ciclehexeniloxi trimetilsilà	103,9	150,0	46,1	2	99	18	96	96
2-metil-1-trimetilsililoxi-propè	110,6	143,1	32,5	0	-	0	99	99

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 2 mmol de silil enol èter, dissolts en 2 ml de diclorometà a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C), emprant 30 mg de catalitzador activat (a 250°C, 2 hores al buit) durant 24 hores

Es pot veure que sols amb el primer substrat, el 1-fenil-1-trimetilsililoxi etilè, els centres de titani de la Ti-MCM-41 són suficientment àcids per a activar el carbonil i produir la reacció amb alts rendiment i selectivitat. Això demostraria que el titani és accessible en la Ti-MCM-41 però de la mateixa manera també es demostra la necessitat d'una nucleofilia mínima en el doble enllaç per a dur a terme la reacció.

Volem destacar la forta correlació que existeix entre l'activitat del catalitzador i la polaritat del doble enllaç del silil enol èter, es a dir, entre la diferència d'apantallament de cada carboni del doble enllaç. Aquesta polaritat deu estar correlacionada amb la seua nucleofilia i per tant amb l'activitat dels centres de titani. Es podria pensar que a major polaritat de l'enllaç major és la seua nucleofilia.

Activitat catalítica dels centres actius d'alumini en el material Al-MCM-41.

Es varen sintetitzar diverses mostres de material mesoporós Al-MCM-41 amb distinta quantitat d'alumini, corresponent a relacions Si/Al de 15, 17, 25 i 50 respectivament. Després de ser caracteritzat mitjançant tècniques cristal·logràfiques (D.R.X.) es caracteritzaren els seus centres àcids amb espectroscòpia d'I.R. emprant la tècnica d'adsorció desorció de piridina a temperatures programades. Com a exemple es mostra en la *figura*

4.1.7 l'espectre I.R. característic d'una mostra de tamís molecular mesoporós tipus MCM-41 amb Al, on es pot apreciar com existeix poca acidesa total de Brönsted (banda a 1550 cm^{-1} , 150°C) amb centres àcids considerablement febles (a 250°C ha desaparegut completament la banda associada als enllaços Py-H^+) mentre que l'acidesa total de Lewis és molt gran i els seus centres àcids són molt forts (a 350°C la banda a 1455 cm^{-1} associada a la interacció Py-Ac.Lew. continua sent molt intensa).

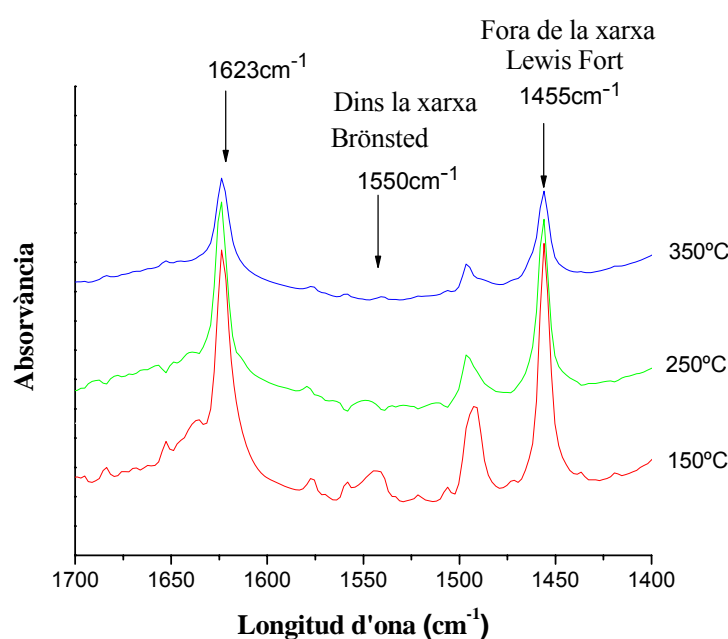


Figura 4.1.7: Espectre I.R. d'adsorció i desorció de piridina a temperatures programades per al material Al-MCM-41 (relació Si/Al=15).

Com es veu en la següent figura (4.1.8), les mostres de MCM-41 que contenen alumini són moltíssim més actives que les que contenen estany (taula 4.1.12). També es pot observar una xicoteta variació de l'activitat de les mostres amb alumini en funció de la quantitat d'alumini present. Es de destacar que amb la mostra de relació Si/Al=15 en només 5 minuts de reacció dóna un rendiment superior al 90% i que amb la de menor relació Si/Al (50) només necessita 15 minuts per superar el 85% de conversió. En canvi la zeolita Beta de la mateixa relació Si/Al necessita moltes hores de reacció i no aplega ni al 50% (veure figura

4.1.4), el que evidencia problemes de difusió dels reactius o dels productes a través dels seus canals.

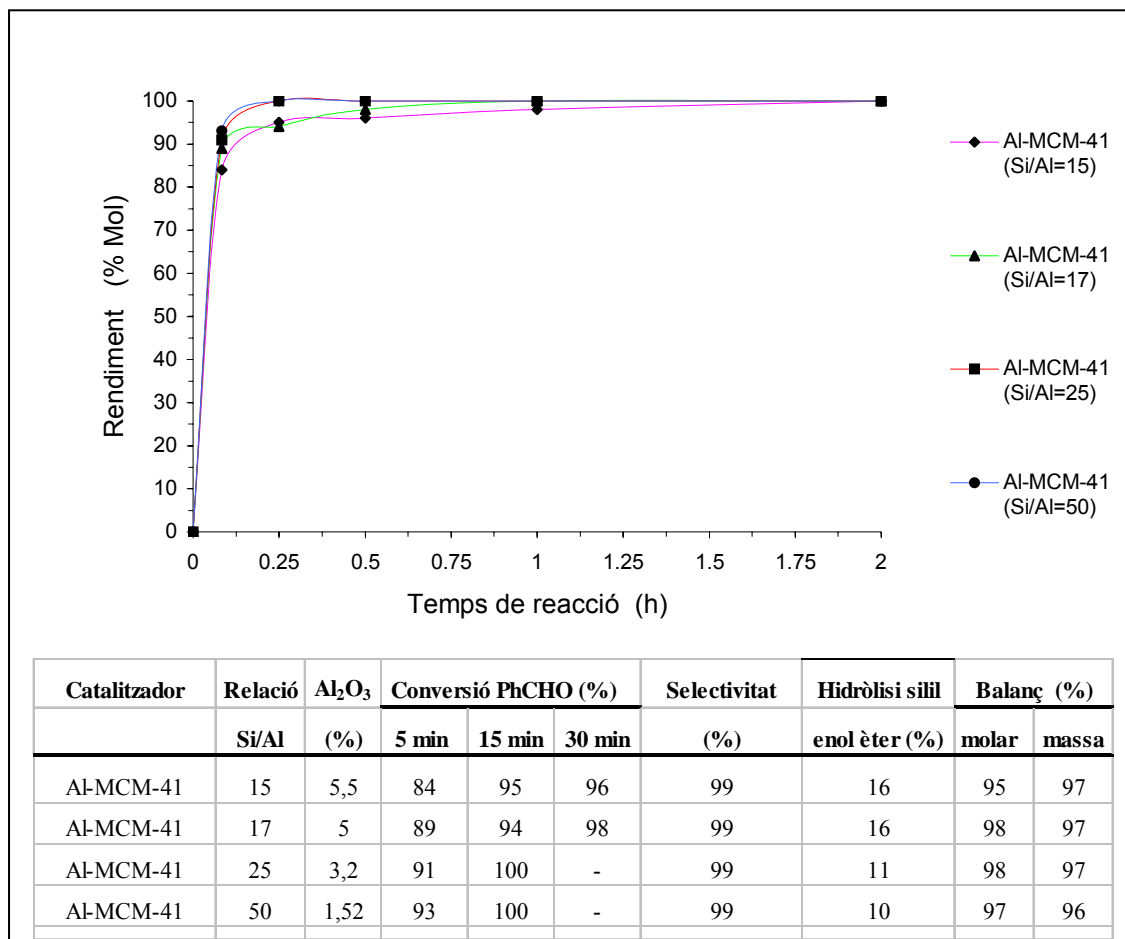


Figura 4.1.8: Cinètica de la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà (260 mg, 1.5 mmol) i el benzaldehid (106 mg, 1 mmol) a 40°C, emprant com a catalitzador 25 mg de diferents tamisos moleculars mesoporosos amb diversos metalls amb propietats d'àcids de Lewis incorporats via síntesi, en 2 ml de diclorometà anhidre.

S'havia comentat amb anterioritat que en les zeolites d'Al-Beta la reacció es produïa fonamentalment en la superfície externa del catalitzador i no dins dels canals, per això al disminuir la quantitat d'alumini de les mostres l'activitat de les mateixes disminueix tan bruscament. En canvi, en el material del tipus MCM-41, al disminuir la quantitat d'alumini,

l'activitat catalítica del material no varia molt, arribant a conversions quantitatives en només 30 minuts de reacció sota les condicions de reacció. Açò mostra clarament que en els materials mesoporosos del tipus MCM-41 amb alumini, tot o quasi tot l'alumini es troba en posicions accessibles.

Per tal de millorar les condicions de reacció i disminuir la despesa energètica es va dur a terme la reacció en les mateixes condicions però a temperatura ambient, mitjançant MCM-41 amb alumini.

Com es mostra a les cinètiques de la reacció (*taula 4.1.14*) a temperatura ambient, la velocitat de la reacció de Mukaiyama no varia considerablement, fet que torna a confirmar la gran activitat catalítica d'aquest tipus de materials com a catalitzadors en les reaccions de condensació de Mukaiyama, fins i tot, amb silil enol èters poc nucleofílics com és el cas del ciclehexeniloxi trimetilsilà.

Taula 4.1.14: Comparació de l'activitat catalítica dels tamisos mesoporosos MCM-41 amb alumini i les zeolites Beta amb alumini en la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient.

Catalitzador	Relació Si/Al	Conversió PhCHO (%)			Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
		5 min	15 min	30 min			molar	massa
Al-MCM-41	15	-	-	100	99	13	98	98
Al-MCM-41	25	90	100	100	99	7	97	99
Al-MCM-41	50	92	99	100	98	9	96	98
Beta (CP811)	13	39	61	72	99	15	96	99
Al-Beta (Van Bekkum)	12	31	56	69	99	17	99	98
Al-Beta	15	12(30min)	16(1h)	21(2h)	99	30	98	99
Al-Beta	25	9(30min)	11(1h)	13(2h)	99	29	98	99
Al-Beta	50	2(30min)	3(1h)	4(2h)	99	44	98	98

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1.5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, 2 hores al buit), reacció feta a temperatura ambient (22-23°C).

Si comparem l'activitat catalítica dels centres d'alumini en la zeolita Al-Beta i en el material mesoporós Al-MCM-41 en funció de la seua concentració d'alumini a temperatura ambient, es veu clarament com el material mesoporós presenta una altíssima activitat amb les diferents concentracions d'alumini, el que evidencia que els seus centres àcids són accessibles i molt actius, mentre que en la zeolita Beta la seua activitat disminueix molt al disminuir la concentració d'alumini, el que indica que sols una part dels aluminis són accessibles i actius o només ho són els aluminis més superficials.

Influència del dissolvent en la Al-MCM-41.

El mecanisme de la reacció catalitzada per àcids de Lewis (*esquema 1.3.17*, pàgina 33), passa a través d'un estat de transició polaritzat o amb separació de càrrega, per tant, és lògic pensar que els dissolvents més polars ajudaran en l'estabilització de l'estat de transició afavorint la reacció mentre que els més apolars la dificultaran. De la mateixa forma es pot pensar, que els dissolvents que continguen àtoms electrodonadors poden competir amb el substrat per coordinar-se als centres àcids dificultant la reacció, a l'igual que amb els dissolvents pròtics que contenen hidrògens relativament àcids, els quals poden augmentar, com ja s'ha vist amb anterioritat, la reacció competitiva (la hidròlisi del silil enol èter a ciclehexanona) i també competir amb els substrats pels centres àcids mitjançant la formació de ponts d'hidrogen amb l'oxigen dels reactius, impossibilitant l'apropament d'estos als centres actius del catalitzador.

Es va fer la reacció, en les mateixes condicions i a temperatura ambient, amb dissolvents de diferent polaritat. Els resultats obtinguts es mostren en la *figura 4.1.9*. Es pot observar clarament com a mesura que augmenta la polaritat del dissolvent, s'afavoreix la reacció de condensació, exceptuant els casos de l'acetonitril i el dimetil sulfòxid, ja que la seua elevada polaritat fa que es tinguen problemes de solubilitat amb el silil enol èter. També cal destacar que en el cas del tetrahidrofurà i el dioxà, tal i com s'havia dit, la presència d'oxigen fa disminuir la seua activitat respecte al que es pot preveure si ens fixem en la seua polaritat.

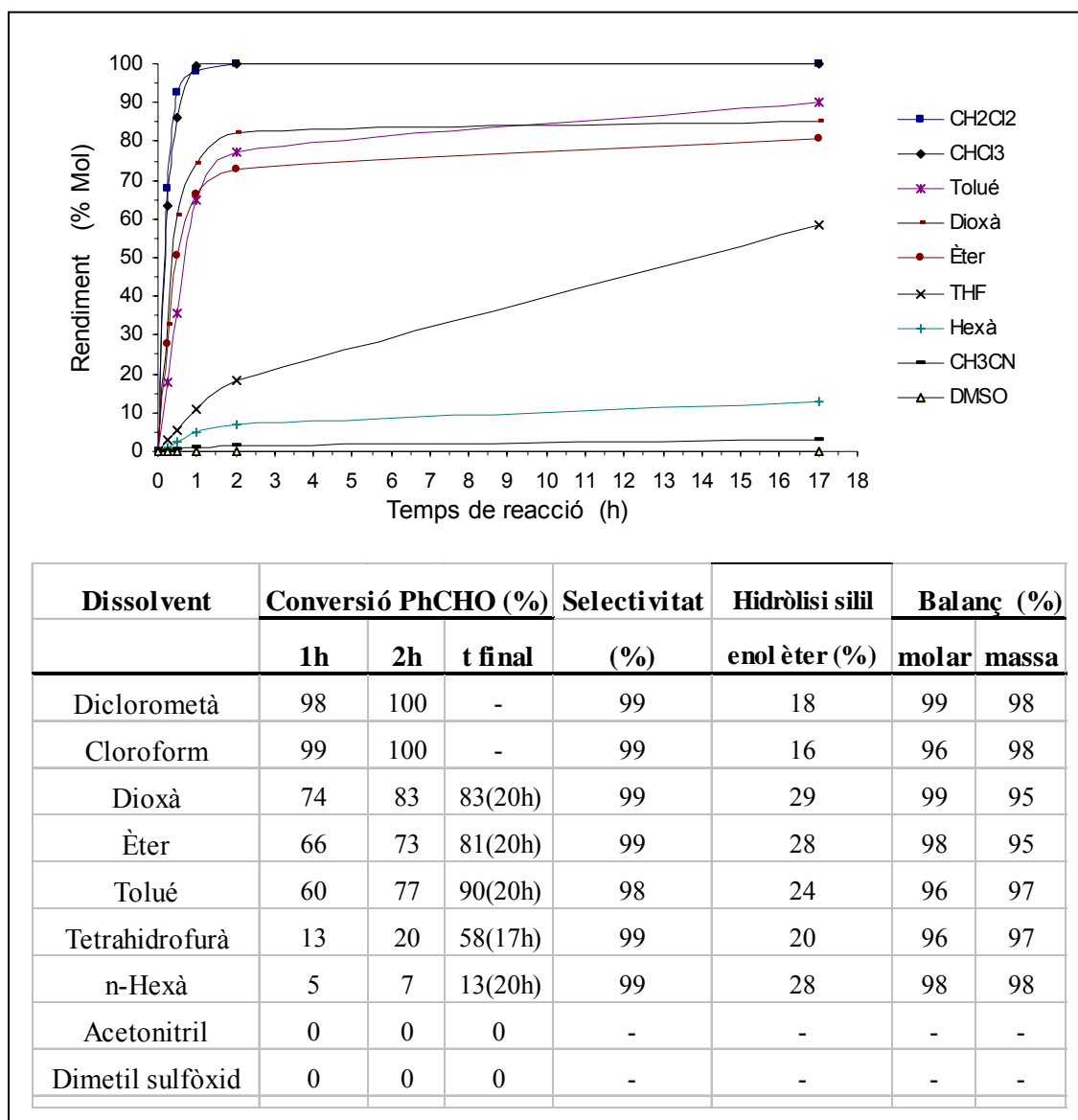


Figura 4.1.9: Efecte del dissolvent respecte a l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 (Si/Al=50) en la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà (260 mg, 1.5 mmol) i el benzalhid (106 mg, 1 mmol), emprant com a catalitzador 25 mg de catalitzador activat, en 2 ml de diclorometà anhidre, a temperatura ambient

També es veu la forta dependència de l'activitat catalítica dels materials amb àcids de Lewis amb el tipus de dissolvent emprat, passant de tindre conversions quantitatives en qüestió de minuts amb el diclorometà i el cloroform, a menys del 10% de conversió en 17 hores quan s'empra hexà com a dissolvent.

Activitat catalítica de la Al-MCM-41 amb altres substrats.

De la mateixa manera que s'ha fet amb la zeolita més activa, la Beta comercial, es va provar la MCM-41 que conté alumini en la reacció de Mukaiyama entre el mateix silil enol èter amb diferents substrats i a temperatura ambient per tal de poder avaluar la versatilitat d'aquest catalitzador.

També es pretén veure l'efecte que produeix en la conversió i selectivitat del catalitzador l'estructura del substrat. Per això s'ha realitzat la reacció amb:

- 1) Aldehids al·lifàtics i aromàtics.
- 2) Aldehids aromàtics amb substituents en posició para en l'anell.
- 3) Aldehids aromàtics amb el mateix substituent en posició orto, meta i para.

Els resultats obtinguts es mostren en les taules 4.1.15, 4.1.16 i 4.1.17.

Taula 4.1.15: Activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i diferents substrats aromàtics i al·lifàtics a temperatura ambient.

Substrat	Conversió (%)	Temps (h)	Selectivitat (%)		Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
			P-OTMS	P-Altres		molar	massa
trans-cinnamaldehyd	100	0,5	99	-	13	98	97
Furfuraldehyd	100	0,5	99	-	18	95	97
Benzaldehyd	100	0,5	99	-	7	96	99
Acetaldehyd	93	0,5	74	26	45	95	95
Hexanal	94	0,5	75	25	35	95	98
Octanal	95	0,5	68	32	38	95	98
Butiraldehyd	93	0,5	41	49	43	98	95
Ciclehexanaldehyd	78	0,5	99	-	26	95	95

Condicions de la reacció: 1 mmol de substrat, més 1,5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (260 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, a temperatura ambient, emprant 25 mg de catalitzador Al-MCM-41 (Si/Al=25) activat (a 250°C, 2 hores al buit).

L'activitat front als substrats al·lifàtics i aromàtics (*taula 4.1.15*) és molt alta, aplegant amb la majoria d'ells a conversions superiors al 90% en tan sols 30 minuts. No obstant es pot apreciar una lleugera major activitat en els aromàtics.

Cal destacar que la diferència més important la trobem en que amb els substrats aromàtics la selectivitat és total i la hidròlisi del silil enol èter és prou més baixa.

En la *taula 4.1.16* es mostren els resultats obtinguts amb els substrats amb diferents substituents en posició para. Es pot observar que pràcticament no existeix diferència en quant a activitat i selectivitat del catalitzador, arribant a conversions superiors al 90% en només 30 minuts de reacció i mantenint una selectivitat total al producte de condensació (P-OTMS).

Taula 4.1.16: Efecte de la introducció de diferents grups substituents en posició para de l'anell aromàtic del substrat aldehílic respecte l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 en la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient.

Substrat	Conversió	Temps (h)	Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
	(%)				molar	massa
Benzaldehid	100	0,5	99	7	96	99
para-anisaldehyd	100	0,5	99	15	97	98
para-etoxibenzaldehid	98	0,5	99	13	96	98
para-propoxibenzaldehid	97	0,5	99	17	96	97
para-fenoxibenzaldehid	95	0,5	99	17	96	95
para-tolualdehyd	99	0,5	99	15	98	97
para-clorobenzaldehid	97	0,5	99	17	95	98
para-trifluorobenzaldehid	92	0,5	99	31	96	98
para-nitrobenzaldehyd	36	2	99	38	95	97
para-dietilaminobenzaldehid	0	2	-	18	97	98

Condicions de la reacció: 1 mmol de substrat, més 1,5 mmol de ciclohexeniloxi trimetilsilà (260 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, a temperatura ambient, emprant 25 mg de catalitzador Al-MCM-41 (Si/Al=25) activat (a 250°C, 2 hores al buit).

No obstant, sorprén la baixa activitat obtinguda amb el para-nitrobenzaldehyd (36% en dues hores) i la del para-dietilaminobenzaldehyd que és nul·la (fins i tot deixant la reacció durant 24 hores). Possiblement aquesta inactivitat del catalitzador es deu a l'enverinament dels seus centres àcids d'alumini amb els grups amino i nitro.

Taula 4.1.17: Efecte de la posició dels grups substituents en l'anell aromàtic de l'aldehyd, respecte a l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 en la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient.

Substrat	Conversió substrat (%)		Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
	15 min	30 min			molar	massa
orto-anisaldehyd	73	97	99	17	95	98
meta-anisaldehyd	84	100	99	13	96	95
para-anisaldehyd	82	100	99	15	97	98

Condicions de la reacció: 1 mmol de substrat, més 1,5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (260 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, a temperatura ambient, emprant 25 mg de catalitzador Al-MCM-41 (Si/Al=25) activat (a 250°C, 2 hores al buit).

Si comparem l'activitat del catalitzador en funció de la posició del grup substituent en l'anell aromàtic de l'aldehyd (*taula 4.1.17*), veiem com en el cas d'introduir un grup metoxi pràcticament no existeix diferència entre el orto, el meta i el para-anisaldehyd. Açò demostra l'efectivitat del catalitzador en els tres casos.

En definitiva els resultats confirmen la hipòtesi de que els centres actius en els materials mesoporosos del tipus MCM-41 amb alumini són més accessibles i actius que en els materials zeolítics perquè no existeixen problemes de difusió dels reactius i productes a través dels canals, el que prova la idoneïtat de la Al-MCM-41 per a ser emprat com a catalitzador en les reaccions de Mukaiyama amb excel·lents resultats en quant a conversió, selectivitat i baix nivell d'hidròlisi.

Reciclatge del catalitzador Al-MCM-41.

Com que una de les propietats més importants que es busquen en un catalitzador és la seua possibilitat de reutilització, es va sotmetre el catalitzador a 5 cicles de reacció.

Els resultats dels experiments realitzats amb catalitzador recuperat i reciclat amb una simple extracció en *Soxhlet* amb tolué a la seua temperatura de reflux durant tota una nit, es mostren en la següent taula (4.1.18).

Destaca notablement la recuperació de totes les característiques del catalitzador en quant a conversió, selectivitat i baixa hidròlisi, emprant solament una extracció amb *Soxhlet* i sense calcinar, en tots els cicles de reacció estudiats. Es pot pensar que la recuperació de l'activitat es produeix gràcies a la facilitat d'eliminació (difusió) de les molècules que contaminen el catalitzador.

Taula 4.1.18: Reciclatge, reutilització i activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 en la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient.

Usos	Mètode de reciclatge	Conversió PhCHO (%)	Temps (h)	Selectivitat (%)	Hidròlisi silit enol èter (%)	Balanç (%)	
						molar	massa
1	cap	100	0,5	99	16	98	98
2	Shoxlett 110°C	99	0,5	99	14	97	96
3	Shoxlett 110°C	100	0,5	99	13	98	98
4	Shoxlett 110°C	100	0,5	99	17	97	95
5	Shoxlett 110°C	98	0,5	99	16	96	99

Condicions de reacció: ciclehexeniloxi trimetilsilà (260 mg, 1.5 mmol) i benzaldehid (106 mg, 1 mmol), emprant com a catalitzador 25 mg de catalitzador reciclat i activat, en 2 ml de diclorometà anhidre a temperatura ambient.

4.1.3- Reacció catalitzada per zeolites deslaminades.

Per acabar amb l'estudi de la reacció de Mukaiyama amb silil enol èters escassament nucleofílics, i a causa dels bons resultats amb materials mesoporosos que contenen alumini, sense problemes de restriccions de difusió dels reactius pels túnels del material, es va pensar que els materials zeolítics deslaminats recentment descrits i sintetitzats al nostre institut d'investigació, oferiran centres àcids d'alumini accessibles i actius, sent susceptibles de produir la reacció de condensació de Mukaiyama amb nucleòfils febles amb alts rendiments i selectivitats.

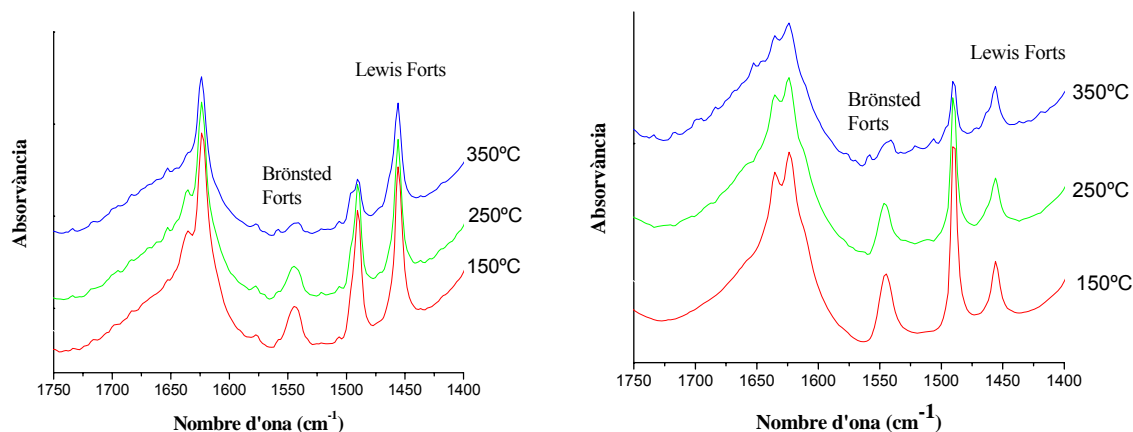


Figura 4.1.10: Espectres d'I.R. d'adsorció-desorció de piridina a temperatures programades per a les zeolites deslaminades ITQ-2 (esquerra) i ITQ-6 (dreta), on es poden veure les bandes associades a l'acidesa de Lewis i les associades a l'acidesa de Brønsted.

Es va realitzar la reacció en presència de mostres d'ITQ-2, ITQ-6 i ITQ-18, totes elles zeolites deslaminades amb alta àrea superficial i gran acidesa. Com mostren els espectres d'IR d'adsorció-desorció de piridina a temperatures programades (*figura 4.1.10*), aquestos materials presenten gran acidesa total tant de Brønsted (banda a 1550 cm^{-1} , 150°C) com de Lewis (banda a 1455 cm^{-1} , 150°C) havent més centres àcids de Lewis forts (banda 1455 cm^{-1} , 350°C) que de Brønsted (banda 1550 cm^{-1} , 350°C). També presenten gran accessibilitat als

centres àcids gràcies a la deslaminació de la seua xarxa zeolítica, com mostren les tècniques de caracterització descrites a la bibliografia^{172,173,174,175}.

Zeolites deslaminades amb alumini envers zeolita Beta amb alumini.

Per comparar l'activitat d'aquestes zeolites deslaminades (ITQ-2, ITQ-6 i ITQ-18) front l'activitat de les zeolites Al-Beta de la mateixa relació Si/Al, es feu la reacció en les mateixes condicions, respecte de la temperatura, proporció dels reactius, quantitat de dissolvent i de catalitzador. Els resultats obtinguts es mostren en la següent taula (4.1.19).

Taula 4.1.19: Comparació de l'activitat catalítica de diferents tamisos moleculars zeolítics deslaminats amb alumini front els zeolítics amb alumini en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehid a 40°C.

Catalitzador	Relació Si/Al	Conversió PhCHO (%)					Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
		15 min	30 min	1h	2h	t final			molar	massa
ITQ-2	25	96	97	98	100	-	98	21	95	98
ITQ-2	50	95	98	99	100	-	97	22	97	96
ITQ-2	200	49	53	68	85	96(20h)	95	24	96	96
ITQ-6	30	78	96	99	100	-	97	20	97	97
ITQ-18	50	68	80	91	98	-	95	23	96	95
Beta (CP811)	13	65	89	99	100	-	99	17	99	95
Al-Beta (Van Bekkum)	12	59	84	87	90	-	99	17	98	98
Al-Beta (F ⁻)	15	-	13	21	31	79(20h)	99	27	98	96
Al-Beta (F ⁻)	25	-	9	14	18	50(20h)	99	28	96	96
Al-Beta (F ⁻)	50	-	5	7	9	36(20h)	98	27	97	97
Al-Beta (F ⁻)	100	-	3	4	6	20(20h)	99	29	98	96
Al-Beta (F ⁻)	200	-	0	0	1	5(20h)	99	37	97	97

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (260 mg), dissolt en 2 ml de diclorometà anhidre a la temperatura de reflux del mateix (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat prèviament (a 250°C, 2 hores al buit).

Es pot observar com els 3 materials deslaminats són molt actius, com era d'esperar, arribant a conversions quantitatives en només 1 ó 2 hores. També es de destacar que la zeolita deslaminada ITQ-2 amb relació Si/Al=200, a pesar de la seua baixa concentració d'alumini, presenta una gran activitat (85% de conversió en tan sols 2 hores) ja que els seus centres metàl·lics si són totalment accessibles. Cal recordar que amb la zeolita Al-Beta de la mateixa relació Si/Al, després de 20 hores de reacció només obteníem un 3% de conversió mentre que amb la deslaminada en tenim un 96% en el mateix temps de reacció.

També cal destacar que amb una relació Si/Al de 25, amb la zeolita Al-Beta obteníem una conversió del 9% als 30 minuts i era necessari que transcorregueren 20 hores per arribar a conversions del 50%, mentre que amb el material deslaminat en només 30 minuts ja tenim conversió quantitativa. Per a la relació de 50, les diferències d'activitat són encara molt més pronunciades, amb la zeolita en 20 hores només hem convertit un 36% dels reactius mentre que amb el material deslaminat en 30 minuts altra volta s'aplega a conversions quantitatives.

Zeolites deslaminades amb alumini envers MCM-41 amb alumini.

Per comparar la seua activitat amb els materials mesoporosos tipus MCM-41 amb alumini es va dur a terme la reacció en les mateixes condicions a temperatura ambient, emprant els materials zeolítics deslaminats. Els resultats de la seua activitat es mostren en la *taula 4.1.20*.

Tal i com es veu en la taula existeix una petita diferència en quant a les conversions a temps curts de la reacció entre els materials mesoporosos del tipus MCM-41 amb alumini i els zeolítics deslaminats, però tots dos tipus de materials són molt actius en aquesta reacció sota les condicions de reacció. Si els comparem amb les zeolites Beta que contenen alumini la diferència d'activitat catalítica és moltíssim més gran.

Açò torna a validar la conclusió de que a les zeolites no tot l'alumini és accessible i per tant la seua activitat depèn molt de la concentració d'alumini en el material mentre que en els materials mesoporosos i en els deslaminats, al no existir factors d'impediment estèric ni de restriccions de difusió dels reactius i productes a través dels canals, l'activitat catalítica dels materials no es veu tan influïda per la concentració d'alumini en la xarxa.

Resaltar la diferència en el nivell d'hidròlisi, molt més alt en les zeolites deslaminades que en la Al-MCM-41.

Taula 4.1.20: Comparació de l'activitat catalítica de diferents tamisos moleculars zeolítics deslaminats amb alumini front els mesoporosos MCM-41 amb alumini i els zeolítics amb alumini en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a temperatura ambient.

Catalitzador	Relació Si/Al	Conversió PhCHO (%)				Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
		15 min	30 min	1h	2h			molar	massa
ITQ-2	25	61	70	87	95	98	22	95	98
ITQ-2	50	65	76	88	95	99	23	97	96
ITQ-2	200	21	28	38	51	99	22	96	96
ITQ-6	30	61	70	89	95	98	22	97	97
ITQ-18	50	56	76	89	94	98	24	96	95
Al-MCM-41	15	-	100	-	-	99	13	98	98
Al-MCM-41	25	100	-	-	-	99	7	97	96
Al-MCM-41	50	99	100	-	-	98	9	96	98
Beta (CP811)	13	61	72	79	87	99	20	97	98
Al-Beta (Van Bekkum)	12	56	69	73	80	99	17	99	98
Al-Beta (F ⁻)	15	-	12	16	21	99	30	98	99
Al-Beta (F ⁻)	25	-	9	11	13	99	29	98	99
Al-Beta (F ⁻)	50	-	2	3	4	98	44	98	98

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre a temperatura ambient, emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, 2 hores al buit).

Si representem gràficament les constants inicials de velocitat (r_0), obtingudes en els diferents experiments a temperatura ambient en funció de la relació Si/Al de cada catalitzador (*figura 4.1.11*), es veu com amb els materials mesoporosos MCM-41 i deslaminats ITQ's, els centres actius són molt més accessibles que en les zeolites Beta, i aquesta menor accessibilitat es veu accentuada al disminuir la quantitat de centres d'alumini

(augmentant la relació Si/Al en la síntesi del matèria) en la zeolita Beta mentre que en els altres materials no s'aprecia tan bruscament (gràcies a la millor accessibilitat).

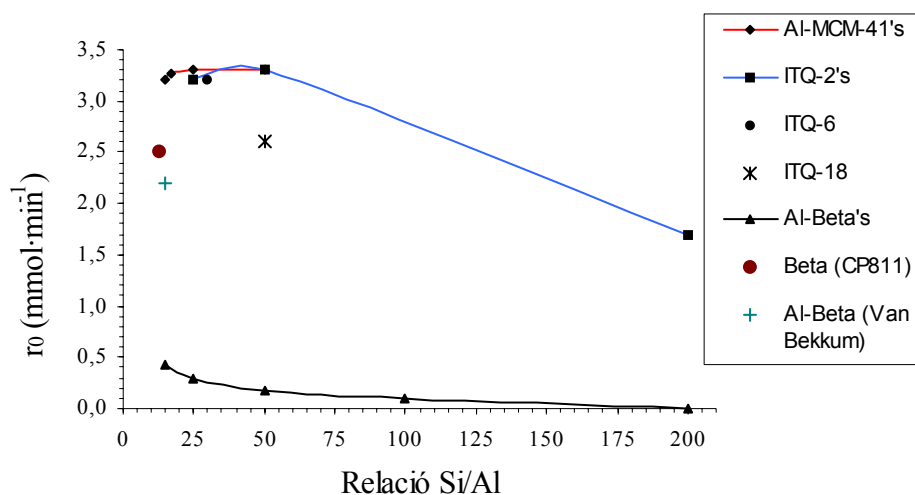


Figura 4.1.11: Representació de la constant inicial de velocitat de la reacció (r_0) envers la relació Si/Al del catalitzador que determina les seues propietats d'adsorció, per a la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient. Comparació entre les zeolites Beta amb alumini, els mesoporosos tipus MCM-41 amb alumini i les zeolites deslaminades (ITQ) amb diferents relacions Si/Al. Els valors de r_0 s'han calculat a partir de les dades de rendiment als 15 minuts de reacció.

Activitat catalítica de les zeolites deslaminades amb altres substrats.

Com ocorria amb els materials mesoporosos tipus MCM-41 que contenen alumini amb alta accessibilitat, el material zeolític deslaminat ITQ-2 també mostra una alta versatilitat front a altres substrats i amb selectivitat total, tal i com es pot vore en la *taula 4.1.21*.

Taula 4.1.21: Activitat catalítica del tamís molecular zeolític deslaminat ITQ-2 en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i diferents substrats a temperatura ambient.

Substrat	Conversió (%)	Temps (h)	Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
					molar	massa
Furfuraldehid	99	0,5	99	21	95	95
Benzaldehid	97	0,5	99	28	95	95
para-etoxibenzaldehid	99	0,5	99	21	98	98
trans-cinnamaldehyd	96	0,5	99	25	96	95
para-anisaldehyd	98	0,5	99	23	98	96
orto-anisaldehyd	98	0,5	99	26	95	95
meta-anisaldehyd	97	0,5	99	21	96	96
Fenilacetaldehyd	89	0,5	99	55	98	95
para-clorobenzaldehid	83	0,5	99	31	95	96

Condicions de la reacció: 1 mmol de substrat, més 1,5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (255 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre a temperatura ambient, emprant 25 mg de catalitzador ITQ-2 (Si/Al=25) activat (a 250°C, 2 hores al buit).

Reciclatge dels catalitzadors.

Per últim, es va procedir a estudiar el reciclatge dels diferents catalitzador deslaminats emprats en els anteriors experiments. Com mostra la següent taula (4.1.22), tots mostren una gran activitat en posteriors reusos a l'igual que passa amb el mesoporós MCM-41 que conté alumini.

Taula 4.1.22: Reciclatge, reutilització i activitat catalítica per a diferents tamisos moleculars zeolítics deslaminats en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a temperatura ambient.

Catalitzador	Relació Si/Al	Usos	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi silil enol èter (%)	Balanç (%)	
						molar	massa
ITQ-2	25	1	100(2h)	99	22	97	96
ITQ-2	25	2	99(2h)	99	20	95	95
ITQ-2	25	3	99(1.5h)	99	22	96	96
ITQ-2	25	4	98(2h)	99	20	96	98
ITQ-2	25	5	100(2h)	99	19	96	98
ITQ-2	50	1	100(1.5h)	99	23	96	97
ITQ-2	50	2	99(2h)	99	22	95	95
ITQ-2	50	3	98(2h)	99	20	95	95
ITQ-2	50	4	98(2h)	99	23	97	98
ITQ-6	30	1	98(2h)	99	22	97	96
ITQ-6	30	2	97(2h)	99	19	95	98
ITQ-6	30	3	97(2h)	99	20	96	98
ITQ-18	50	1	100 (2h)	99	24	95	95
ITQ-18	50	2	100 (1.5h)	99	22	98	95
ITQ-18	50	3	99 (2h)	99	20	95	97

Condicions de la reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de ciclehexeniloxi trimetilsilà (260 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, duta a terme a temperatura ambient, emprant 25 mg de catalitzador zeolític deslaminat reciclat i activat (a 250°C, 2 hores al buit).

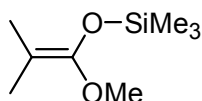
Aquesta alta activitat en els diferents reusos es deu clarament a la facilitat d'eliminació (difusió) dels productes contaminats.

4.2- Reacció de tipus Mukaiyama amb silil acetals de cetena.

En l'apartat anterior s'ha vist com la nucleofilia del ciclohexeniloxi trimetilsilà no és suficient per fer la reacció homogènia induïda tèrmicament, ni en presència de tamisos moleculars zeolítics que contenen àcids de Lewis diferents a l'alumini. Però també s'ha comprovat com els tamisos moleculars amb alumini, tant zeolítics com mesoporosos, són actius com a catalitzadors en la reacció de Mukaiyama entre silil enol èters poc nucleòfils i aldehids, en condicions molt suaus, obtenint excel·lents rendiments i selectivitats superiors al 95%.

Es va decidir emprar un altre substrat (silil enol èter) més nucleofílic que el ciclohexeniloxi trimetilsilà, per tal de comprovar si els centres metàl·lics diferents a l'alumini formats en les síntesis dels materials emprats en el present treball, són realment accessibles, i la nul·la activitat catalítica trobada es deu a la feble nucleofilia del silil enol èter emprat, o pel contrari no són actives davant nucleòfils més forts i aleshores es tractaria clarament d'un problema d'accessibilitat.

Es va escollir el metil trimetilsililacetal de dimetilcetena, que pot considerar-se a nivell estructural com un silil enol èter al que se li ha augmentat la nucleofilia del seu doble enllaç. Aquest també és un substrat comunament emprat com a reacció de referència i a més a més és un producte comercial relativament barat.

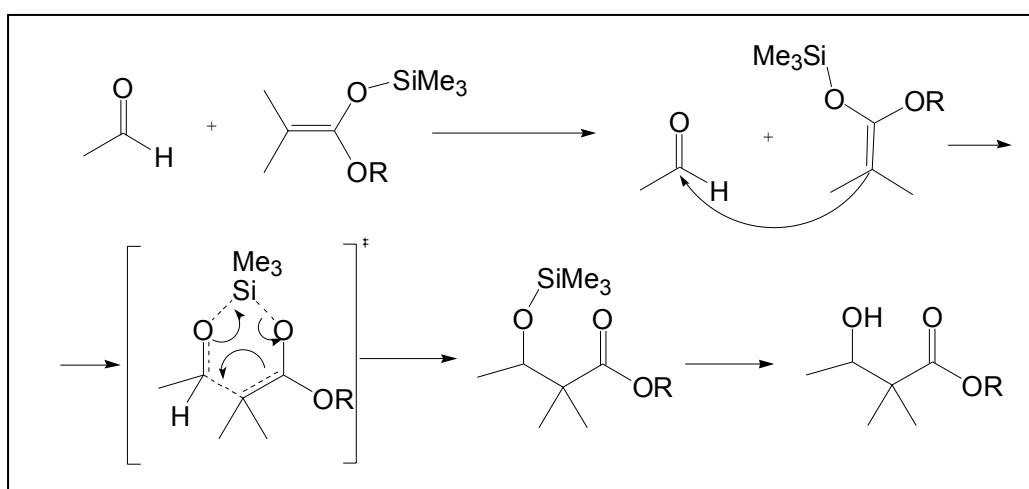


El fet de que el metil trimetilsililacetal de dimetilcetena no siga pròpiament un silil enol èter sinó més bé un sililacetal de cetena, fa que aquesta reacció rep el nom en la bibliografia de reacció de tipus Mukaiyama per diferenciar-la de la Mukaiyama clàssica. En aquesta última s'obtenien productes de condensació aldòlica típics (β -hidroxicetones) mentre que la de tipus Mukaiyama porta a la formació de β -hidroxiesters.

Reacció induïda tèrmicament.

Per tal de començar a comparar la nucleofilia dels dos tipus de substrats, es va fer en primer lloc la reacció en blanc, es a dir, en total absència de catalitzador. Igualment que s'ha fet amb el silil enol èter, es va prendre la reacció entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena com a reacció de referència.

El mecanisme de la reacció no catalitzada, induïda tèrmicament, és anàleg al mecanisme proposat per al silil enol èter i es pot veure en el següent esquema.



Esquema 4.2.1: Mecanisme de la reacció no catalítica de tipus Mukaiyama entre un sililacetal de cetena i un aldehyd.

Quan el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (1.5 mmol, 260 mg) es fa reaccionar amb el benzaldehyd (1 mmol, 106 mg) a la temperatura de reflux del diclorometà (40°C) en absència de cap catalitzador, s'obté un poc de conversió tèrmica, aplegant a un 6% després de 24 hores, formant el corresponent β-trimetilsililoxi ester o β-hidroxí ester (veure *taula 4.21*), indicant que la nucleofilia del sililacetal de cetena sí que és suficient per fer la reacció homogènia encara que aquesta és petita a la temperatura de reacció.

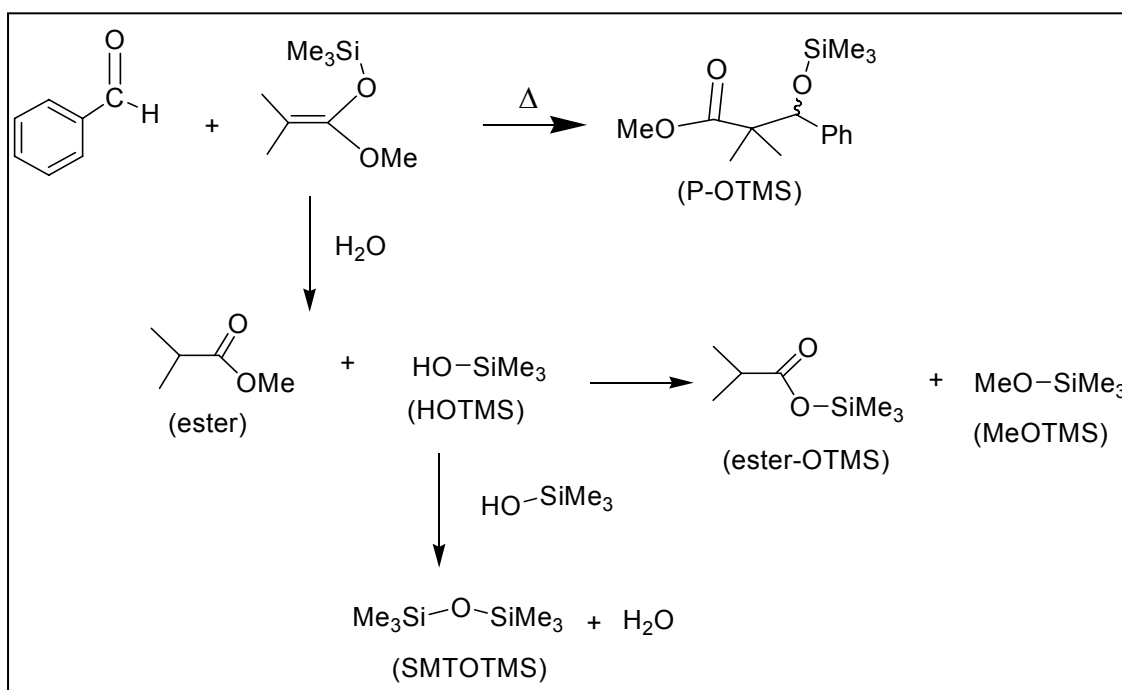
Més encara, si augmentem la concentració dels reactius o fem la reacció sense addicionar dissolvent els resultats continuen sent similars.

Taula 4.2.1: Reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena induïda tèrmicament.

Quantitat de reactius (mmol)	Temperatura (°C)	Dissolvent	Addició de tamís molecular (mg)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Balanç (%)	
						molar	massa
1:1,5	40	CH ₂ Cl ₂	no	6	98	98	95
1:1,5	40	no	no	7	99	97	96
2:3	40	CH ₂ Cl ₂	no	5	99	95	96

Condicions de la reacció: 1-2 mmol PhCHO (106-212 mg), 1,5-3 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262-524 mg), 2 ml de dissolvent, 24 hores de reacció a 40°C.

Els productes obtinguts durant la reacció sense catalitzador són el 2,2-dimetil-3-fenil-3-(trimetilsililoxi)propanoat de metil (P-OTMS), el 2-metilpropanoat de metil (ester), el hexametildisiloxà (SMTOTMS) i traces de 2-metilpropanoat de trimetilsilil (ester-OTMS).



Esquema 4.2.2: Diagrama de la reacció de tipus Mukaiyama entre el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena i el benzaldehyd i reacció d'hidròlisi del sililacetal de cetena.

En l'esquema de reacció, es pot veure com junt al producte principal de l'addició (P-OTMS), una quantitat menor d'(ester) i (HOTMS) es forma com a producte primari de la hidròlisi de l'acetal, a causa de petites quantitats de molècules d'aigua que o bé es troben als reactius o bé en el dissolvent. Juntament amb els productes primaris d'hidròlisi es poden observar quatre productes secundaris d'hidròlisi: l'(ester-OTMS), el (MeOTMS), el (SMTOTMS) i aigua.

Activitat catalítica dels tamisos moleculars purament síliceos.

Es d'esperar que l'augment de la nucleofilia del substrat tinga un efecte positiu respecte a l'activitat catalítica dels materials tant pura sílice com amb metalls diferents a l'alumini. En primer lloc, realitzarem la reacció en presència de tamisos moleculars purament síliceos sota les mateixes condicions de reacció que amb el silil enol èter.

Quan la reacció es fa en presència de MCM-41 pura sílice, ben cristal·litzada, amb un àrea superficial BET de $858 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ sí que obtenim activitat catalítica, arribant fins un 17% de conversió al producte de condensació, com es pot observar en la *taula 4.2.2*. El resultat suggereix:

- 1) que els grups silanols de la superfície, a pesar de la seua baixa acidesa, són capaços de catalitzar la reacció,
- 2) o bé, que la gran capacitat d'adsorció de la mostra de MCM-41 pot produir un increment de la constant de velocitat de la reacció bimolecular de tipus Mukaiyama, a causa de l'efecte de la concentració.

Per tal d'analitzar aquestes dues hipòtesis es feu la reacció en presència d'Aerosil-200 (Degusa, $\text{BET}=200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que té grups silanols externs i accessibles, i també en presència de sílica amorfa GE0050 (Scharlau) amb un àrea superficial relativament gran ($500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), totes dues sílices comercials amb gran quantitat de silanols relativament accessibles.

Taula 4.2.2: Activitat catalítica de diferents tamisos moleculars purament silíceos en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Tamís molecular	Conversió del PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
				molar	massa
Aerosil 200	9	89	14	96	97
Silica gel (GE0050)	12	90	23	96	95
Beta (ps)	14	99	6	96	98
MCM-41 (ps)	17	99	7	97	96

Condicions de la reacció: 1 mmol PhCHO (106 mg), 1,5 mmol metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg), 2 ml CH₂Cl₂, 25 mg catalitzador activat (250 °C, buit, tota la nit), 24 hores, a temperatura de reflux del solvent.

Els resultats, que es poden observar en la *taula 4.2.1*, mostren una menor activitat catalítica per a l'Aerosil i la sílica amorfa respecte el mesoporós MCM-41 encara que el nombre de silanols en els tres materials no difereix tant, com ja sabíem gràcies a la seua caracterització per espectroscòpia d'I.R. tal i com es torna a mostrar en la *figura 4.2.1*.

Açò, doncs, fa pensar que la major activitat del material mesoporós ordenat es deu a la seua gran capacitat d'adsorció (efecte de concentració) a causa de la gran àrea superficial de la sílica ordenada respecte a les amorfes. Aquesta observació està en sintonia amb els treballs d'Iwamoto i col·laboradors¹⁰⁸ on també s'aplega a la conclusió de que la MCM-41 (amb relació Si/Al=200, un àrea B.E.T de 1003 m²·g⁻¹, i canals de 21.2Å de diàmetre) és activa per catalitzar la condensació de sililacetals de cetena amb acetals i amb aldehids amb rendiments moderats i baixos (68% i 18% respectivament).

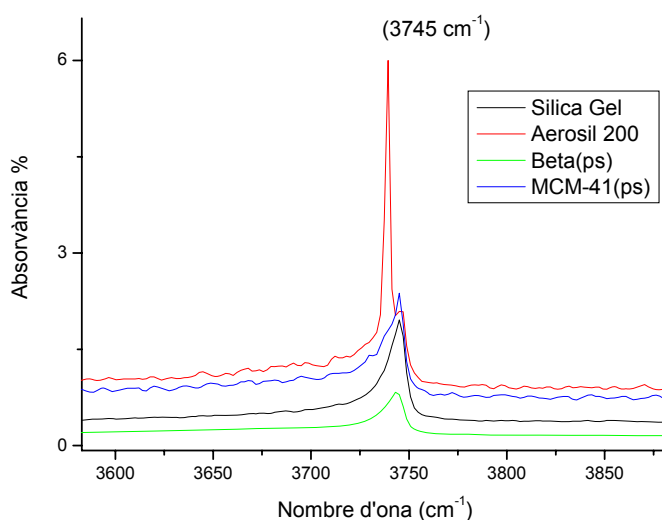


Figura 4.2.1: Espectre d'IR dels diferents tamisos moleculars purament silíceos emprats com a catalitzadors en la reacció de tipus Mukaiyama, on es pot veure clarament la banda a 3745 cm^{-1} associada als grups silanols dels diferents materials.

4.2.1- Activitat catalítica dels tamisos moleculars zeolítics amb centres àcids de Lewis diferents a l'alumini.

S'ha vist com els tamisos moleculars purament silíceos no són actius amb els silil enol èters i en canvi, amb els sililacetals, encara que de forma moderada, sí tenen activitat catalítica. També s'ha vist com els centres metàl·lics diferents a l'alumini, formats en els materials assajats amb anterioritat, sense èxit amb el silil enol èter de la ciclehexanona, no són actius front a nucleòfils febles. Açò va deixar una pregunta en l'aire sense respondre, si els centres metàl·lics formats són inactius perquè no són accessibles als reactius, o bé, són massa febles per catalitzar la reacció amb nucleòfils dèbils.

Per tant es d'esperar, que si els centres actius sí són accessibles, la major nucleofilia del doble enllaç del sililacetal farà possible la reacció de tipus Mukaiyama sota les mateixes condicions de reacció que amb el silil enol èter. Si aquest fos el cas, es demostraria que els

centres àcids formats sí són accessibles però massa febles per a produir la reacció amb els silil enol èter de la ciclohexanona..

Es va realitzar la reacció emprant com a catalitzador TS-1 (2.6% TiO₂), Ti-Beta (2.3 i 5.3% TiO₂) i Sn-Beta (2.1% SnO₂) i els resultats de la seua activitat es mostren en la *taula 4.2.3*.

Taula 4.2.3: Activitat catalítica de diferents tamisos moleculars zeolítics amb diferents metalls àcids de Lewis en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehid i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Catalitzador	Relació	MO ₂	Conversió	Selectivitat	Hidròlisi	Balanç (%)	
						Si/Al	(%)
TS-1	∞	2,6	6	83	8	95	96
Ti-Beta (F ⁻)	∞	2,3	37	99	14	95	97
Ti-Beta (F ⁻)	∞	5,3	45	99	6	98	98
Sn-Beta (F ⁻)	∞	2,1	43	99	12	96	98
Ti-Beta (OH ⁻) ^a	∞	4,9	96	99	12	96	97
Ti-Beta (F ⁻) ^a	∞	5,3	83	99	6	96	98
Sn-Beta (F ⁻) ^a	∞	2,1	78	99	4	95	95
Zn-Beta ^{a,b}	∞	10,4	91	99	4	96	96
V-Beta ^a	∞	1,0	26	99	16	96	98

Condicions de reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (260 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà, a la temperatura de reflux del mateix (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, al buit 2 hores) durant 24 hores de reacció. ^a Experiments fets sota les mateixes condicions però amb 50 mg de catalitzador activat. ^b Relació Si/Zn=11.7.

La gran diferència d'activitat catalítica entre les Beta i la Silicalita amb concentracions de metall a la xarxa similars i en totes elles en posicions coordinades tetraèdricament (com es pot veure en els espectres UV-Vis) fa pensar que no tots els centres actius són accessibles als reactius, a causa de les possibles restriccions que poden presentar la grandària dels canals i cavitats dels materials zeolítics en la difusió dels productes a través

dels canals, i més concretament amb la TS-1 (tamany de por mitjà), respecte a l'apropament dels reactius als centres àcids. Açò fa pensar que la reacció s'estiga produint fonamentalment en la superfície del catalitzador.

També es pot pensar que la gran diferència d'activitat de la titani Silicalita amb els altres materials tipus Beta, segurament es deu als problemes de difusió dels productes i a la diferència d'àrea superficial dels diferents materials. Kumar i col·laboradors^{101,102} varen publicar un treball on s'especulava que la reacció es donava només a la superfície del catalitzador i no a l'interior dels canals. Un altre resultat que avala aquest plantejament, és la mínima diferència que existeix, en quant a conversió, entre la Ti-Beta al 2.3% i la del 5.3%. Si tot el titani fora accessible i estiguera coordinat tetraèdricament (cosa que sí sabem per espectroscòpia UV-Vis) i no hi hagueren problemes de difusió, un augment de la concentració dels centres de titani provocaria un augment proporcional en la velocitat de reacció, cosa que no ocorreix. En canvi, si existeixen problemes de difusió a l'interior dels canals, el responsable de l'activitat del material serà fonamentalment el titani superficial, i com que les àrees de les dues zeolites Ti-Beta són paregudes (del mateix ordre), hi haurà una quantitat similar de titani a la seua superfície, un tant major en la zeolita amb major quantitat de titani a la xarxa, el que justifica un lleuger augment de l'activitat del catalitzador però no un augment proporcional a la quantitat total de titani.

Una altra conclusió que es pot extraure dels resultats d'activitat és que la Sn-Beta és més activa que la Ti-Beta per a la mateixa concentració de metall en la xarxa (al voltant de 2), obtenint un 45 i 37% de conversió respectivament.

Un resultat interessant és la major activitat de la zeolita Ti-Beta sintetitzada en medi (OH)⁻ afavorint la hidrofília del material respecte la mateixa sintetitzada en medi F⁻ que afavoreix la hidrofobicitat de la superfície, un 95% (4.9% TiO₂) front.83% (5.3% TiO₂), el que es podria explicar per l'augment dels defectes en les mostres sintetitzades en medi (OH)⁻ tal i com ocorria amb la zeolita Beta amb alumini (vore el primer apartat).

També es va dur a terme la reacció en presència de Zn-Beta i V-Beta veient com aquestos materials també són actius amb els sililacetals. En el cas de la V-Beta només obtenim conversions baixes (26%) però açò també ve determinat per les baixes concentracions de centres de vanadi que és possible introduir a la seua xarxa sense generar inestabilitat (Si/V=150, 1.0% V₂O₅). En canvi, amb el cas de la Zn-Beta, les concentracions

de centre actiu són més altes (Si/Zn=11.7, 10.4% ZnO) el que ve acompanyat d'una major activitat arribant al 91% de conversió, mentre que amb la Sn-Beta (2.1% SnO₂) es va aconseguir un 78%, emprant en els tres assatjos 50 mg de catalitzador.

Tot açò no fa més que confirmar que a l'augmentar la nucleofilia del substrat s'ha aconseguit fer actius certs materials que abans no ho eren i que aquestos materials fan bones conversions amb excel·lents selectivitats.

En tots els casos, després de cada experiment, es va fer la reacció en blanc emprant les aigües mares de cada assaig per tal de comprovar si existeix "*leaching*" del metall incorporat a la xarxa, i veure així si s'està produint la reacció homogènia. En cap dels casos es va obtenir activitat catalítica, podent descartar el "*leaching*" dels diferents materials sintetitzats.

Accessibilitat dels centres de titani en diferents tipus de tamisos moleculars.

A causa dels bons resultats d'activitat catalítica obtinguts emprant zeolita Beta amb diferents metalls àcids Lewis introduïts via síntesi en la seua xarxa, es va plantejar l'estudi de l'accessibilitat i activitat catalítica del centre actiu en funció del tipus d'estructura del tamís molecular emprat. Per tal de fer-ho, es va escollir el titani com a àcid de Lewis, ja que ha sigut dels que millors resultats d'activitat ha rendit i perquè és un element relativament fàcil d'introduir via síntesi en la xarxa de diferents materials.

Es va fer la reacció en presència d'una zeolita Ti-MCM-22 (Si/Ti=30), de sílice amorfa mesoporosa (Ti-SAM, Si/Ti=38), una Ti-MCM-41 (2.3% TiO₂), una deslaminada Ti-ITQ-2 (Si/Ti=57, 1.3% TiO₂) totes elles preparades al laboratori amb titani introduït via síntesi sense contindre gens d'alumini (Si/Al=infinit). També es va dur a terme en presència d'una Ti-MCM-22 comercial (TiMWW2, Si/Ti=31).

Per UV-Vis es pot veure perfectament (*figura 4.2.2*) l'existència de la banda al voltant de 210 nm la qual correspon a titani tetraèdricament coordinat dins de la xarxa²²⁵. Es pot apreciar com la banda del Ti^{IV} es desplaça cap a longituds d'ona més grans en funció del

²²⁵ Gianotti, E., Frache, A., Coluccia, S., Thomas, J.M., Maschmeyer, T., Marchese, L., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, 204-205, 483.

tamís molecular emprat. També és apreciable en la mostra de Ti-SAM l'existència d'una banda al voltant del 270 nm corresponent a titani octaèdricament coordinat (Ti^{VIII}).

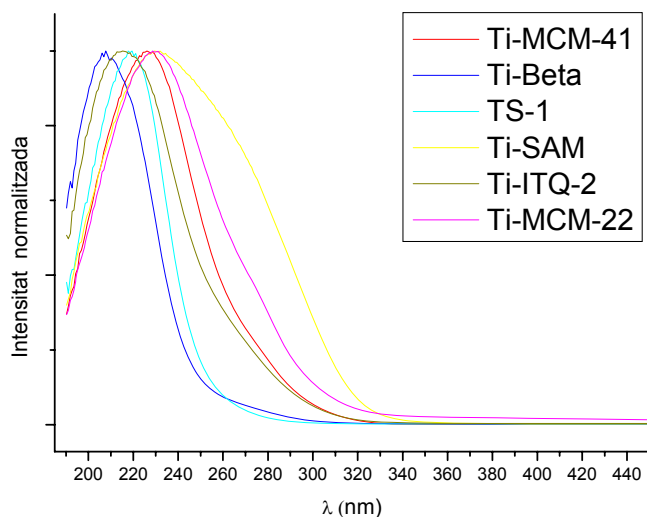


Figura 4.2.2: Caracterització per UV-Vis. de totes les mostres emprades amb titani.

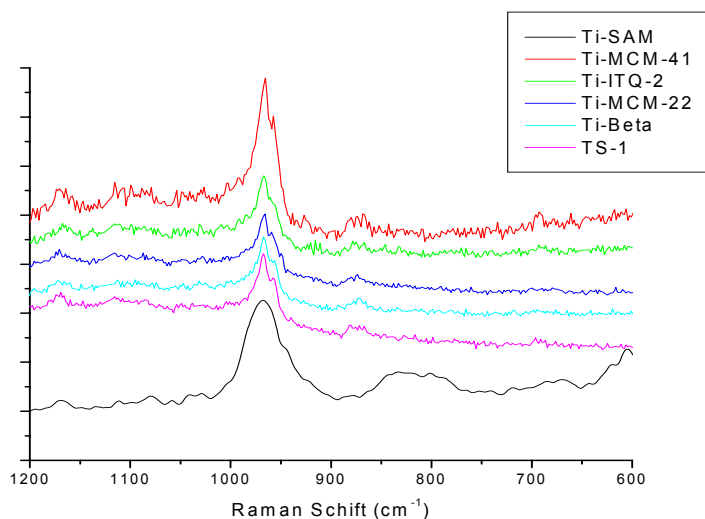


Figura 4.2.3: Espectres de Raman dels diferents tamisos moleculars amb titani emprats en la reacció de tipus Mukaiyama, on es pot veure el pic a 968 cm^{-1} el qual correspon amb el titani tetraèdricament coordinat (Ti^{IV}).

Mitjançant espectroscòpia Raman també es va determinar que la coordinació del titani de les mostres emprades és tetraèdrica, tal i com mostra la corresponent banda a 968 cm^{-1} (figura 4.2.3).

Els resultats de l'activitat catalítica dels centres tetracoordinats de titani en materials de distinta accessibilitat es mostren a continuació (taula 4.2.4).

Taula 4.2.4: Activitat catalítica per a diferents tamisos moleculars zeolítics, mesoporosos i deslaminats, amb titani, en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C .

Catalitzador	tipus de material	Relació	Relació	TiO ₂	Conversió	Selectivitat	Hidròlisi	Balanç (%)	
		Si/Al	Si/Ti	(%)	PhCHO (%)	(%)	sililacetal (%)	molar	massa
TS-1	microporós mitjà	∞	50	2,6	6	83	8	95	95
Ti-Beta (F ⁻)	microporós gran	∞	56	2,3	37	99	14	95	95
Ti-Beta (F ⁻)	microporós gran	∞	24	5,3	45	99	6	98	95
Ti-Beta (OH ⁻)	microporós gran	∞	26	4,9	50	99	2	96	97
Ti-MCM-22	microporós gran	∞	30	2,1	41	98	6	96	96
Ti-MCM-22 (TiMWW2)	microporós gran	∞	31	2,0	47	98	7	95	96
Ti-SAM	mesoporós amorf	∞	38	3,2	63	99	6	97	98
Ti-MCM-41	mesoporós ordenat	∞	56	2,3	77	99	7	96	98
Ti-ITQ-2 ^a	deslaminat	∞	57	1,3	80	99	6	98	98

Condicions de reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (260 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà, a la temperatura de reflux del mateix (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C , al buit 2 hores) durant 20 hores de reacció. ^a Experiment fet a temperatura ambient.

Els resultats de la taula 4.2.5 mostren amb molta claredat una tendència de major activitat a mesura que el material emprat com a suport es troba al rang del mesopor ordenat. Cal comentar que es varen dur a terme les reaccions en blanc amb les aigües mares recuperades de cada experiment, comprovant en tots els casos la no existència de "leaching" en els materials preparats sota les condicions de reacció.

La major activitat de les mostres de zeolites amb por i túnels d'ordre gran (Ti-Beta, Ti-MCM-22) front la Silicalita de por mitjà (TS-1), de les amorfes mesoporoses (Ti-SAM) front les microporoses ordenades (Ti-Beta, Ti-MCM-22) i les mesoporoses ordenades (Ti-

MCM-41) i les zeolítiques deslaminades (Ti-ITQ-2) front les mesoporoses amorfes (Ti-SAM), no deixa cap dubte respecte a:

1. No tot el titani és accessible en les mostres zeolítiques, bé per restriccions a causa de la grandària dels poros i tunels, bé per problemes de difusió dels productes a través dels tunels.

2. El titani és més accessible a mesura que entrem en el rang del mesopor o amb els materials deslaminats (macroporosos).

3. En els tamisos moleculars amb baixes concentracions de TiO_2 , tot el titani es troba tetracoordinat en la xarxa.

4. En els materials mesoporosos i deslaminats, tot o quasi tot el titani és accessible als reactius.

5. En cap dels materials preparats es va produir "*leaching*" del metall sota les condicions de reacció.

Accessibilitat i activitat catalítica dels centres d'alumini en zeolites.

Fixant-nos en els bons resultats obtinguts amb les zeolites àcides de Lewis sense alumini emprant sililacetals de cetena com a substrat, es d'esperar que l'activitat de les zeolites amb alumini, com passava amb els silil enols èters, seran molt més actives que les que no tenen. Els resultats obtinguts ho confirmen tal i com mostra la *taula 4.2.5*.

Taula 4.2.5: Activitat catalítica per a diferents zeolites amb alumini en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Catalitzador	Relació Si/Al	Conversió PhCHO (%)			Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
		15 min	30 min	1h			molar	massa
Beta (CP811)	13	93	98	100	99	9	96	98
Al-MCM-22 ^a	15	91	97	100	99	9	98	96

Condicions de reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (260 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, a la temperatura de reflux del mateix (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, al buit 2 hores).^a Amb 50 mg de catalitzador.

Respecte a l'accessibilitat dels centres àcids d'alumini en la zeolita Beta amb diferents relacions Si/Al i sintetitzades en medi F⁻, el que resulta més interessant és veure si la alta nucleofilia del sililacetal fa que la disminució de la concentració dels centres d'alumini en les mostres, no tinga efectes tan dràstics en l'activitat com els té amb els silil enol èters. Altre factor interessant a comprovar és si existeix tanta diferència d'activitat respecte al medi de síntesi del material, tenint en compte que el medi (OH)⁻ genera una major quantitat de defectes en la xarxa zeolítica.

Per tal de comprovar-ho, es va dur a terme la reacció en presència de zeolita Beta comercial (CP811, medi (OH)⁻) i de les preparades en medi F⁻, a temperatura ambient.

Es pot veure en la *taula 4.2.6*, com amb la mostra de relació Si/Al=15 (medi F⁻) en només 2 hores s'arriba al 98% de conversió mentre que amb la mateixa mostra amb el silil enol èter de la ciclehexanona s'arriba al 21% de conversió (vore *taula 4.1.6*, pàgina 113).

De fet, els aluminis accessibles són suficientment actius per produir la reacció tot i disminuir el seu nombre. Cal tindre en compte una altra qüestió i és que el fet de disminuir la quantitat d'alumini en la xarxa fa que els aluminis que queden siguen molt més forts i durs.

També es de destacar que amb zeolita Beta pura sílice s'aplega a un 14% de conversió després de 24 hores de reacció a temperatura ambient emprant sililacetals de cetena.

Taula 4.2.6: Efecte en l'activitat catalítica del contingut d'alumini de la zeolita Beta en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena duta a terme a temperatura ambient.

Catalitzador	Medi de síntesi	Relació Si/Al	Conversió PhCHO (%)				Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
			5min	15min	30min	1h			molar	massa
Beta (CP811)	(OH) ⁻	13	60	93	97	99	99	9	96	98
Al-Beta	F ⁻	15	39	53	74	98(2h)	99	8	97	95
Al-Beta	F ⁻	25	36	51	72	94	99	5	95	96
Al-Beta	F ⁻	50	35	50	71	99(3h)	99	12	96	95
Al-Beta	F ⁻	100	33	46	59	91(5h)	98	15	95	96
Beta (ps)	F ⁻	∞	2	3	4	14(24h)	97	3	96	98

Condicions de reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (260 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, a temperatura ambient, emprant 25mg de catalitzador activat (a 250°C, al buit 2 hores).

Resulta interessant destacar l'escassa diferència d'activitat trobada entre la zeolita Beta comercial (CP811) sintetitzada en medi (OH)⁻ i les diferents zeolites Al-Beta sintetitzades en medi F⁻, a diferència del que pasava amb els silil enol èters.

Activitat catalítica dels àcids de Brönsted.

Com s'ha fet amb els silil enol èters, es vol veure la importància dels protons en la reacció, tant en la seua activitat catalítica en la reacció d'hidròlisi com en la d'addició de tipus aldòlic.

Es realitzà la reacció en presència de diferents àcids purament Brönsted en les mateixes condicions de reacció que amb els silil enol èters. Els resultats obtinguts es mostren a continuació (*taula 4.2.7*).

Taula 4.2.7: Activitat catalítica per a diferents àcids de Brönsted en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena duta a terme a 40°C.

Àcid	Quantitat	Conversió PhCHO (%)			Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
		5min	1h	t final			molar	massa
H ₂ SO ₄	20 mg	6	7	7(2h)	90	90(15min)	97	98
Àcid acètic	22.5 mg	5	7	7(2h)	85	23 (2h)	95	95
Àcid acètic	100 mg	5	5	6 (2H)	91	90(15min)	95	96
Resina Amberlite ^{a,b}	25 mg	2	5	9(24h)	98	90(7h)	95	95
Resina Amberlite ^a	25 mg	2	11	25(24h)	99	65(24h)	96	98

Condicions de reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (260 mg), dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C), emprant diferents àcids de Brönsted com a catalitzador de la reacció. ^a Experiments duts a terme a temperatura ambient. ^b Resina prèviament activada tèrmicament.

Tal i com ocorria amb el silil enol èter de la ciclehexanona, el sililacetal de cetena s'hidrolitza ràpidament en presència d'àcids Brönsted forts com el sulfúric obtenint únicament un 7% de conversió al producte d'addició i un 93% de conversió a productes derivats de la hidròlisi, en només 15 minuts de reacció. Amb àcids més febles com l'acètic obtenim conversions al producte d'addició igual de baixes però la hidròlisi és més lenta. A l'emprar una major quantitat d'àcid acètic s'accelera moltíssim la velocitat de les reaccions derivades de la hidròlisi. Aquestos resultats mostren com els àcids Brönsted no són bons catalitzadors en la reacció de tipus Mukaiyama ja que porten majoritàriament a la descomposició per hidròlisi del sililacetal de cetena emprat. També cal remarcar que normalment els àcids Brönsted es comercialitzen en dissolucions aquoses concentrades, el que invalida clarament el seu ús en aquest tipus de reaccions.

Per últim es va emprar una resina Amberlita intercanviada amb protons obtenint uns resultats pareguts però quan aquesta es va sotmetre a una preactivació al buit a 100°C per tal d'eliminar totes les molècules d'aigua presents a l'interior de la resina, la conversió al producte d'addició va augmentar fins un 25% en 24 hores mentre que la hidròlisi va baixar a

un 65%, el que mostra com els protons necessiten de la presència de petites quantitats de molècules d'aigua per hidrolitzar el sililacetal de cetena^{78,215}.

4.2.2- Reacció catalitzada per tamisos moleculars mesoporosos tipus MCM-41 que contenen àcids de Lewis.

Ja s'ha vist en l'apartat d'accessibilitat dels centres de titani, com les mostres mesoporoses amb titani incorporat a la seua xarxa són molt més accessibles i per tant molt més actives. A continuació es pretén realitzar un estudi més detallat de les possibilitats que presenten aquest tipus de materials mesoporosos ordenats.

Quan un àcid de Lewis com el titani es introduït en les parets de la MCM-41 pura sílice en la seua síntesi, l'activitat d'esta s'incrementa moltíssim. Es pot veure en la *figura 4.2.4* la banda de transferència de càrrega de l'espectre d'UV-Vis de la Ti-MCM-41 (210 nm) la qual correspon a la presència de titani coordinat tetraèdricament.

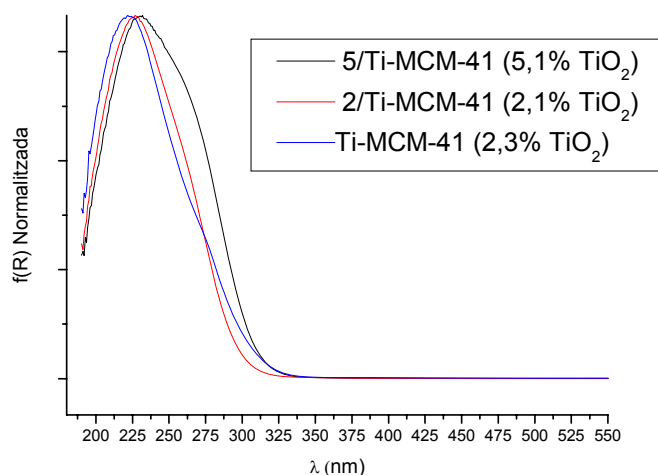


Figura 4.2.4: Banda de transferència de càrrega de l'espectre UV-Vis. dels tamisos moleculars mesoporosos MCM-41 amb titani introduït via síntesi directa (Ti-MCM-41 2.3%, banda a 223 nm) o mitjançant l'ancoratge a la superfície del catalitzador (2/Ti-MCM-41, banda a 225 nm; i 5/Ti-MCM-41, banda de 225-260 nm).

Aquest Ti^{IV} actua com a àcid de Lewis i és conegut que els àcids de Lewis tant homogenis com heterogenis poden catalitzar la reacció de tipus Mukaiyama entre sililacetals de cetena i compostos carbonílics^{102,60}.

Cal remarcar que en tots els experiments realitzats amb la Ti-MCM-41 la selectivitat al producte de condensació va estar sempre per damunt del 95 %.

Accessibilitat dels centres de titani en la MCM-41.

S'ha vist que la utilització de tamisos moleculars mesoporosos amb titani respecte a les zeolites amb titani ofereix avantatges des del punt de vista de la difusió dels reactius i productes a través dels canals.

Aquests resultats donen suport a la hipòtesi de que no tots els centres de titani són reactius, només ho són aquells que es troben a prop de la superfície externa de les zeolites mentre que en el cas de la Ti-MCM-41, gràcies al major diàmetre dels pors permet una millor difusivitat dels reactius els quals poden arribar als centres actius localitzats a les parets del mesopor.

No obstant, aquestes asseveracions no garanteixen que tot el titani en la Ti-MCM-41 siga accessible a través dels pors a causa de que part d'aquest titani pot estar situat entre les parets del catalitzador sent inaccessible als reactius. Per tant, per tal d'aclarir aquest punt es van sintetitzar dues mostres de Ti/MCM-41 on el titani va ser ancorat ("*grafted*") a les parets d'una MCM-41 pura sílice.

Destacar que segons els espectres de caracterització, el titani incorporat en aquestes mostres està també coordinat tetraèdricament com mostra la *figura 4.2.4*.

L'activitat catalítica per aquestes mostres per àtom de Ti és pràcticament idèntica o molt pròxima a la de la mostra amb titani incorporat en la síntesi (veure *taula 4.2.8* i *figura 4.2.5*), indicant que tots o pràcticament tots els centres de titani en les mostres de Ti-MCM-41 són accessibles a través dels pors.

Taula 4.2.8: Activitat catalítica per a diferents tamisos moleculars tipus MCM-41 amb titani en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehid i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Catalitzador	TiO ₂ (%)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
					molar	massa
Ti-MCM-41	2,3	77	99	17	97	98
2Ti/MCM-41 ^a	2,1	72	99	26	97	97
5Ti/MCM-41 ^a	5,1	99	99	21	95	96

Condicions de reacció: 1 mmol PhCHO (106 mg), 1.5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg), 2 ml CH₂Cl₂, 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, al buit, tota la nit) a la temperatura de reflux del solvent durant 24 hores. ^a Amb Ti/MCM-41 (ancorat).

Un altre punt important quan es parla de catalitzadors mesoporosos del tipus MCM-41 és el benefici potencial catalític de tindre pors molt regulars respecte als materials mesoporosos completament amorfs. En el cas de la reacció de tipus Mukaiyama via catalitzadors sòlids de titani, també es va provar la reacció emprant un catalitzador mesoporós amorf amb titani (Ti-SAM)²²⁶. La caracterització dels centres de titani en aquesta mostra també va mostrar que estan coordinats tetraèdicament. Els resultats d'activitat, *taula 4.2.8*, indiquen que la Ti-MCM-41 és prou més activa que el seu anàleg amorf, mostrant una volta més els beneficis de la regularitat dels seus pors i canals. Es podria pensar que en el material amorf poden existir canals tancats o pors amb entrades més petites a l'estructura, que limitarien l'accessibilitat dels reactius cap a determinats centres de Ti.

²²⁶ Bellusi, G., Zambelli, L., Corma, A., Domine, M.E., *Eur. Patent Appl.*, 1403358, **2004**, *EniTecnologie*.

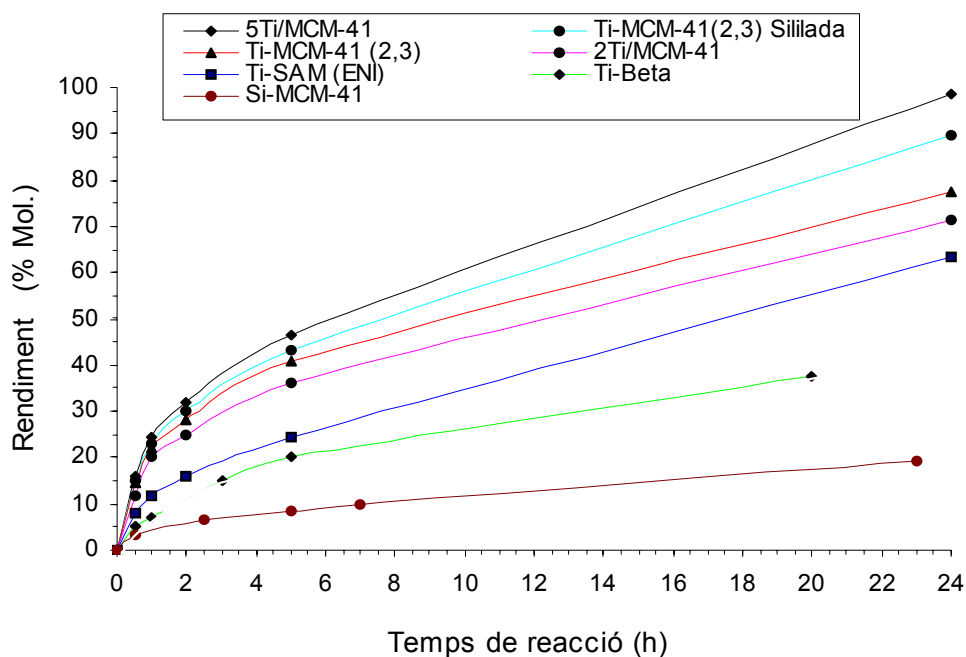


Figura 4.2.5: Representació del rendiment del producte de condensació respecte el temps transcorregut per a la reacció de tipus Mukaiyama entre el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena i el PhCHO catalitzada per diferents tamisos moleculars amb titani. Les condicions de la reacció foren: 1 mmol PhCHO (106 mg), 1.5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg), 2 ml CH_2Cl_2 , 25 mg de catalitzador activat (250°C , buit, tota la nit) a la temperatura de reflux del solvent (40°C) durant 24 hores.

Influència de la concentració dels centres de titani en la reactivitat.

Es va intentar maximitzar el nombre de centres actius de titani en les mostres mitjançant la introducció de major quantitats de titani en la síntesi del material. Si tots els centres de titani es troben aïllats de forma accessible i coordinats tetraèdricament, aleshores l'activitat catalítica dels materials seria directament proporcional a la quantitat de titani incorporat per síntesi. Per tant si representem la constant de velocitat inicial de la reacció envers el contingut de titani en les mostres es deu obtenir una recta, cosa que no es de veres.

Com s'observa en la *figura 4.2.6* existeix un punt d'inflexió (canvi de pendent) a partir de quantitats superiors al 2% el que indica que no tot el titani incorporat per síntesi el tenim en forma tetraèdrica en les mostres amb major quantitat que el 2%.

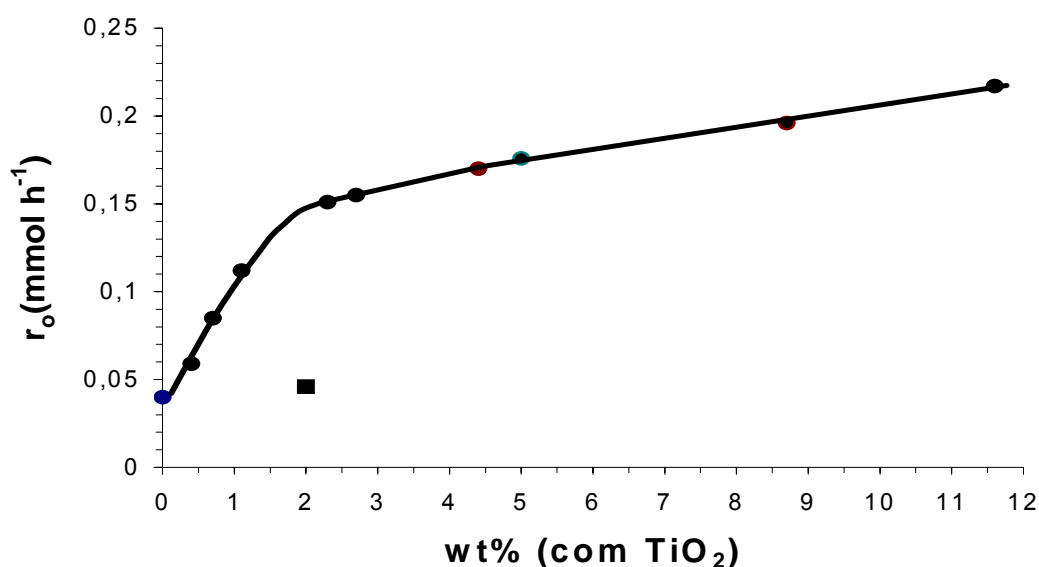


Figura 4.2.6: Representació de la constant inicial de velocitat de la reacció (r_0) envers la quantitat de titani incorporat en la xarxa ($\% \text{TiO}_2$) en la reacció de tipus Mukaiyama emprant tamisos moleculars mesoporosos Ti-MCM-41. Condicions de reacció: 1 mmol PhCHO (106 mg), 1.5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg), 2 ml CH_2Cl_2 , 25 mg de catalitzador activat (250°C , buit, tota la nit) a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C) durant 24 hores. ● Mostres amb TiO_2 incorporat per síntesi. ■ MCM-41 amb impregnació de TiO_2 .

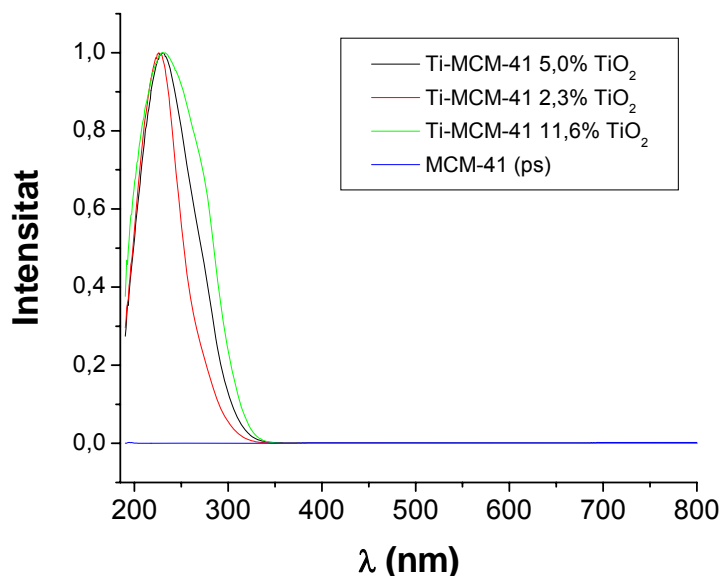


Figura 4.2.7: Espectres de UV-Vis per a mostres de Ti-MCM-41 amb diferents quantitats de TiO_2 incorporat al tamís molecular via síntesi: 1. MCM-41 (pura sílice), 2. Ti-MCM-41 (2.3% TiO_2), 3. Ti-MCM-41 (5.0% TiO_2), 4. Ti-MCM-41 (11.6% TiO_2).

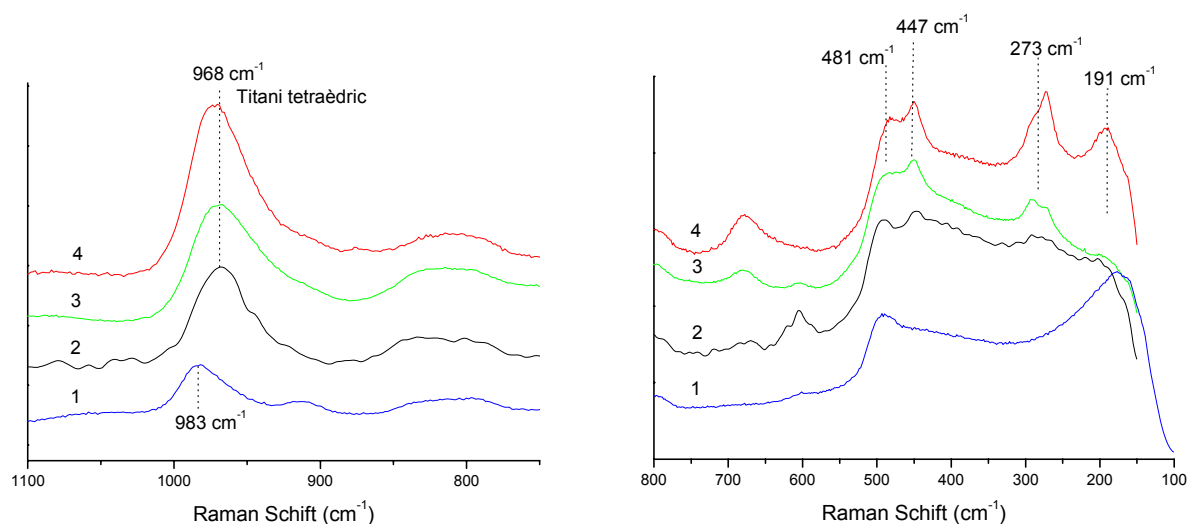


Figura 4.2.8: Espectre de Raman per a tamisos moleculars mesoporosos amb titani. (Esquerra) regió de l'espectre on apareixen les bandes característiques del titani tetraèdric: 1. MCM-41 (p.s.), 2. Ti-MCM-41 (2.3%), 3. Ti-MCM-41 (5.0%), 4. Ti-MCM-41 (11.6%), (Dreta) regió de l'espectre on apareixen les bandes característiques del titani octaèdric: 1. MCM-41 (p.s.), 2. Ti-MCM-41 (2.3%), 3. Ti-MCM-41 (5.0%), 4. Ti-MCM-41 (11.6%).

Una caracterització detallada de les diferents mostres sintetitzades per espectroscòpia UV-Vis i Raman (*figures 4.2.4, 4.2.7 i 4.2.8*) mostra un canvi de pendent en les mostres amb més del 2% de titani (bandes d'absorció a 270 nm i 320 nm) indicant la presència de parells Ti-O-Ti i inclòs de TiO₂. Quan més alt és el contingut en titani més alta és la intensitat relativa d'aquestes bandes, el que explicaria que a major contingut major quantitat de titani hi ha fora de la xarxa.

L'espectroscòpia Raman confirma la presència de titani fora de la xarxa (bandes a 450 cm⁻¹ i 610 cm⁻¹ assignades a clusters de rutil i quatre bandes a 144, 397, 518 i 641 cm⁻¹ associades a partícules d'anatasa) en les mostres amb alt contingut de titani.

Els resultats confirmen que el titani coordinat octaèdicament i el TiO₂, fins i tot si està molt dispersat (en varies mostres el TiO₂ no fou detectat per DRX, només per UV-Vis i Raman) no és catalíticament actiu en la reacció del tipus Mukaiyama, o almenys és moltíssim menys reactiu que el Ti^{IV}. Els resultats que es mostren en la *taula 4.2.9* indiquen que encara que hi haja titani fora de la xarxa, aquest no afecta a la selectivitat del catalitzador.

Taula 4.2.9: Influència en l'activitat catalítica i la selectivitat de la incorporació de diferents concentracions de titani en el tamís molecular MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehid i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Catalitzador	Concentració	Conversió	Selectivitat	Balanç (%)	
	TiO ₂ (%)			PhCHO (%)	(%)
Ti-MCM-41	2,3	26	99	95	96
Ti-MCM-41	5,0	63	99	96	96
Ti-MCM-41	11,6	70	99	96	97
Ti-MCM-41 ^a	2,3	65	99	94	98
Ti-MCM-41 ^a	5,0	81	99	95	96
Ti-MCM-41 ^a	11,6	83	99	98	97

Condicions de reacció: 2 mmol PhCHO (212 mg), 3 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (522 mg), 2 ml CH₂Cl₂, 35 mg de Ti-MCM-41 activat (a 250°C, al buit, 2 hores), 7 hores de reacció a la temperatura de reflux del solvent. ^a Reacció feta amb 75 mg de catalitzador activat.

En conclusió es pot dir que alts rendiments amb altes selectivitats es poden assolir per a la reacció de tipus Mukaiyama mitjançant el catalitzador Ti-MCM-41 amb grans quantitats de titani, que no tot el titani es trobarà aïllat en forma tetraèdrica però que la existència de titani fora de la xarxa o partícules de TiO_2 no tenen gens d'efecte sobre la selectivitat.

Efecte de l'activació del catalitzador i dels tractaments post-síntesi.

Com s'ha vist amb anterioritat, la reacció competitiva més important en la reacció de tipus Mukaiyama és la hidròlisi del sililacetal de cetena, a causa de la presència de petites quantitats d'aigua en els reactius o en el catalitzador activat. També ha sigut argumentat que les molècules d'aigua actuen com verins^{102,101,227} en els catalitzadors de titani minvant la seua activitat. S'ha confirmat aquest fet en la Ti-MCM-41 mitjançant la reacció sense activar els catalitzadors deixant-los en contacte amb l'atmosfera i activant-los prèviament "in situ", calfant a 250°C i al buit (10^{-1} Tor) un mínim de dues hores.

Els resultats de la *taula 4.2.10* confirmen que la preactivació del catalitzador és necessària per tal de disminuir la quantitat de productes secundaris derivats de la hidròlisi del sililacetal a l'igual que per a assolir alts rendiments amb altes selectivitats. També es va dur a terme eixugant els reactius i dissolvent mitjançant tamís molecular de 4A (zeolita A) veient com el rendiment al producte desitjat augmenta considerablement (*taula 4.2.11*).

²²⁷ Yamamoto, H., Kaneeda, M., Nakamura, S., Ishihara, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 12854.

Taula 4.2.10: Efecte de la preactivació del tamís molecular Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena.

Activació del catalitzador	Dissolvent (ml)	Temps (h)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
						molar	massa
si	2	24	76	99	17	97	98
no	2	24	65	99	28	95	96
si	1	24	83	99	16	95	95
no	1	23	67	99	23	96	94
si	0,25	14	84	99	15	96	96
no	0,25	14	68	99	21	97	95

Condicions de reacció: 20 m g de Ti-MCM-41 (2.3% de TiO₂), 1 mmol PhCHO (106 mg), 1.5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg), emprant tolué com a dissolvent, reacció feta en microreactors de vidre (2 ml) hermèticament tancats a 100°C. Activació de la Ti-MCM-41 a 250°C, al buit tota la nit.

Taula 4.2.11: Efecte de l'addició de tamís molecular de 4A en l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Quantitat de catalitzador (mg)	Tamís molecular 4A	Temps (h)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
						molar	massa
35	si	22	69	100	17	95	95
35	no	22	50	100	27	96	94
100	si	22	96	98	20	96	96
100	no	23	60	100	28	97	95

Condicions de reacció: Ti-MCM-41 (2.3% TiO₂) activada (a 250°C, al buit per 2 hores), 2 mmol PhCHO (212 mg), 3 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (522 mg), 2 ml de CH₂Cl₂ anhidre a la temperatura de reflux del dissolvent.

Com que l'aigua té un efecte molt negatiu sobre l'activitat del catalitzador, es va decidir preparar diverses mostres de Ti-MCM-41 hidròfob mitjançant tractaments post-

síntesi de sililació de la superfície externa del catalitzador, descrits prèviament en la part experimental del present treball^{228,229}. Dels resultats del TG es pot veure amb claredat com les mostres amb part de la seua superfície externa sililada retenen menys aigua al seu interior així com baixa la seua temperatura de desorció fent-se més fàcil la seua eliminació per preactivació del catalitzador (*figura 4.2.9*).

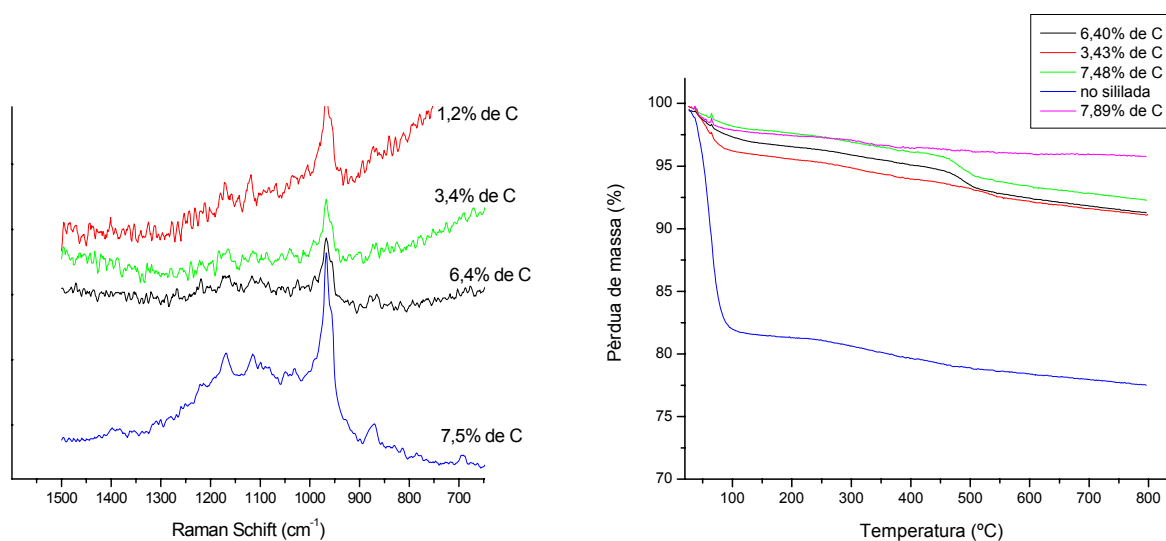


Figura 4.2.9: Anàlisi per espectroscòpia de Raman de les diferents mostres de Ti-MCM-41 (2.3%) sililades amb diferent grau de sililació (esquerra) i anàlisi termogravimètric (TG) del les mateixes (dreta).

Quan es compara l'activitat catalítica de les mostres sililades respecte les no sililades encara que no es pot veure un gran increment en l'activitat sí s'observa una clara disminució dels subproductes d'hidròlisi (*taula 4.2.12*).

²²⁸ Corma, A., Jordà, J.L., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J., Rey, F., Tsuji, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 129, 169.

²²⁹ Corma, A., Domine, M.E., Gaona, J.A., Jorda, J.L., Navarro, M.T., Rey, F., Pérez-Pariente, J., Tsuji, J., McCulloch, B., Nemeth, L.T., *Chem. Commun.*, **1998**, 2211.

Taula 4.2.12: Efecte en l'activitat catalítica de la sililació del tamís molecular Ti-MCM-41 en a la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

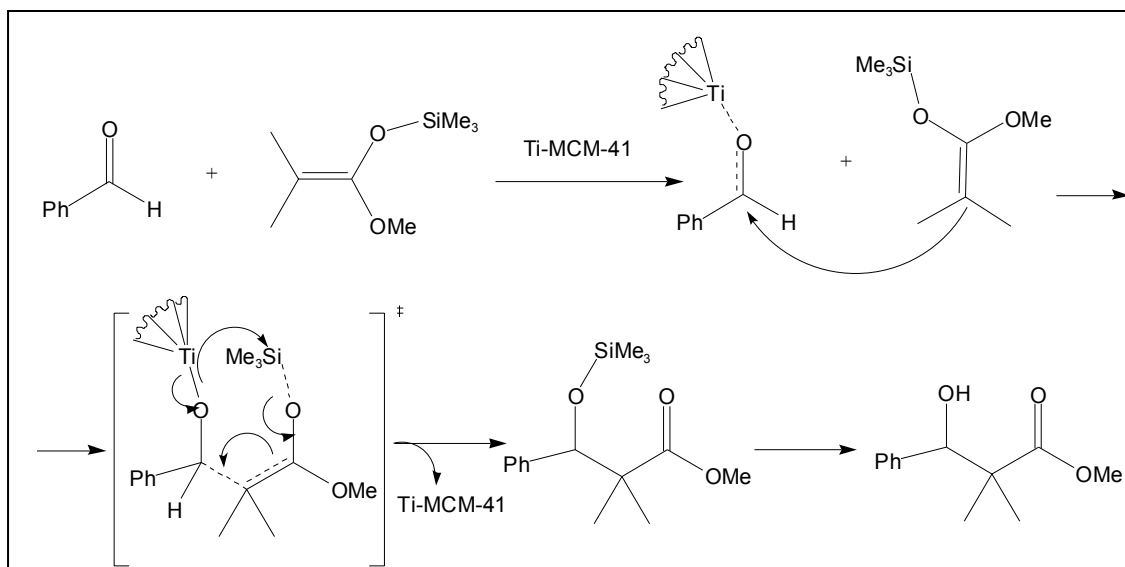
C (%)	Relació Si(Me) ₃ /SiO ₂ (%)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
					molar	massa
7,89	0,2	90	99	3	98	97
7,48	0,147	84	99	3	96	97
6,40	0,123	83	99	5	98	97
3,43	0,061	76	99	7	99	98
0,00	0	77	99	17	97	98

Condicions de reacció: 25 mg de Ti-MCM-41 activada (250°C, al buit, 2 hores), 1 mmol de PhCHO (106 mg), 1.5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (261 mg), 2 ml de CH₂Cl₂, a la temperatura de reflux del solvent durant 24 hores.

Efecte del dissolvent.

Les reaccions de tipus Mukaiyama es fan normalment amb la presència d'un dissolvent generalment apolar i apròtic^{68,60} i en el cas dels catalitzadors sòlids diferents dissolvents han sigut emprats en la bibliografia^{12,108,11,85}. En el cas dels tamisos moleculars amb titani un mecanisme de la reacció plausible es pot veure en l'*esquema 4.2.3*.

Aquest mecanisme de reacció involucra un estat de transició altament polaritzat, i per tant es pot pensar que també en aquest cas la polaritat del dissolvent té un paper important en la seua estabilització i per tant en el rendiment i selectivitat de la reacció.



Esquema 4.2.3: Mecanisme de la reacció de tipus Mukaiyama entre el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena i el benzaldehyd en presència de Ti-MCM-41.

Es varen provar una sèrie de dissolvents amb diferent polaritat i els resultats obtinguts es poden veure en la *taula 4.2.13* i en la *figura 4.2.10*.

Taula 4.2.13: Influència del dissolvent en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C.

Dissolvent (%)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
				molar	massa
CH ₂ Cl ₂ ^a	90	99	17	95	95
CH ₃ CN	85	99	37	96	95
Tolué	54	99	17	95	96
CHCl ₃	35	99	33	98	95
Dioxà	7	99	32	96	98
THF	4	99	50	96	94

Condicions reacció: 1 mmol PhCHO (106 mg), 1.5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg), 2 ml dissolvent, 20 mg de Ti-MCM-41 (2.7% TiO₂) activat (250°C, buit tota la nit), a 50°C durant 22 hores de reacció. ^a A temperatura de reflux del dissolvent (40°C). ^b Amb el dissolvent sec amb tamís molecular 4A (zeolita A).

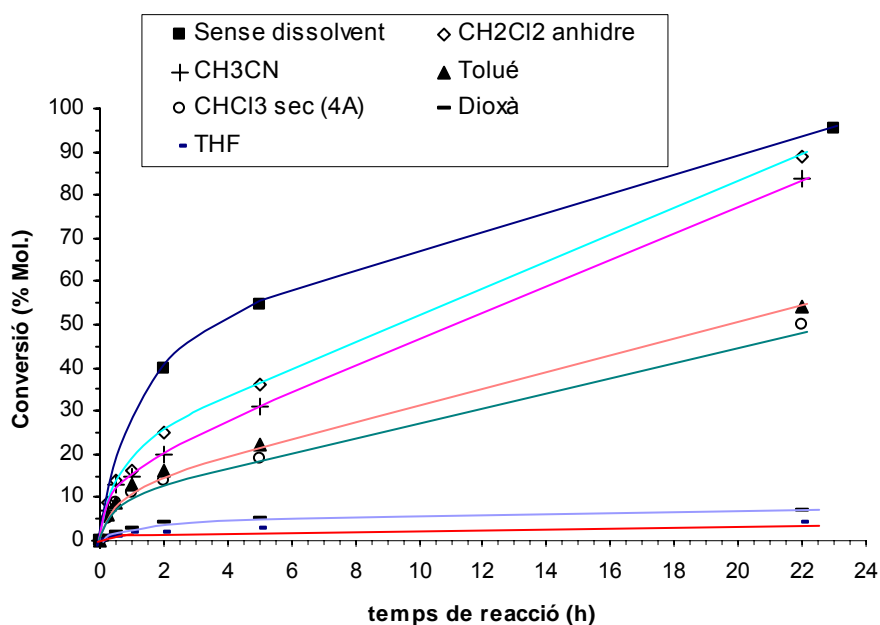


Figura 4.2.10: Representació del rendiment front el temps per a la reacció de tipus Mukaiyama amb diferents dissolvents i sense dissolvent, catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 (2.3% de TiO₂). Condicions de la reacció: 25 mg de catalitzador activat (250°C, buit, tota la nit), 1 mmol de PhCHO (106 mg), 1.5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg), 2 ml de dissolvent a la seua temperatura de reflux durant 23 hores.

Cal dir que en el cas del THF i el dioxà l'existència d'àtoms d'oxigen competeix en l'adsorció als centres de titani, el que es pot comprovar amb la gran caiguda d'activitat amb aquests dissolvents. Amb la resta de dissolvents sí es pot veure una clara relació entre la polaritat i la seua reactivitat.

També cal dir que a tots els casos s'obtingué millors resultats en absència de dissolvent, veure *taula 4.2.14* i *4.2.15*, el que indica que amb catalitzadors amb les apropiades característiques d'adsorció no és necessària la utilització de dissolvents per tal d'estabilitzar l'estat de transició ja que aquest ho fa perfectament a la superfície del catalitzador.

Taula 4.2.14: Efecte de l'eliminació del dissolvent en relació a l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a diferents temperatures.

Dissolvent (%)	Temperatura (°C)	Quantitat cat. (mg)	Temps de reacció (h)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
							molar	massa
si	100	100	5	51	99	18	97	95
no	100	100	5	79	99	11	96	96
si	100	35	24	84	99	20	95	96
no	100	35	7	93	99	8	98	95
si ^a	40	35	21	70	99	17	97	96
no	40	35	7	70	99	10	96	97

Condicions de reacció: Catalitzador activat a 250°C, al buit durant 2 hores, 2 mmol PhCHO (210 mg), 3 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (522 mg) i 2 ml de tolué. ^a Amb 2 ml de CH₂Cl₂.

Taula 4.2.15: Efecte de l'eliminació del dissolvent en relació a l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41 amb diferent quantitat de titani en xarxa en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Dissolvent (%)	TiO ₂ (%)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
					molar	massa
si	2,3	36	99	12	96	95
no	2,3	78	99	9	96	97
si	5	39	99	13	94	95
no	5	82	99	9	94	95
si	11,6	53	99	15	95	95
no	11,6	84	99	10	96	96

Condicions de la reacció: 25 mg de catalitzador activat (250°C, buit, tota la nit), 1 mmol de PhCHO (106 mg), 1.5 mmol metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg), 2 ml de CH₂Cl₂ a la seua temperatura de reflux durant 5 hores.

Un dels criteris de la química verda es refereix a l'ús de dissolvents no tòxics com pot ser l'aigua o millor encara la no utilització de dissolvents en les reaccions orgàniques. En el nostre cas es pot dur a terme la reacció del tipus Mukaiyama sense necessitat de dissolvent treballant amb catalitzadors amb les adequades propietats d'adsorció i polaritat de la superfície.

Aquest gran augment de l'activitat del catalitzador també està afavorit per l'efecte de la concentració dels reactius (*taula 4.2.16*). Per tal de vore millor aquest efecte es va fer la reacció, en les mateixes condicions, emprant 5, 2, 1 i 0.5 ml de dissolvent.

Taula 4.2.16: Efecte de la dilució sobre l'activitat catalítica del tamís molecular Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Dissolvent (ml)	Conversió PhCHO (%)		Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
	5h	24h			molar	massa
5	24	41	98	23	98	98
2	36	77	99	17	97	98
1	42	82	99	15	98	97
0,5	47	92	99	14	98	98

Condicions de reacció: 1 mmol PhCHO (106 mg), més 1,2 mmol metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (210 mg), diclorometà anhidre com a dissolvent, emprant 25 mg de Ti-MCM-41 (2,8% TiO₂) activat (a 250°C, al buit tota la nit) a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C) durant 24 hores de reacció, emprant dodecà com a patró intern.

Un altre factor que es vol estudiar és el mètode d'extracció del "*template*" (agent director d'estructura). Com ja es va argumentar en la introducció, en els materials mesoporosos del tipus MCM-41 es pot eliminar el "*template*" amb mètodes purament tèrmics, mitjançant una calcinació a altes temperatures, o bé pot ser eliminat per tractaments químics, es a dir, amb àcids.

És conegut que els tractaments àcids necessaris per eliminar els agents directors d'estructura provoquen una pèrdua de centres metàl·lics i de silanols, el que en molts dels

casos pot provocar col·lapses en l'estructura del material que poden introduir factors d'impediment estèric i inaccessibilitat dels centres actius.

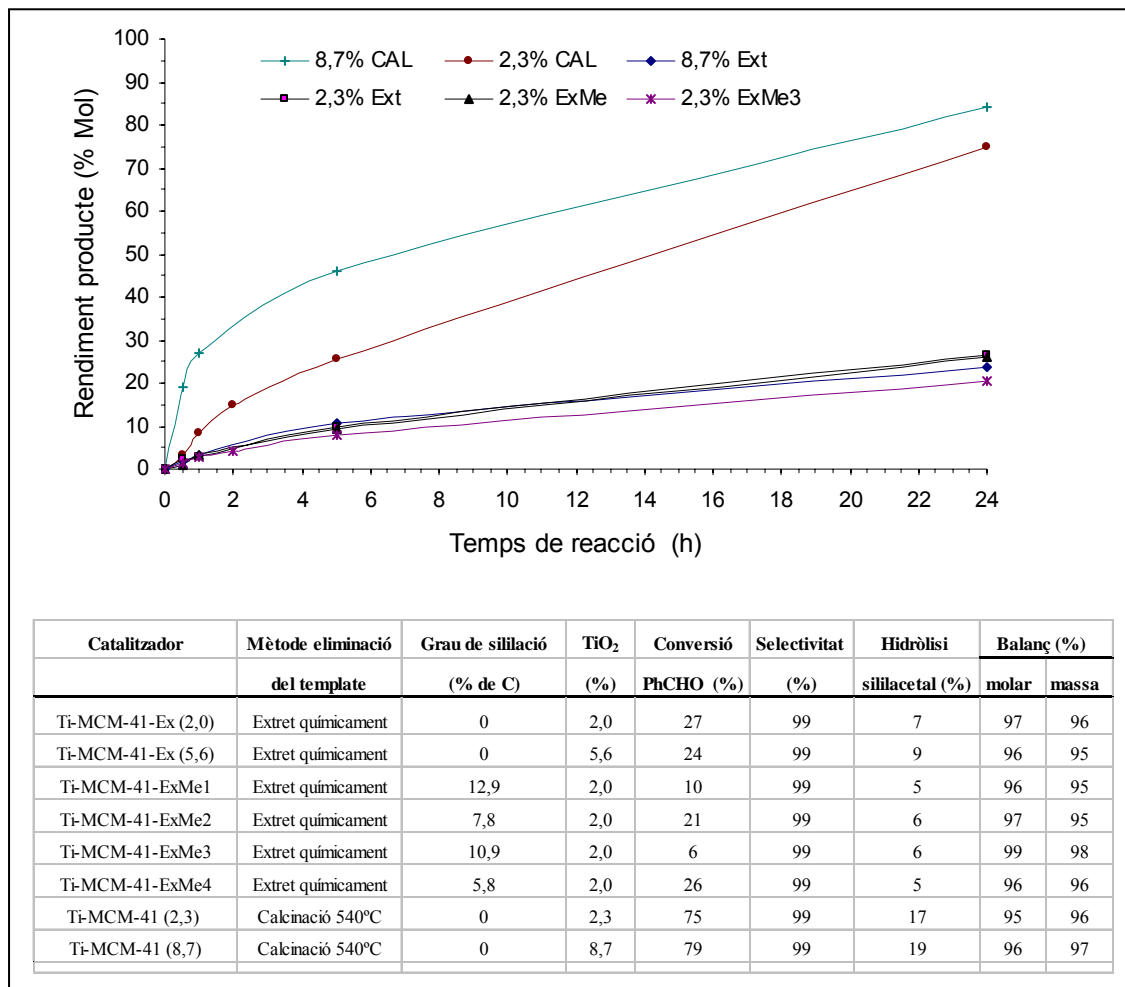


Figura 4.2.11: Efecte sobre l'activitat catalítica del mètode d'eliminació de l'agent director d'estructura o "*template*" del catalitzador mesoporós Ti-MCM-41 (2,3% TiO₂) per a la reacció de tipus Mukaiyama a 40°C. Condicions de reacció: 1 mmol PhCHO (106 mg), més 1,2 mmol metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (210 mg), 2 ml de diclorometà anhidre, emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, al buit tota la nit) a la temperatura de reflux del dissolvent (40°C) durant 24 hores.

Es pot observar clarament en les cinètiques de reacció (*figura 4.2.11*), com els experiments duts a terme amb els materials extrets químicament a pesar de tindre diferent

quantitat de titani introduït en la xarxa i a pesar dels tractaments post-síntesi de sililació de la seua superfície, tenen una activitat similar no passant d'un escàs 30% de conversió en tots els casos.

Aquesta gran diferència d'activitat s'ha de deure probablement a l'enverinament dels centres de titani, a la col·lapsació de part de la seua estructura generant impediment estèric als centres àcids, a causa de la modificació de la força àcida dels centres de titani, o a causa del canvi dràstic de polaritat de la superfície.

Haviem vist com en el cas dels silil enol èters, era necessària una certa polaritat en el seu doble enllaç, per a reaccionar amb el substrat a causa de la feble activació del carbonil per part dels centres de titani. Per tant, es d'esperar que la introducció de diferents grups substituents activants o desactivants de l'anell benzènic, tinga efecte en la reacció.

Per tal de comprovar-ho es va dur a terme la reacció, en les mateixes condicions, emprant substrats amb substituents activants i desactivants en posició para, i els resultats obtinguts es mostren en la següent taula.

Taula 4.2.17: Activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena i diferents substrats a 40°C.

Substrat	Temps de reacció (h)	Conversió substrat (%)	Selectivitat (%)		Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
			P-OTMS	P-OH		molar	massa
para-nitrobenzaldehyd	19	100	92	8	4	97	98
para-clorobenzaldehyd	24	100	92	8	5	98	97
para-cianobenzaldehyd	24	100	75	25	10	95	98
benzaldehyd	24	77	99	1	17	97	98
para-metoxibenzaldehyd	24	48	92	8	3	98	95
para-etoxibenzaldehyd	24	33	91	9	5	98	95

Condicions de reacció: 1 mmol de substrat, més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg) dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre a la seua temperatura de reflux (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat.

El més destacable és veure com efectivament els grups desactivants de l'anell aromàtic, com són el grup nitro, el clor i el grup cià, resten densitat de càrrega negativa al carboni del carbonil, afavorint la reacció respecte al benzaldehyd. Tanmateix, els grups activants com són el metoxi i l'etoxi que augmenten la densitat electrònica del carboni carbonílic, disminueixen l'activitat del catalitzador.

Una volta conclòs l'estudi més detallat del material mesoporós tipus MCM-41 amb titani, ens vàrem plantejar introduir altres metalls àcids de Lewis, com és l'estany, per tal de vore si es formen centres accessibles i actius en aquest tipus de reacció.

Taula 4.2.18: Comparació de l'activitat catalítica dels tamisos moleculars Ti-MCM-41 i Sn-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Catalitzador	TiO ₂ (%)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
					molar	massa
Ti-MCM-41	2,3	77	99	17	97	98
Sn-MCM-41	3,1	83	99	10	98	98

Condicions de reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg) dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre a la seua temperatura de reflux (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat, durant 24 hores de reacció.

Per tant s'ha provat com la preparació de catalitzadors que contenen metalls amb propietats d'àcids de Lewis diferents a l'alumini, actius en la reacció de tipus Mukaiyama, és possible amb alts rendiments i selectivitats.

Activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41.

Ja s'ha vist com l'alumini és un metall idoni en diferents tamisos moleculars, tant zeolítics com mesoporosos, com zeolítics deslaminats, proporcionant propietats d'àcid de

Lewis ideals per catalitzar la reacció de Mukaiyama i de tipus Mukaiyama amb conversions quantitatives i altíssima selectivitat.

Quan la reacció es va realitzar emprant Al-MCM-41 com a catalitzador, els resultats d'activitat catalítica varen ser excepcionals, obtenint conversions pròximes al 90% en només 5 minuts de reacció a temperatura ambient (*taula 4.2.19*).

Cal destacar com a pesar de variar la relació Si/Al de 15 a 55, l'activitat catalítica del material i la seua selectivitat no varia i mostren una altra volta com els centres d'alumini són els més actius. També és destacable la baixa hidròlisi obtinguda.

Taula 4.2.19: Activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 amb diferents concentracions de centre actiu en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a temperatura ambient.

Catalitzador	Relació	MO ₂	Conversió PhCHO (%)			Selectivitat	Hidròlisi	Balanç (%)	
			Si/Al	(%)	5 min			15 min	30 min
Al-MCM-41	15	5,2	89	96	100	99	8	99	98
Al-MCM-41	25	3,2	89	98	100	99	6	98	99
Al-MCM-41	55	1,5	88	98	100	99	6	98	97

Condicions de reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg) dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, al buit 2 hores), a temperatura ambient.

L'activitat catalítica d'aquest material en la reacció de tipus Mukaiyama en condicions suaus és excel·lent, arribant a conversions quantitatives amb total selectivitat al producte de condensació. És de destacar com apleguem a conversions del 90% en tan sols 5 minuts de reacció a temperatura ambient i emprant 25 mg de catalitzador amb un 1.52% de Al₂O₃.

4.2.3- Aluminosilicats zeolítics deslaminats.

Zeolites deslaminades amb àcids de Lewis diferents a l'alumini.

Ja s'ha vist com els sililacetals de cetena són més reactius que els silil enol èter quan s'empren catalitzadors zeolítics, especialment quan el centre actiu és diferent a l'alumini. També s'ha vist com l'activitat dels catalitzadors augmenta al passar de l'ordre del micropor al del mesopor, es a dir, a mesura que millorem l'accessibilitat als seus centres actius.

Per tant es d'esperar, que l'activitat dels catalitzadors zeolítics deslaminats front els sililacetals de cetena siga molt alta, a l'igual que ocorria amb els silil enol èters.

Quan parlem de centres de titani, cal recordar que aquestos no eren prou àcids com per a activar suficientment el substrat i reaccionar amb el silil enol èter de la ciclehexanona, però en canvi, sí que activaven suficientment el carbonil com per a reaccionar amb el sililacetal de cetena.

Es va preparar un catalitzador zeolític deslaminat amb titani (Ti-ITQ-2, relació Si/Al= ∞ , Si/Ti=57) per tal de comprovar si la seua activitat catalítica és comparable a la dels tamisos moleculars mesoporosos tipus MCM-41 amb titani. Els resultats de la seua activitat es mostren a continuació.

Taula 4.2.20: Activitat catalítica del tamís zeolític deslaminat Ti-ITQ-2 envers el Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Catalitzador	Relació	TiO ₂	Temps	Conversió	Selectivitat	Hidròlisi	Balanç (%)	
	Si/Al	(%)	(h)	PhCHO (%)	(%)	sililacetal (%)	molar	massa
Ti-ITQ-2	∞	1,3	24	80	99	9	97	99
Ti-MCM-41	∞	2,3	24	77	99	17	97	98

Condicions de reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg) dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre a la seua temperatura de reflux (40°C), emprant 25 mg de catalitzador activat, durant 23 hores de reacció.

Els tamisos moleculars deslaminats amb titani, igualment que amb els tamisos moleculars mesoporosos, sí presenten activitat catalítica en la reacció de tipus Mukaiyama.. En el cas del tamís molecular deslaminat Ti-ITQ-2 (Si/Ti=57, 1.32% de TiO₂) amb la meitat de centres de titani que la Ti-MCM-41, presenta una activitat catalítica prou semblant. Aquesta activitat catalítica és prou més alta que amb els tamisos moleculars zeolítics o mesoporosos amorfs, evidenciant novament els avantatges dels materials amb centres actius més accessibles (mesoporosos ordenats i zeolítics deslaminats).

Zeolites deslaminades que contenen alumini.

Ja hem vist com l'alumini forma centres més àcids i actius en els diferents tamisos moleculars emprats en aquest tipus de reacció. Per tant es d'esperar, que les zeolites deslaminades amb alumini siguen molt més actives que amb titani i que la seua activitat siga de l'ordre dels materials mesoporosos tipus MCM-41 amb alumini.

Es va fer la reacció a temperatura ambient i els resultats obtinguts es mostren en la *taula 4.2.21*.

Taula 4.2.21: Activitat catalítica dels diferents tamisos moleculars zeolítics deslaminats amb alumini en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehid i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a temperatura ambient.

Catalitzador	Relació	Temps (h)	Conversió PhCHO (%)	Selectivitat (%)	Hidròlisi sililacetal (%)	Balanç (%)	
	Si/Al					molar	massa
ITQ-2	25	1	100	99	7	99	98
ITQ-2	50	1	99	99	10	98	97
ITQ-18	50	1	90	99	8	97	99
ITQ-6	30	1	93	99	10	98	98

Condicions de reacció: 1 mmol de PhCHO (106 mg), més 1,5 mmol de metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena (262 mg) dissolts en 2 ml de diclorometà anhidre, emprant 25 mg de catalitzador activat (a 250°C, al buit 2 hores), reacció feta a temperatura ambient.

Les zeolites deslaminades que contenen alumini són uns catalitzadors excel·lents per a la reacció de tipus Mukaiyama, aplegant a conversions quantitatives i altíssima selectivitat en qüestió d'hores en condicions molt suaus. També destaca la baixa hidròlisi del sililacetal de cetena amb aquest tipus de catalitzador.

5- CONCLUSIONS

1) S'han sintetitzat diferents materials zeolítics tipus Beta amb centres metàl·lics amb propietats d'àcid Lewis, accessibles i actius front a nucleòfils com el metiltrimetilsililoxiacetal de dimetilcetena. Hem vist com la força àcida del centre metàl·lic determina el desenvolupament de la reacció, sent l'alumini el centre més actiu de tots els assajats en molta diferència. Els centres àcids diferents a l'alumini no són actius front a nucleòfils més febles com el ciclehexeniloxi trimetilsilà.

2) En aquestos materials zeolítics s'ha comprovat com el medi de síntesi determina el grau de defectes i de centres metàl·lics fora de la xarxa, i com aquest està relacionat amb la quantitat de centres àcids accessibles i per tant en l'activitat del catalitzador, sent el medi $(OH)^-$ el que millor resultats ha donat respecte el medi F^- .

3) Per millorar l'accessibilitat dels centres actius del catalitzador, s'han sintetitzat diferents materials mesoporosos del tipus MCM-41 i zeolítics deslaminats que contenen alumini, amb excel·lents resultats en quant a rendiment, baixa hidròlisi, mínima despesa de catalitzador, reciclabilitat i versatilitat front a altres substrats, tant en la reacció de Mukaiyama com en la de tipus Mukaiyama.

4) Amb aquestos materials s'han millorat considerablement els resultats obtinguts amb materials zeolítics, aconseguint conversions quantitatives (99%) en qüestió de minuts (15 minuts), totalment selectives al producte d'addició aldòlica (99%) i amb mínima hidròlisi del silil enol èter o del sililacetal de cetena.

5) Els centres diferents a l'alumini, i més concretament els centres de titani, no catalitzen la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el silil enol èter de la ciclehexanona, independentment de l'accessibilitat del centre metàl·lic. En canvi, amb sililacetals de cetena, sí catalitzen la reacció, sent més efectiu quant millor accessibilitat al centre àcid presenta el material.

6) El material Ti-MCM-41 és un bon catalitzador per a la reacció de tipus Mukaiyama. Amb aquest catalitzador hem vist la importància del mètode d'eliminació de

l'agent director d'estructura (“*template*”) en la conversió i hidròlisi del sililacetal de cetena, sent únicament les mostres calcinades les que han donat bons resultats respecte a l'extracció química. També amb la Ti-MCM-41, com exemple, hem vist la possibilitat de dur a terme les reaccions sense dissolvent millorant l'activitat del catalitzador i disminuint els productes d'hydròlisi.

7) S'ha vist la necessitat de la preactivació dels catalitzadors per tal de minimitzar la hidròlisi del silil enol èter o del sililacetal de cetena així com l'efecte negatiu que té l'aigua en la conversió i selectivitat de la reacció.

8) S'ha comprovat com els dissolvents polars afavoreixen la reacció mentre que els apolars la inhibeixen.

9) S'ha estés l'estudi a altres substrats, tant al·lifàtics com aromàtics, amb excel·lents conversions i selectivitats, mostrant la versatilitat dels catalitzadors en ambdues reaccions.

10) En general s'aconsegueix un bon reciclatge dels catalitzadors i en alguns casos amb una simple extracció en *Soxhlett* amb tolué a la seua temperatura de reflux, recuperen plenament l'activitat catalítica sense perdre selectivitat. En els materials zeolítics i en els zeolítics deslaminats amb aquest mètode suau de reciclatge perden activitat amb els successius reusos, sent necessària la calcinació del catalitzador per recuperar plenament la seua activitat amb total selectivitat.

Com a conclusió final podem dir que hem aconseguit dur a terme la reacció de Mukaiyama i de tipus Mukaiyama amb formació d'enllaços carboni-carboni, en condicions heterogènies molt suaus, d'una manera sencilla, amb una mínima despesa de catalitzador, que a més és reutilitzable, amb excel·lents rendiments i selectivitats, i amb una alta versatilitat davant altres substrats. Podem dir que amb la metodologia emprada, aquestes reaccions compleixen en gran mesura els criteris de la química verda.

6- ANEXES.

6.1- Índex de les taules.

Taula 1.1.1: Representació del volum de producció i del factor E per a diversos sectors industrials de la química.

Taula 1.3.1: Forces relatives dels enllaços de silici i carboni amb altres elements.

Taula 1.3.2: Energies de dissociació dels enllaços de silici i carboni amb altres àtoms.

Taula 1.3.3: Distància dels enllaços de silici i carboni amb altres elements.

Taula 1.3.4: Referències bibliogràfiques de les reaccions de condensació aldòlica i de Mukaiyama en fase homogènia i heterogènia en la base de dades SciFinder (Chemical Abstracts).

Taula 1.4.1: Classificació d'algunes de les zeolites més emprades en catàlisi en funció de la seua grandària del por.

Taula 4.1.1: Reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà induïda tèrmicament.

Taula 4.1.2: Característiques més interessants dels tamisos moleculars purament silíceos emprats com a catalitzadors en la reacció de Mukaiyama.

Taula 4.1.3: Activitat catalítica de diferents tamisos moleculars purament silíceos en la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà a 40°C.

Taula 4.1.4: Activitat catalítica per a zeolites Beta amb diferents metalls àcids de Lewis en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd.

Taula 4.1.5: Activitat catalítica per a diferents zeolites Y intercanviades amb lantà en la reacció de Mukaiyama.

Taula 4.1.6: Activitat catalítica de la zeolita Beta amb diferents continguts d'alumini en la reacció Mukaiyama a temperatura ambient.

Taula 4.1.7: Activitat catalítica dels àcids Brønsted en la reacció de Mukaiyama.

Taula 4.1.8: Efecte de la presència d'aigua sobre l'activitat catalítica de la zeolita Beta comercial amb alumini en la reacció de Mukaiyama i en la reacció sense catalitzar.

Taula 4.1.9: Activitat catalítica de la zeolita Beta comercial amb alumini en la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i diferents substrats.

Taula 4.1.10: Reciclatge, reutilització i activitat catalítica per a la zeolita Beta comercial amb alumini en la reacció de Mukaiyama.

Taula 4.1.11: Activitat catalítica de la zeolita MCM-22 amb alumini en la reacció de Mukaiyama i posterior reciclatge

Taula 4.1.12: Activitat catalítica per a diferents tamisos moleculars mesoporosos amb titani o estany en la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a 40°C.

Taula 4.1.13: Activitat catalítica de la Ti-MCM-41 (2.3% TiO₂) en la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i diversos substrats de diferent nucleofilia i polaritat.

Taula 4.1.14: Comparació de l'activitat catalítica dels tamisos mesoporosos MCM-41 amb alumini i les zeolites Beta amb alumini en la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient.

Taula 4.1.15: Activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 en la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà i diferents substrats aromàtics i al·lifàtics a temperatura ambient.

Taula 4.1.16: Efecte de la introducció de diferents grups substituents en posició para de l'anell aromàtic del substrat aldehylic respecte l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MM-41 en la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient.

Taula 4.1.17: Efecte de la posició dels grups substituents en l'anell aromàtic de l'aldehyd respecte l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 en la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient.

Taula 4.1.18: Reciclatge, reutilització i activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 en la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient.

Taula 4.1.19: Comparació de l'activitat catalítica de diferents tamisos moleculars zeolítics deslaminats amb alumini front a zeolítics amb alumini en la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a 40°C.

Taula 4.1.20: Comparació de l'activitat catalítica de diferents tamisos moleculars zeolítics deslaminats amb alumini front mesoporosos tipus MCM-41 amb alumini i zeolítics amb alumini en la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a temperatura ambient.

Taula 4.1.21: Activitat catalítica del tamís molecular zeolític deslaminat ITQ-2 en la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà i diferents substrats a temperatura ambient.

Taula 4.1.22: Reciclatge, reutilització i activitat catalítica per a diferents tamisos moleculars zeolítics deslaminats en la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a temperatura ambient.

Taula 4.2.1: Reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena induïda tèrmicament.

Taula 4.2.2: Activitat catalítica de diferents tamisos moleculars purament silíceos en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.3: Activitat catalítica de la zeolita Beta amb diferents metalls àcids de Lewis en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.4: Activitat catalítica per a diferents tamisos moleculars zeolítics, mesoporosos i deslaminats, amb titani en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.5: Activitat catalítica per a diferents zeolites amb alumini en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.6: Efecte en l'activitat catalítica del contingut d'alumini de la zeolita Beta en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a temperatura ambient.

Taula 4.2.7: Activitat catalítica per a diferents àcids de Brønsted en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.8: Activitat catalítica per a diferents tamisos moleculars amb titani en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.9: Influència en l'activitat catalítica i la selectivitat de la incorporació de diferents concentracions de titani en el tamís molecular MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.10: Efecte de la preactivació del tamís molecular Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena.

Taula 4.2.11: Efecte de l'addició de tamís molecular de 4A en l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.12: Efecte en l'activitat catalítica de la sililació del tamís molecular Ti-MCM-41 en a la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.13: Influència del dissolvent en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena, catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C.

Taula 4.2.14: Efecte de l'eliminació del dissolvent en relació a l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.15: Efecte de l'eliminació del dissolvent en relació a l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41 amb diferent quantitat de titani en xarxa en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.16: Efecte de la dilució sobre l'activitat catalítica en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena emprant tamís molecular Ti-MCM-41 com a catalitzador.

Taula 4.2.17: Activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena i diferents substrats a 40°C.

Taula 4.2.18: Comparació de l'activitat catalítica dels tamisos moleculars Ti-MCM-41 i Sn-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.19: Activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 amb diferents concentracions de centre actiu en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a temperatura ambient.

Taula 4.2.20: Activitat catalítica del tamís zeolític deslaminat Ti-ITQ-2 envers el Ti-MCM-41 en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a 40°C.

Taula 4.2.21: Activitat catalítica dels diferents tamisos moleculars zeolítics deslaminats amb alumini en la reacció de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililacetal de dimetilcetena a temperatura ambient.

6.2- Índex d'esquemes.

Esquema 1.1.1: Els 12 principis de la Química verda.

Esquema 1.3.1: Reacció d'addició aldòlica.

Esquema 1.3.2: Representació de l'efecte inductiu resultant dels moments dipolars sobre el carbonil de les cetones i dels aldehids.

Esquema 1.3.3: Estat de transició de la reacció d'addició aldòlica sota condicions de control cinètic.

Esquema 1.3.4: Reacció aldòlica estereoespecífica, amb obtenció del producte *anti* a partir de l'enolat E i del producte *syn* a partir de l'enolat Z.

Esquema 1.3.5: Reacció d'addició aldòlica sota condicions de control termodinàmic.

Esquema 1.3.6: Reacció d'addició aldòlica mitjançant medi àcid.

Esquema 1.3.7: Deshidratació del producte d'addició aldòlica en medi bàsic i medi àcid.

Esquema 1.3.8: Formació inesperada d'un β -hidroxi tioester a partir de la reacció de cetena amb tioborà.

Esquema 1.3.9: Reacció d'addició de tioenolats de bor amb aldehids.

Esquema 1.3.10: Reacció entre una cetena i un alquiltioborà per obtenir un tioenolat de bor i posterior reacció d'addició amb acetona.

Esquema 1.3.11: Reacció de Mukaiyama entre aldehids i silil enol èters mitjançant 1 equivalent de TiCl_4 a baixes temperatures.

Esquema 1.3.12: Reacció d'addició dels silil enol èters amb compostos dicarbonílics amb quimioselectivitat al carboni més electropositiu.

Esquema 1.3.13: Reacció de Mukaiyama amb formació del producte d'addició no favorable termodinàmicament gràcies a l'estabilització de l'intermedi de reacció mitjançant TiCl_4 .

Esquema 1.3.14: Reacció de Mukaiyama entre silil enol èters i acetals mitjançant TiCl_4 .

Esquema 1.3.15: Reacció de tipus Mukaiyama entre aldehids o cetones amb sililacetals de cetena mitjançant TiCl_4 .

Esquema 1.3.16: Primera reacció de Mukaiyama asimètrica i catalítica descrita per Mukaiyama i Kobayashi emprant un catalitzador quiral d'estany.

Esquema 1.3.17: Mecanisme de la reacció de Mukaiyama entre un aldehyd i un silil enol èter en presència d'un catalitzador àcid de Lewis on podem observar la seqüència de formació del nou enllaç carboni-carboni.

Esquema 1.3.18: Mecanisme de la reacció de tipus Mukaiyama entre un aldehyd i un sililacetal de cetena en presència d'un catalitzador àcid de Lewis, on podem observar la seqüència de formació del nou enllaç carboni-carboni.

Esquema 1.3.19: Reacció de Mukaiyama entre silil enolats amb aldehyds mitjançant bases de Lewis.

Esquema 1.3.20: Reaccions de protecció dels grups hidroxils dels alcohols i dels enols mitjançant la formació de silil èters i silil enol èters respectivament.

Esquema 1.3.21: Formació de silil enol èters sota control cinètic o termodinàmic.

Esquema 1.3.22 : Reacció d'addició electrofílica a un silil enol èter.

Esquema 1.3.23: Reaccions de preparació de sililacetals de cetena mitjançant èsters carboxílics o lactones.

Esquema 1.3.24: Reordenament de Claisen de vinil al·lil èters i sililacetals de cetena derivats d'èsters al·lilics.

Esquema 1.4.1: Característiques estructurals i propietats associades en les estructures zeolítiques.

Esquema 1.4.2: Preparació del tamís molecular mesoporós MCM-41.

Esquema 1.4.3: Aplicacions dels tamisos moleculars tipus MCM-41 amb propietats d'àcid de Lewis en reaccions de química fina.

Esquema 1.4.4: Esquema general dels passos necessaris per sintetitzar zeolites deslaminades.

Esquema 1.4.5: Preparació i estructura del material zeolític deslaminat ITQ-2.

Esquema 1.4.6: Reacció d'addició de triflat sobre un centre metàl·lic amb propietats d'àcid de Lewis.

Esquema 3.2.1: Reacció d'addició del grup triflat sobre un centre metàl·lic amb propietats d'àcid de Lewis per tal d'incrementar la seua força àcida, emprant l'àcid o el clorur.

Esquema 4.1.1: Mecanisme de la reacció no catalítica de Mukaiyama entre un silil enol èter i un aldehyd.

Esquema 4.1.2: Diagrama de la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà induïda tèrmicament i reacció d'hidròlisi del ciclehexeniloxi trimetilsilà.

Esquema 4.1.3: Mecanisme de la reacció de Mukaiyama entre el silil enol èter de la ciclehexanona i el benzaldehyd catalitzada per àcids de Brønsted.

Esquema 4.2.1: Mecanisme de la reacció de tipus Mukaiyama no catalítica, entre un sililacetal de cetena i un aldehyd.

Esquema 4.2.2: Diagrama de la reacció de tipus Mukaiyama entre el metil trimetilsililacetal de dimetilcetena i el benzaldehyd induïda tèrmicament i reacció d'hidròlisi del silil acetal de cetena.

Esquema 4.2.3: Mecanisme de la reacció de tipus Mukaiyama entre el metil trimetilsililacetal de dimetilcetena i el benzaldehyd en presència de Ti-MCM-41.

6.3- Índex de figures.

Figura 1.2.1: Ordenament relatiu de duresa i blanura per a alguns àcids i bases de Lewis neutres i iònics.

Figura 1.2.2: Representació d'un procés catalític mitjançant àcids de Lewis on podem observar les diferents etapes de les que consta.

Figura 1.4.1: Variació de la densitat de càrrega i de l'acidesa del protó en una zeolita en funció del nombre d'aluminis presents a les seues esferes de coordinació.

Figura 1.4.2: Efecte de la polarització dels centres Brønsted a causa de la presència d'espècies d'alumini fora de la xarxa.

Figura 1.4.3: Estructura de les zeolites deslaminades ITQ-2 i ITQ-6.

Figura 3.3.6: Principals tipus d'isotermes d'adsorció i de cicles d'hictèresi.

Figura 3.6.1: Representació de la conversió del substrat front el temps on es pot vore com a temps curts de reacció la cinètica es pot ajustar a ordre 1.

Figura 4.1.1: Bandes de transferència de càrrega de l'espectre UV-Vis de la Ti-Beta (2.3 i 5.3% de TiO_2) les quals corresponen a la presència de Ti^{IV} (210-215 nm) tetraèdricament coordinat.

Figura 4.1.2: Espectres d'I.R. d'adsorció-desorció de piridina a temperatures programades de la zeolita Beta comercial intercanviada amb lantà (8.54% La_2O_3).

Figura 4.1.3: Accessibilitat i activitat catalítica dels centres actius d'alumini en diferents zeolites per a la reacció de Mukaiyama entre el ciclehexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a 40°C.

Figura 4.1.4: Activitat catalítica per a zeolites Beta amb diferent contingut d'alumini en la reacció de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà a 40°C.

Figura 4.1.5: Representació de la constant inicial de velocitat (r_0) de cada experiment envers la relació Si/Al de cada catalitzador per a la reacció de Mukaiyama a 40°C i a temperatura ambient, emprant zeolita Beta amb diferent contingut d'alumini.

Figura 4.1.6: Espectres UV-Vis i I.R. del tamís molecular mesoporós Ti-MCM-41.

Figura 4.1.7: Espectre I.R. d'adsorció i desorció de piridina a temperatures programades per al material Al-MCM-41 (relació Si/Al=15).

Figura 4.1.8: Cinètica de la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a 40°C, emprant com a catalitzador diferents tamisos moleculars mesoporosos amb diversos metalls amb propietats d'àcids de Lewis incorporats via síntesi.

Figura 4.1.9: Efecte del dissolvent respecte a l'activitat catalítica del tamís molecular mesoporós Al-MCM-41 (Si/Al=50) en la reacció de Mukaiyama entre el ciclohexeniloxi trimetilsilà i el benzaldehyd a temperatura ambient

Figura 4.1.10: Espectres d'I.R. d'adsorció-desorció de piridina a temperatures programades per a les diferents zeolites deslaminades, on es poden veure les bandes associades a acidesa de Lewis i les associades a l'acidesa de Brønsted.

Figura 4.1.11: Representació de la constant inicial de velocitat de la reacció (r_0) envers la relació Si/Al del catalitzador que determina les seues propietats d'adsorció, per a la reacció de Mukaiyama a temperatura ambient. Comparació entre les zeolites Beta contenint alumini, els mesoporosos tipus MCM-41 contenint alumini i les zeolites deslaminades (ITQ) amb diferents relacions Si/Al.

Figura 4.2.1: Espectre d'IR de diferents tamisos moleculars purament silíceos on es pot veure clarament la banda a 3745 cm^{-1} associada als grups silanols dels diferents materials.

Figura 4.2.2: Caracterització per UV-Vis. de totes les mostres emprades com a catalitzadors amb titani.

Figura 4.2.3: Espectres de Raman per a diferents tamisos moleculars amb titani.

Figura 4.2.4: Espectre UV-Vis del tamís molecular tipus MCM-41 amb titani.

Figura 4.2.5: Banda de transferència de càrrega de l'espectre UV-Vis. dels tamisos moleculars mesoporosos MCM-41 amb titani introduït via síntesi directa (Ti-MCM-41 2.3%, banda a 223 nm) o mitjançant l'ancoratge a la superfície del catalitzador (2/Ti-MCM-41, banda a 225 nm; i 5/Ti-MCM-41, banda de 225-260 nm).

Figura 4.2.6: Representació del rendiment del producte de condensació respecte el temps transcorregut per a la reacció de tipus Mukaiyama entre el metil trimetilsililacetal de dimetilcetena i el benzaldehyd per a diferents tamisos moleculars amb titani.

Figura 4.2.7: Representació de la constant inicial de velocitat de la reacció (r_0) envers la quantitat de titani incorporat en la xarxa (% TiO_2) en la reacció de tipus Mukaiyama emprant tamisos moleculars mesoporosos Ti-MCM-41.

Figura 4.2.8: Espectres d'UV-Vis per a mostres de Ti-MCM-41 amb diferents quantitats de TiO_2 incorporats al tamís molecular via síntesi.

Figura 4.2.9: Espectre de Raman per a tamisos moleculars mesoporosos amb titani.

Figura 4.2.10: Anàlisi termogravimètric dels tamisos moleculars Ti-MCM-41 (2.3% TiO_2) amb diferent grau de sililació de la superfície.

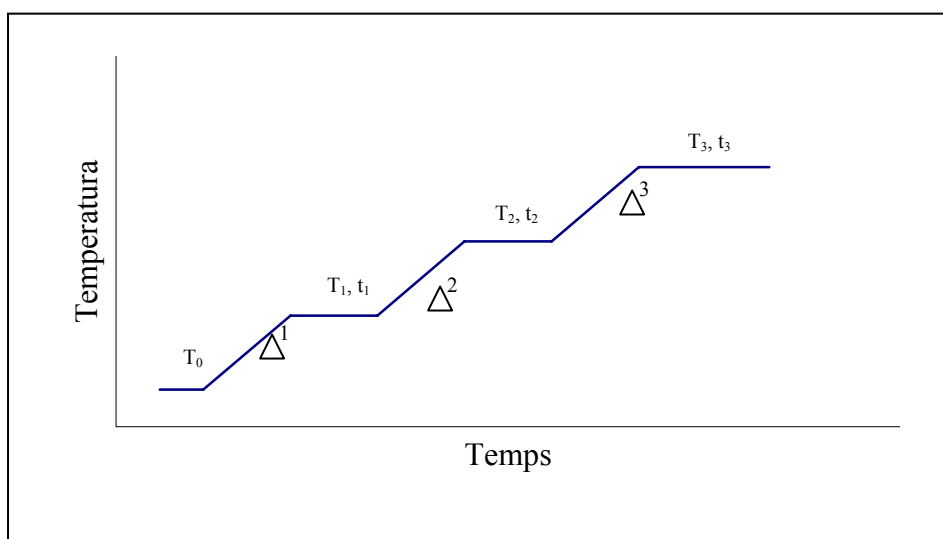
Figura 4.2.11: Representació del rendiment front al temps per a la reacció de tipus Mukaiyama amb diferents dissolvents i sense dissolvent, catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 (2.3% de TiO_2).

Figura 4.2.12: Efecte sobre l'activitat catalítica del mètode d'eliminació de l'agent director d'estructura o "*template*" del catalitzador mesoporós Ti-MCM-41 (2,3% TiO_2) per a la reacció de tipus Mukaiyama a 40°C.

6.4- Rampes de calcinació dels diferents tamisos moleculars emprats com a catalitzadors.

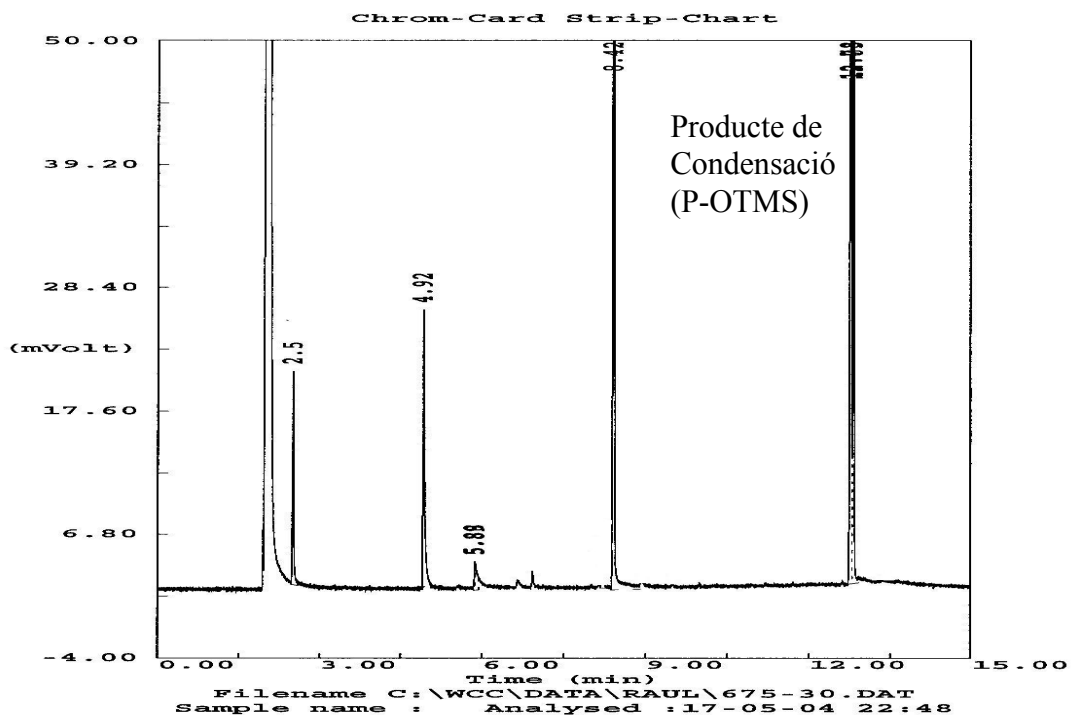
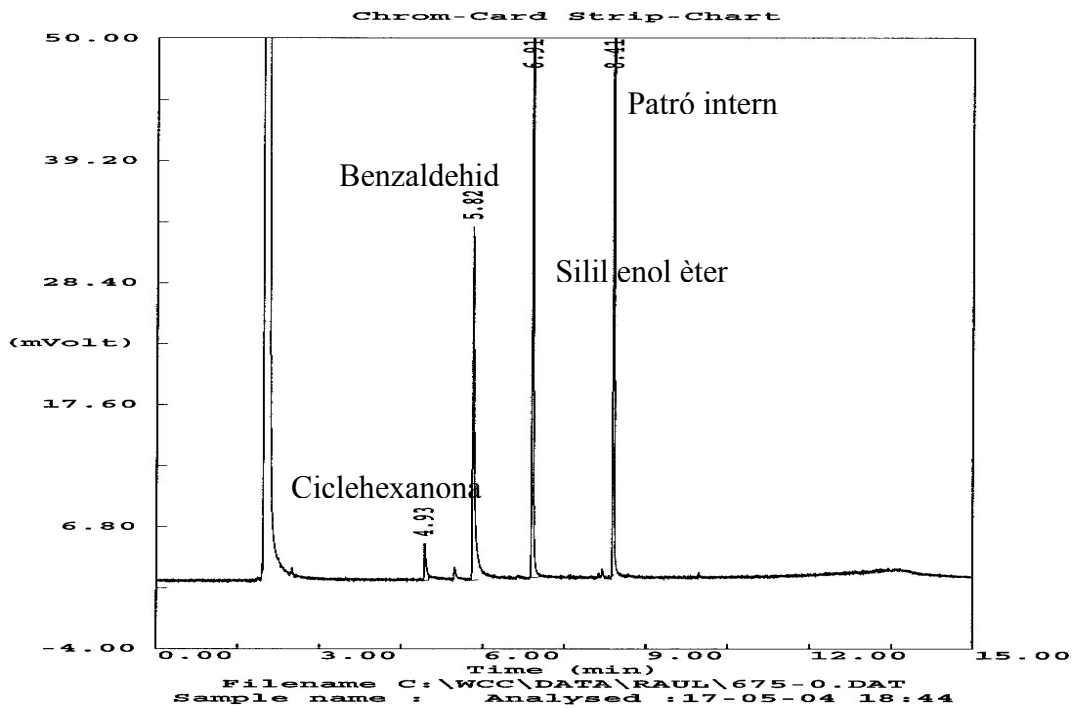
Catalitzador	Calcinador	Atmosfera	T_0 (°C)	Δ_1 (°C/min)	t_1 (hores)	T_1 (°C)	Δ_2 (°C/min)	t_2 (hores)	T_2 (°C)	Δ_2 (°C/min)	t_3 (hores)	T_3 (°C)
TS-1	reactor Quarz	N ₂ (4 hores)	t.a.	3	4	580	0	5	-	-	-	-
Zeolites beta	reactor Quarz	N ₂ (12 hores)	t.a.	3	4	580	0	6	-	-	-	-
Zeolites Y	reactor Quarz	N ₂ (11 hores)	t.a.	2	5	550	0	5	-	-	-	-
Polimorf C	reactor Quarz	N ₂ (4 hores)	t.a.	3	4	540	0	3	-	-	-	-
MCM-22	reactor Quarz	N ₂ (4 hores)	t.a.	3	4	540	0	3	-	-	-	-
MCM-41	reactor Quarz	N ₂ (4 hores)	t.a.	3	4	540	0	3	-	-	-	-
ITQ-2	mufra	O ₂	60	2h	3	150	1,5h	3	350	5h	3	580
ITQ-6	mufra	O ₂	60	2h	3	150	1,5h	3	350	5h	3	580
ITQ-18	mufra	O ₂	80	2,5h	3	150	2,5h	3	350	2,5h	3	580

Representació dels diferents segments presents a les rampes de calcinació dels materials.

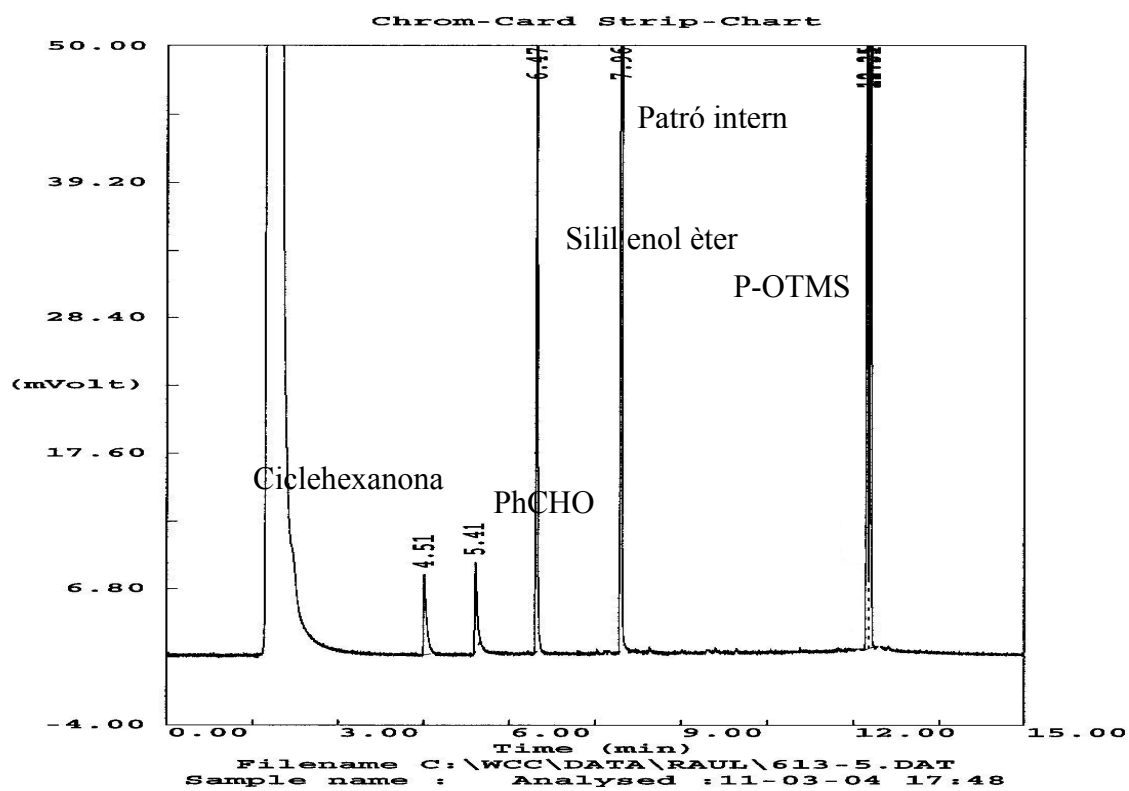
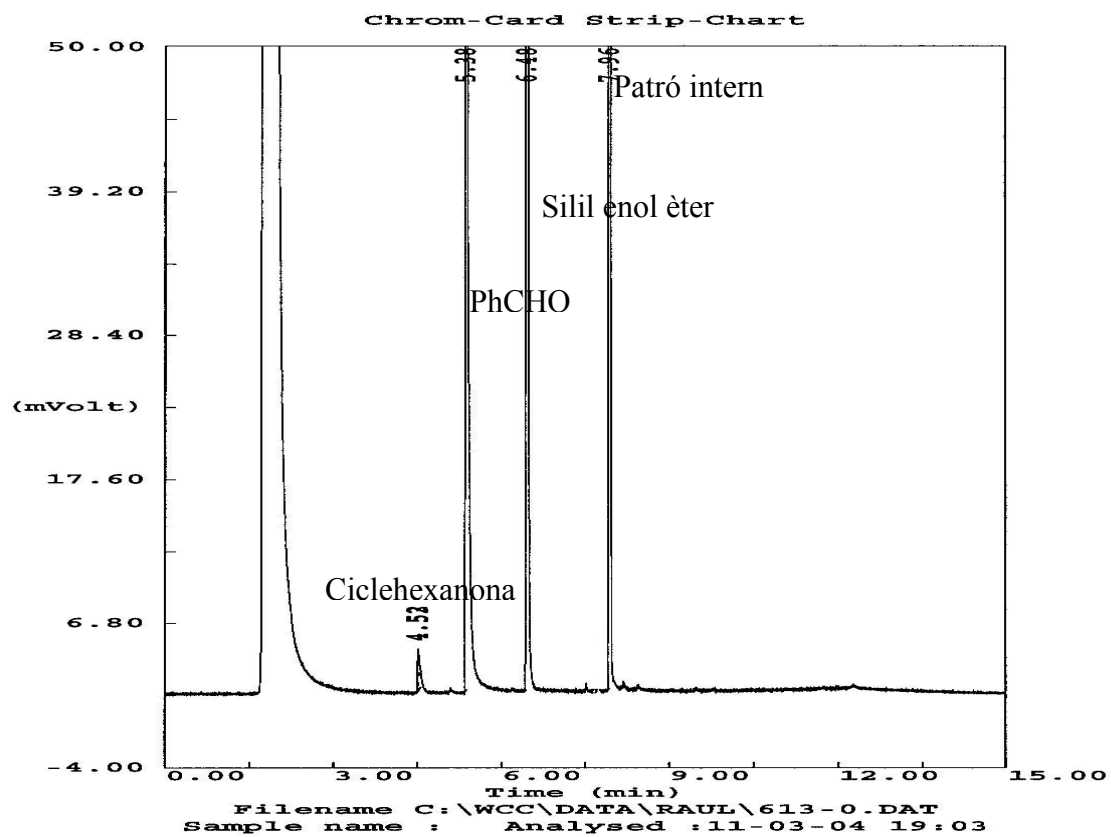


6.5- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient.

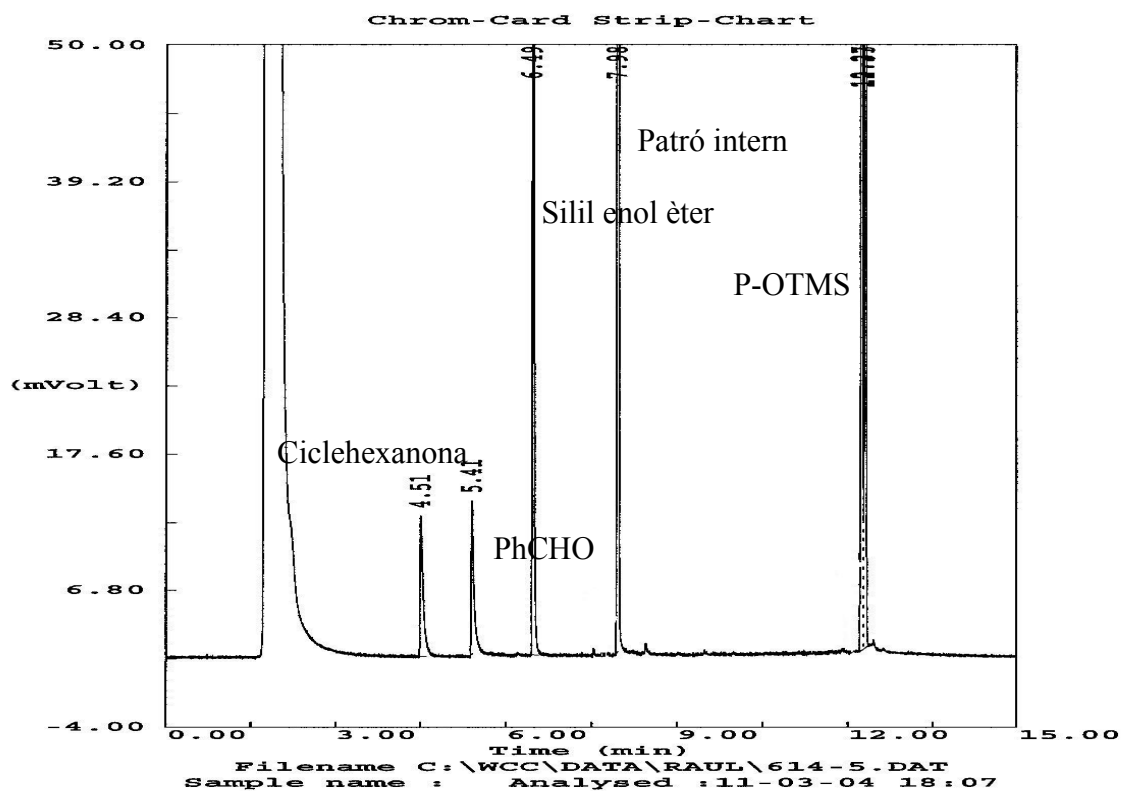
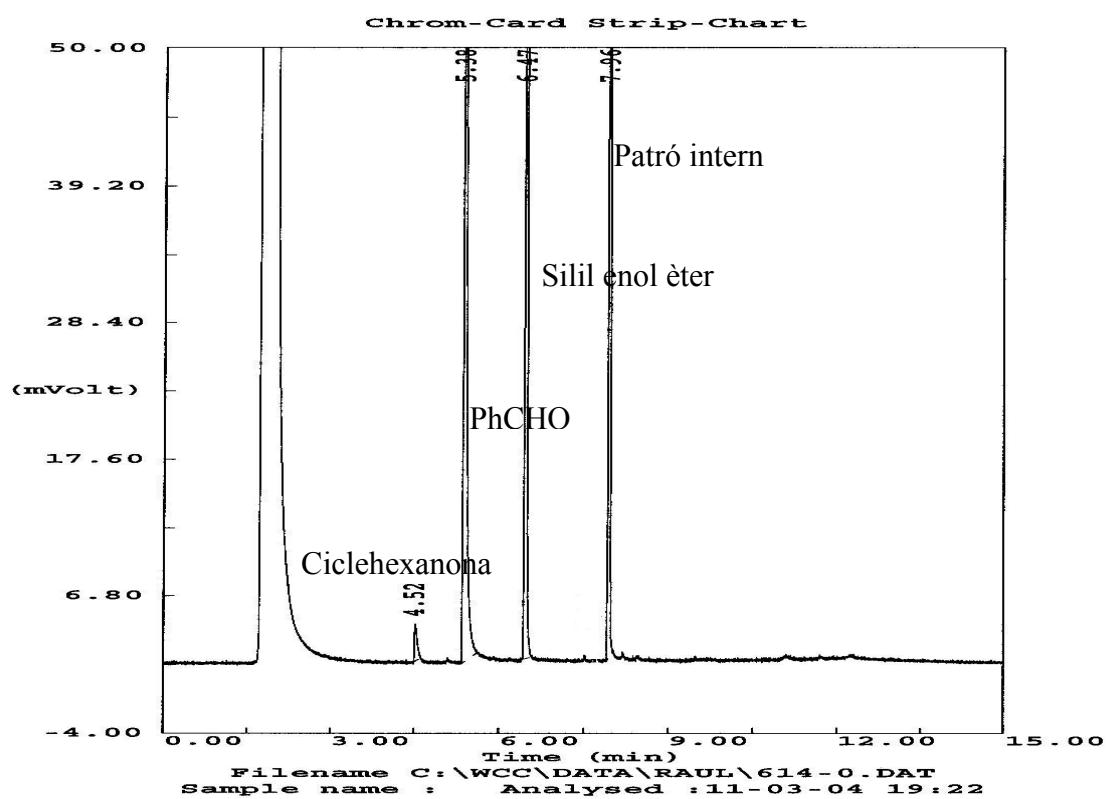
Relació Si/Al=15



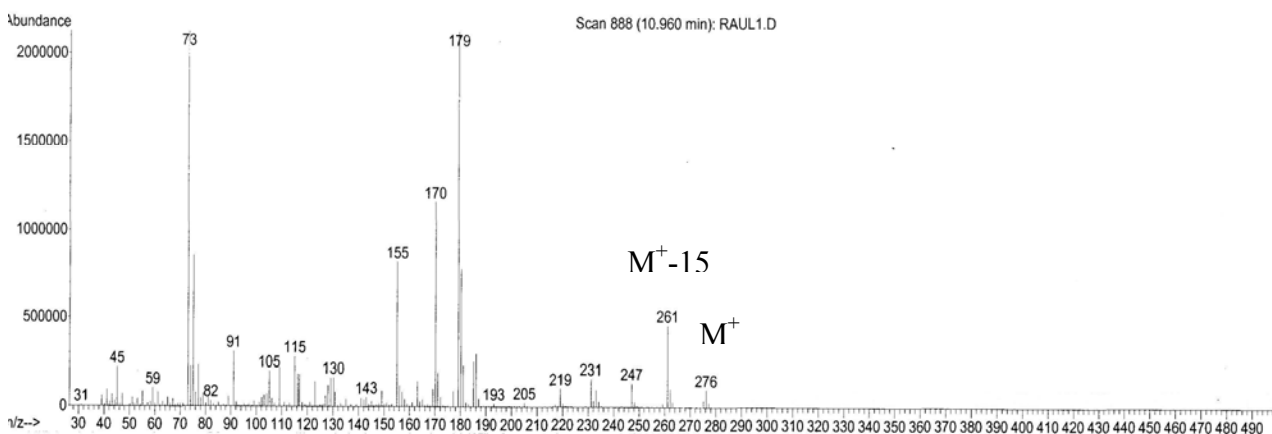
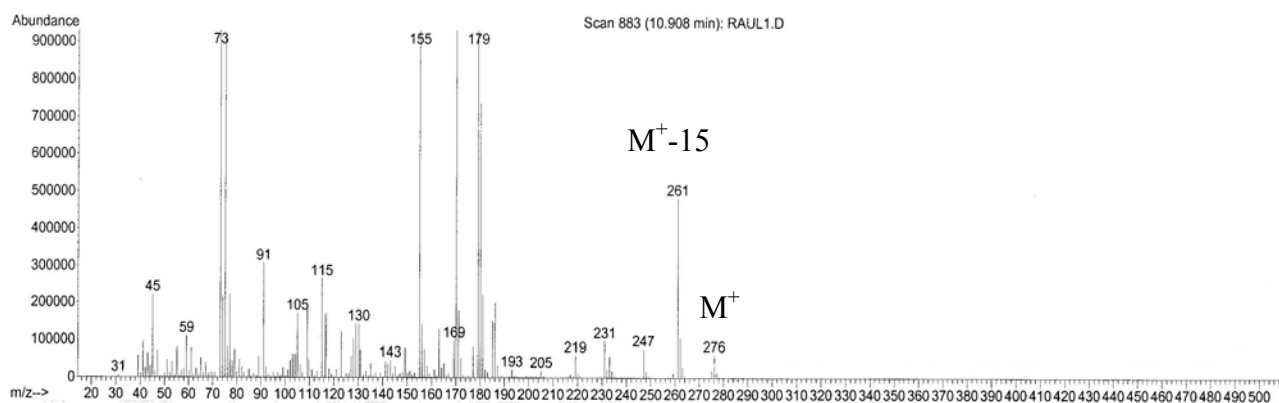
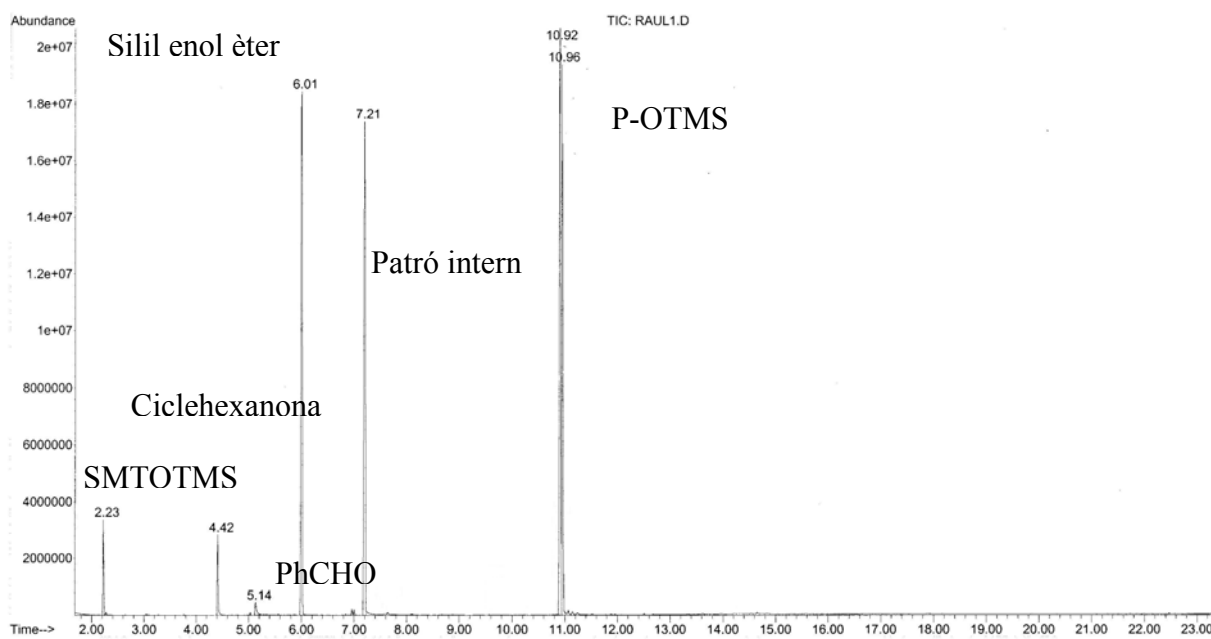
Relació Si/Al=25

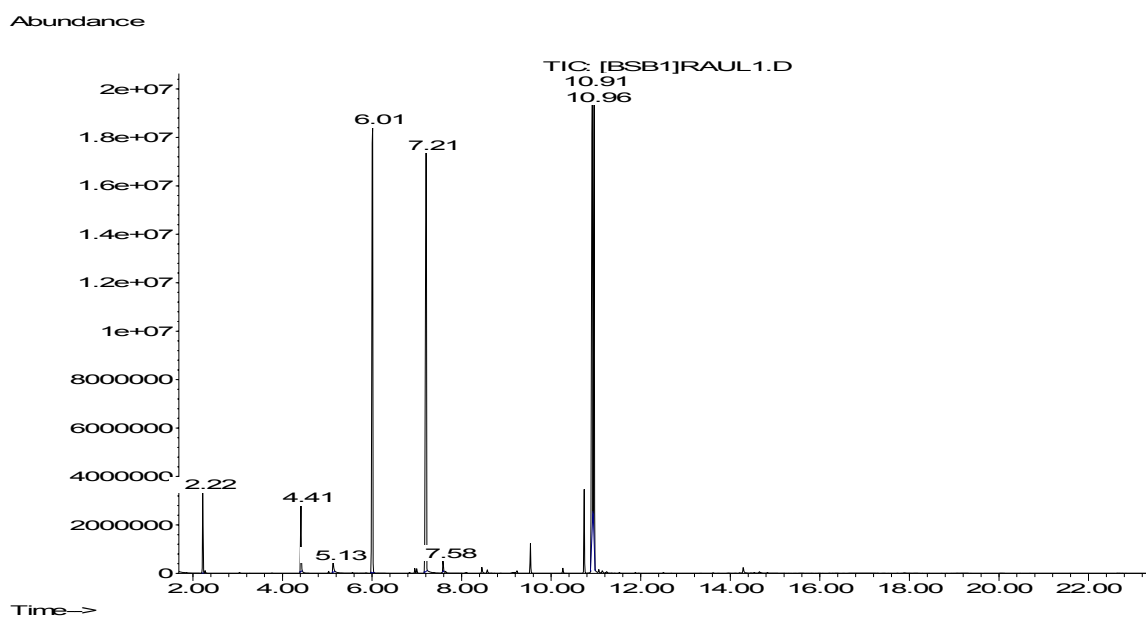


Relació Si/Al=50

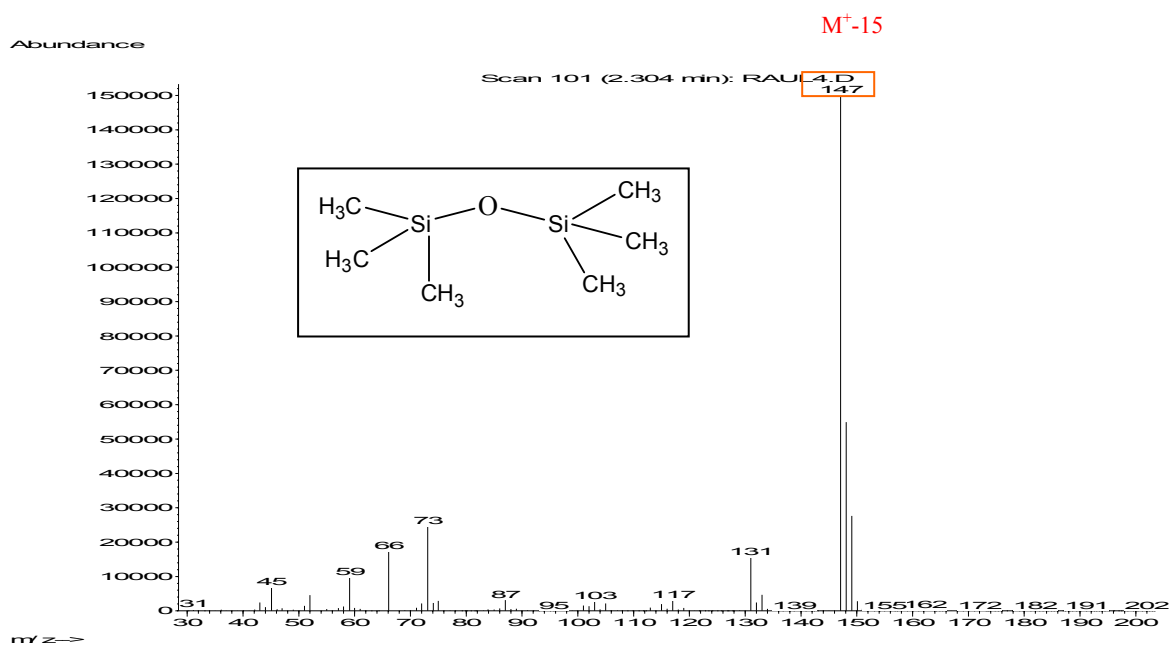


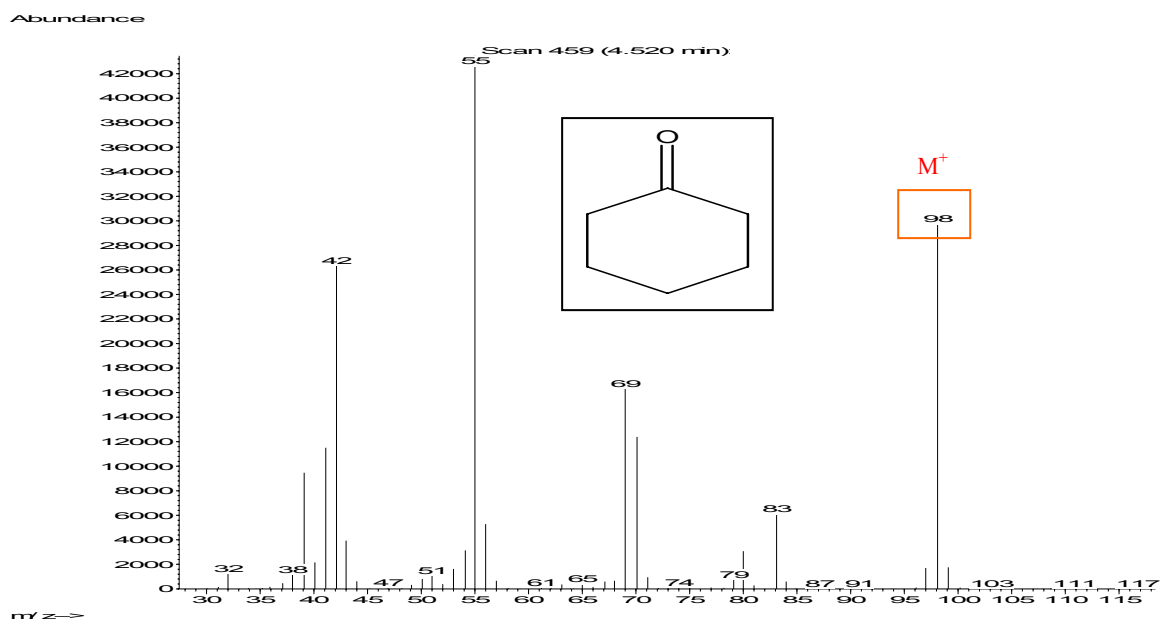
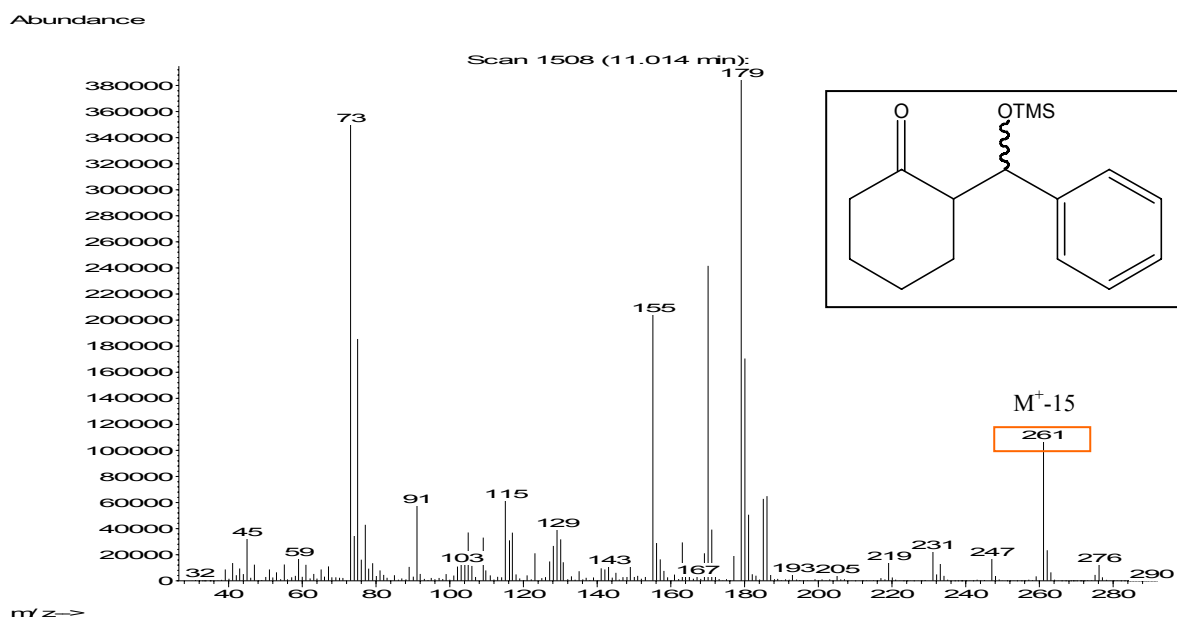
6.6- Cromatogrames de GC-MS dels reactius i productes de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient.



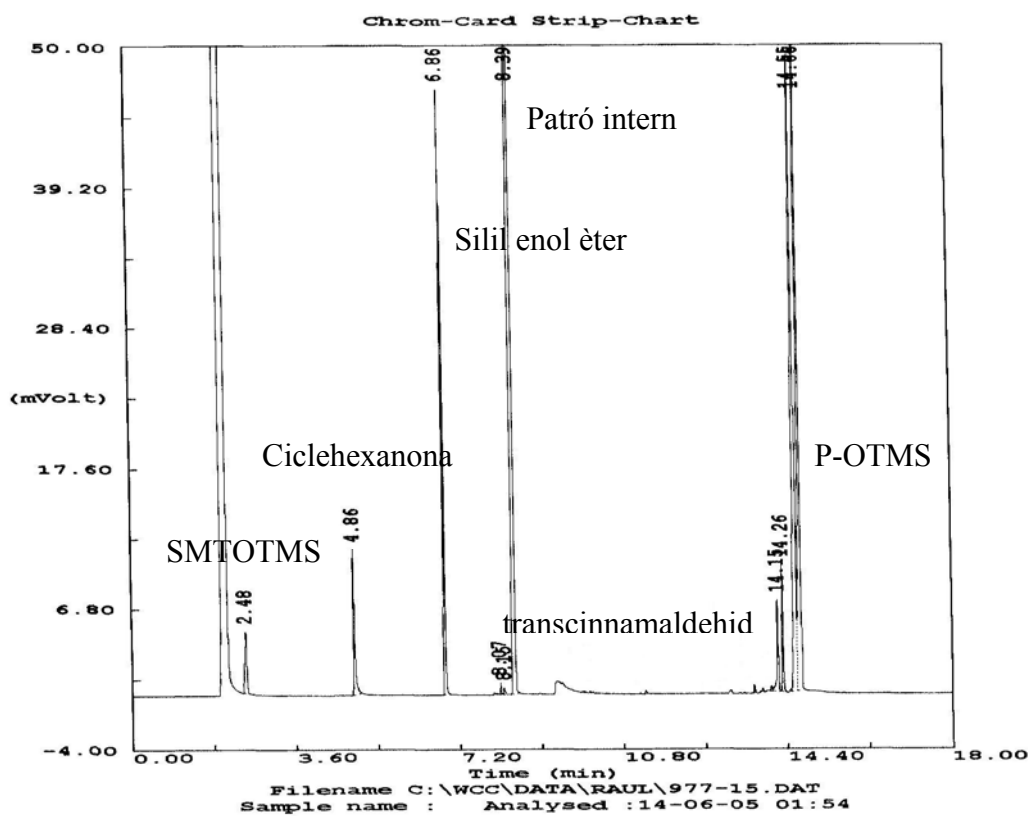
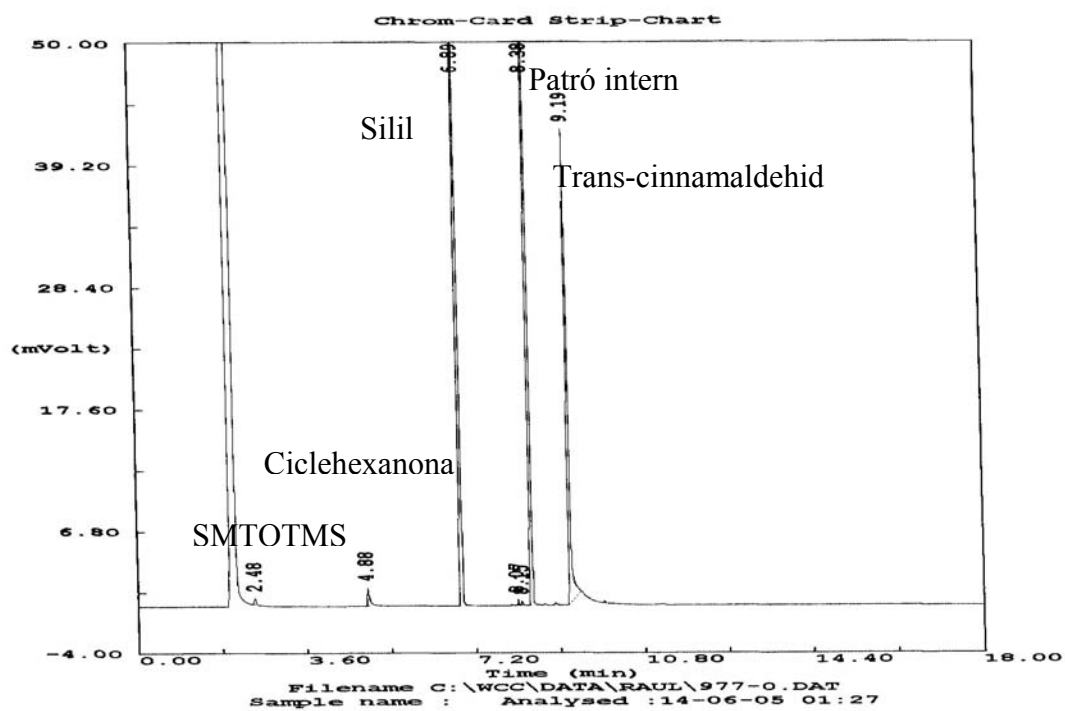


Hexametildisiloxà. (SMTOTMS) ($M^+ = 162$)



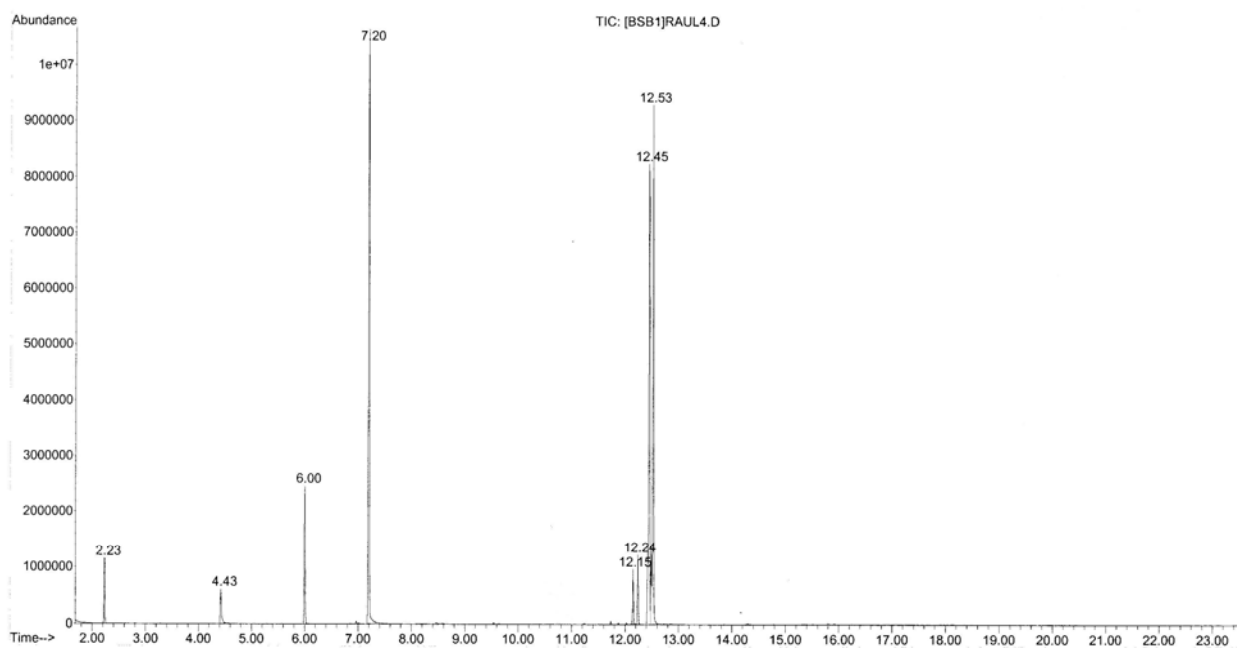
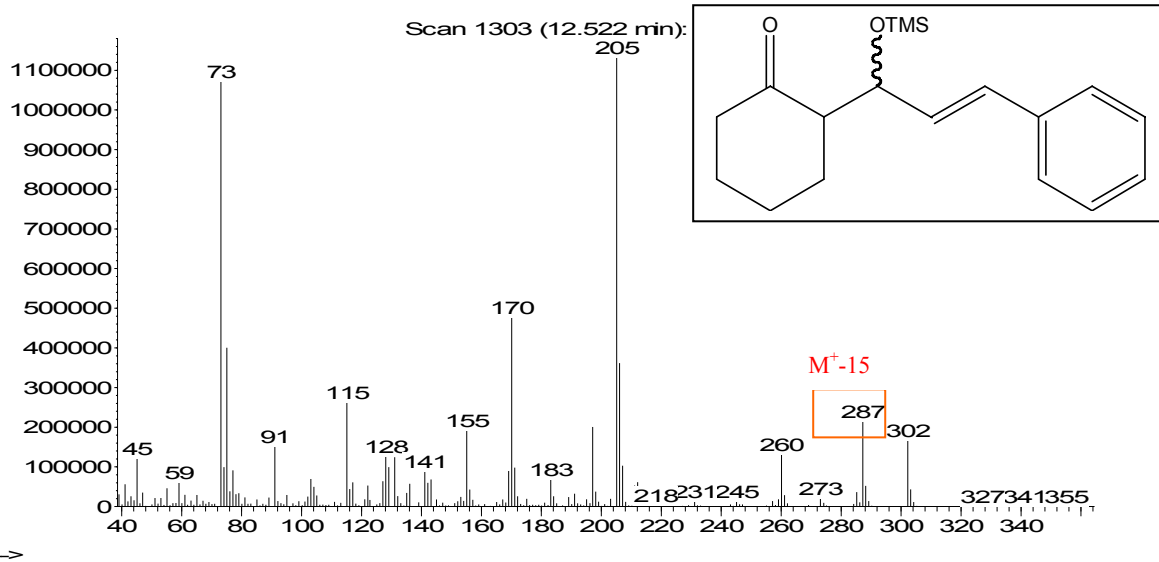
Ciclehexanona. ($M^+=98$)2-((trimetilsililoxi)fenilmetil)ciclehexanona. (P-OTMS) ($M^+=276$)

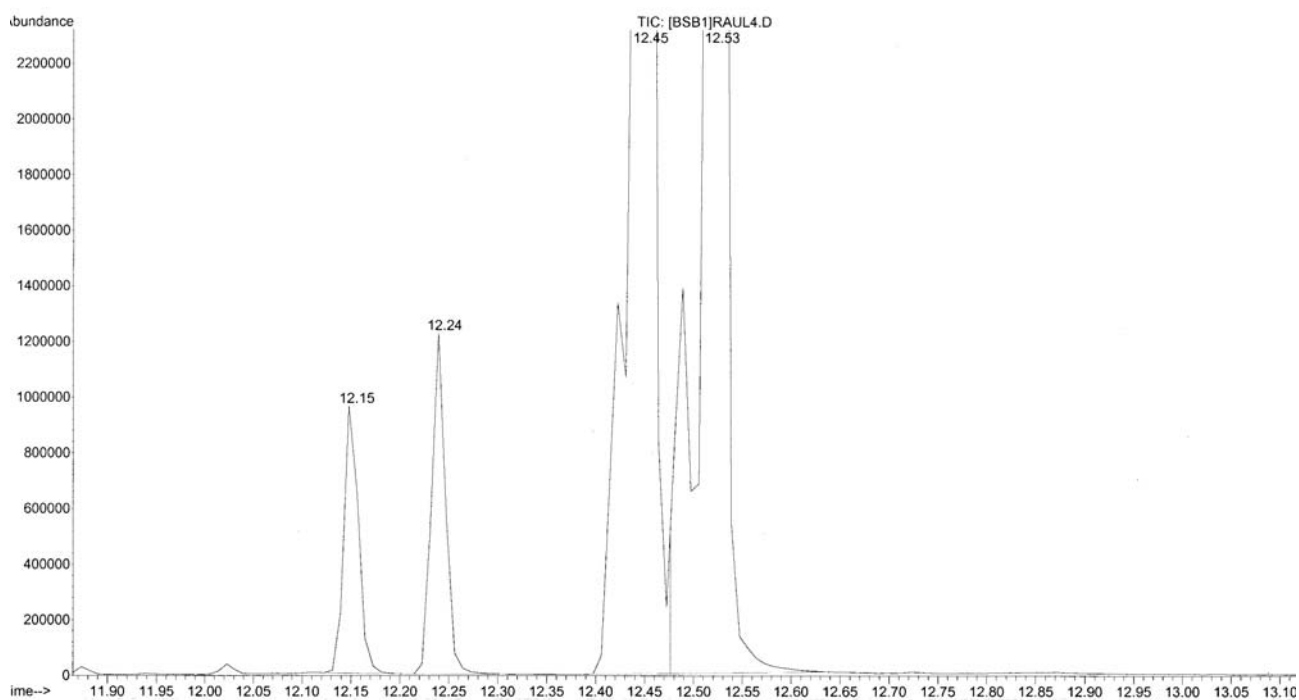
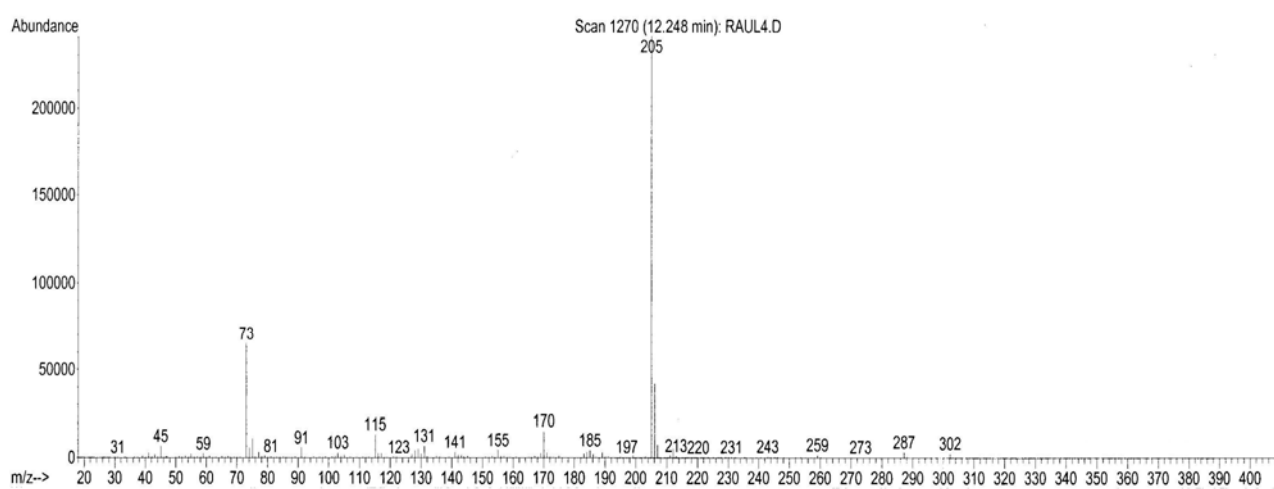
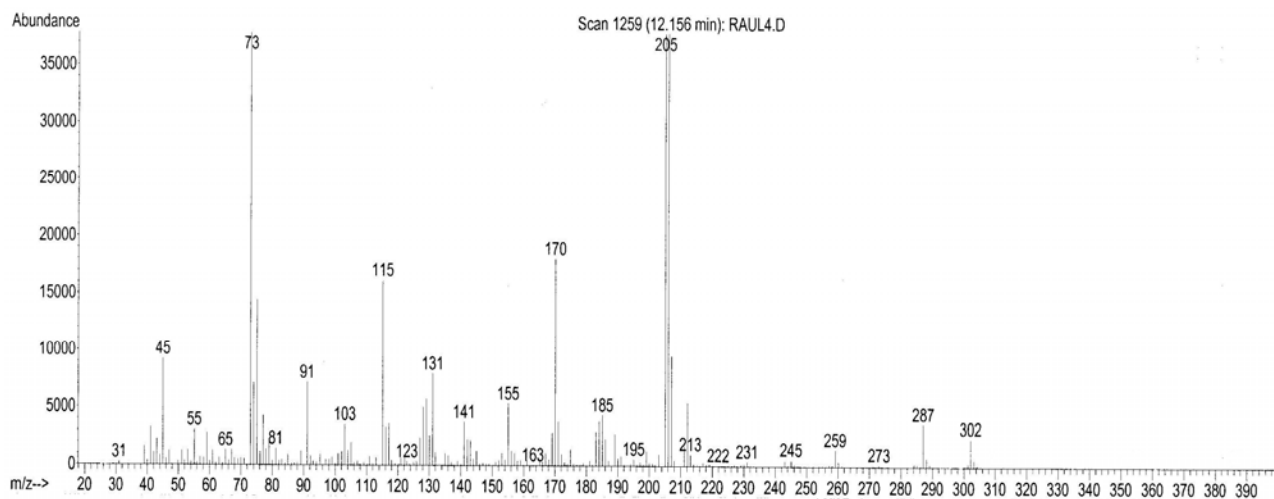
6.7- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el trans-cinnamaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.

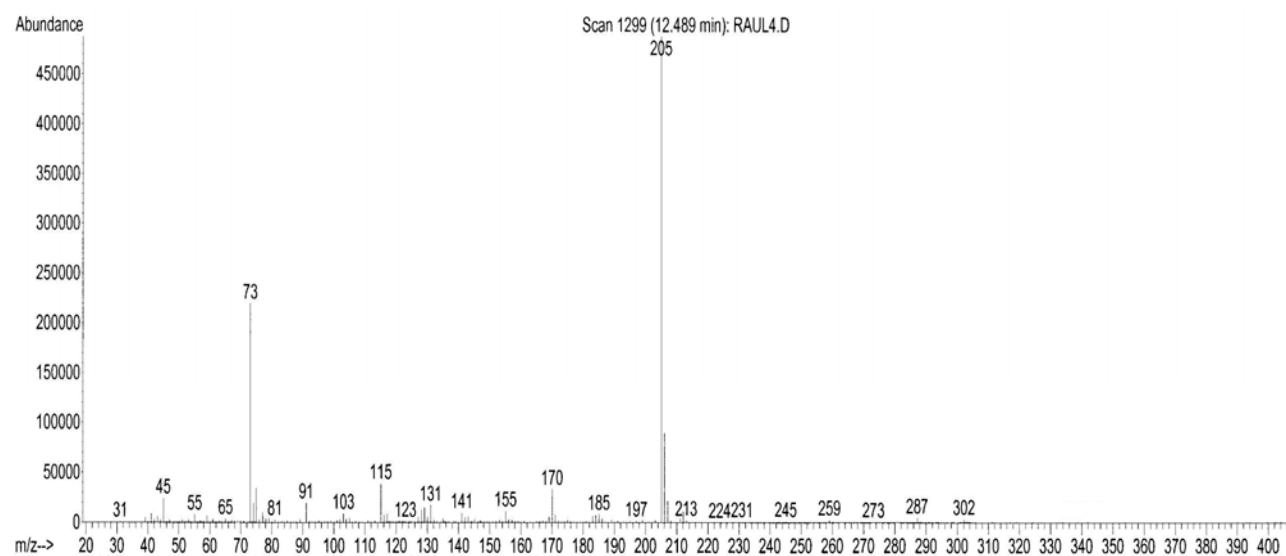
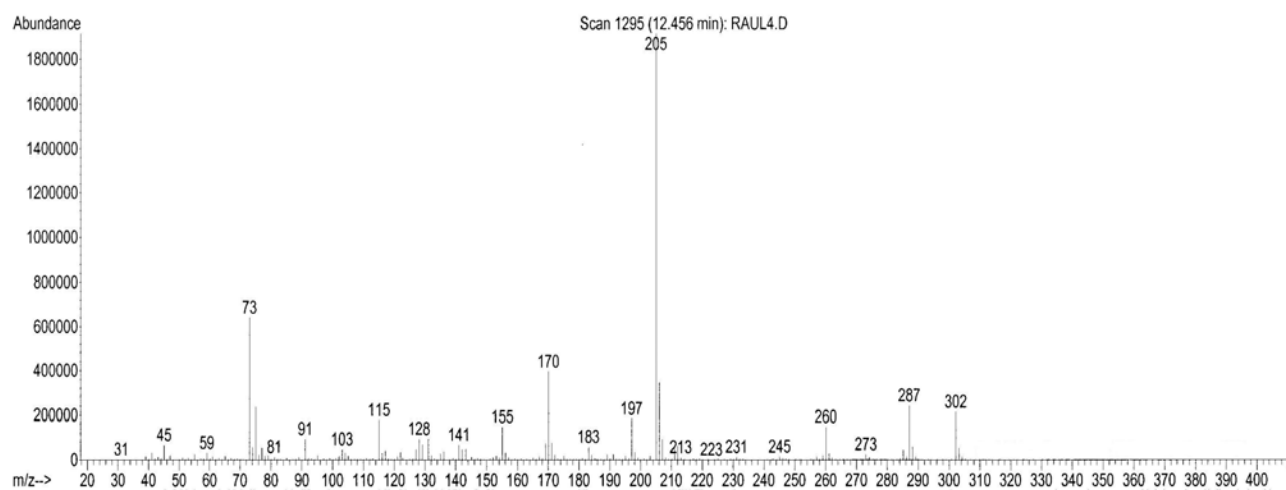
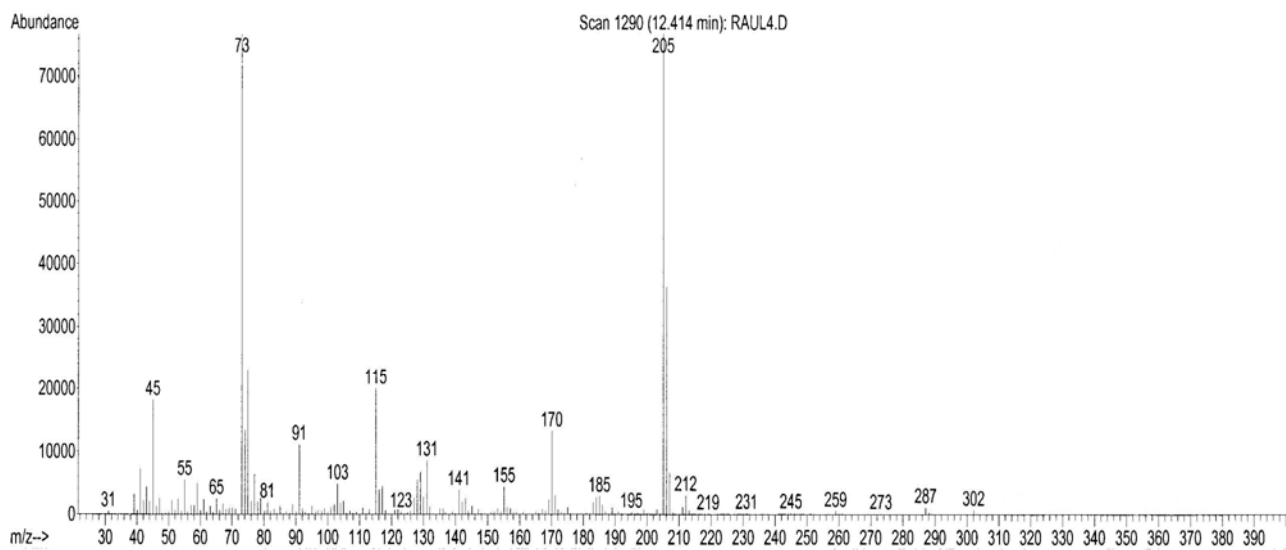


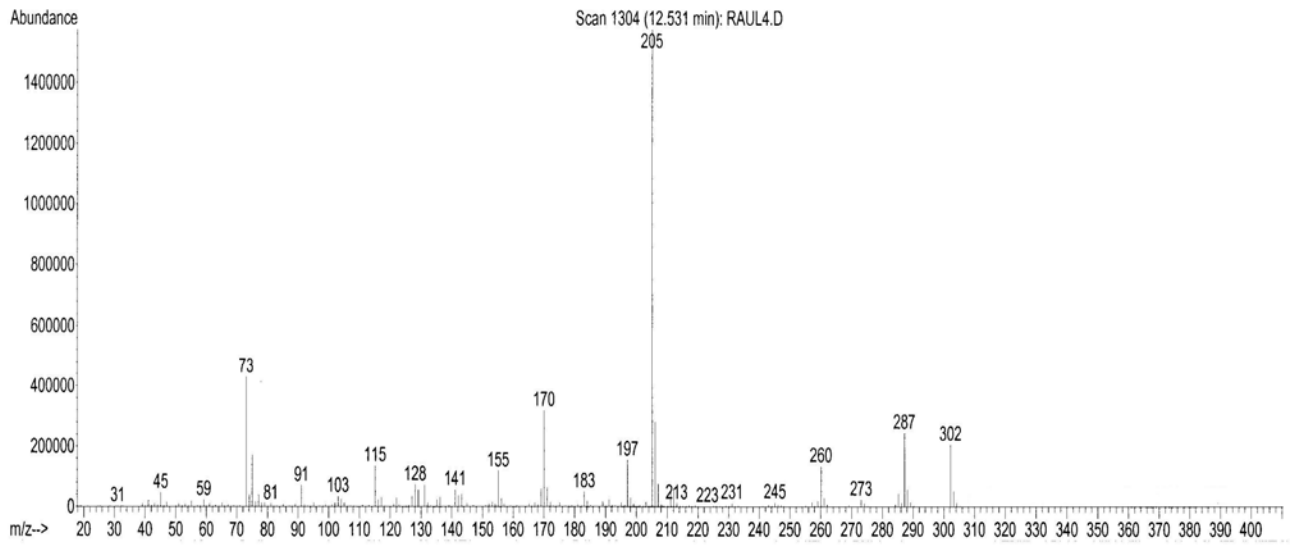
2-(1-trimetilsililoxi-2-propen-3-fenil)cilehexanona. ($M^+=302$)

Abundance

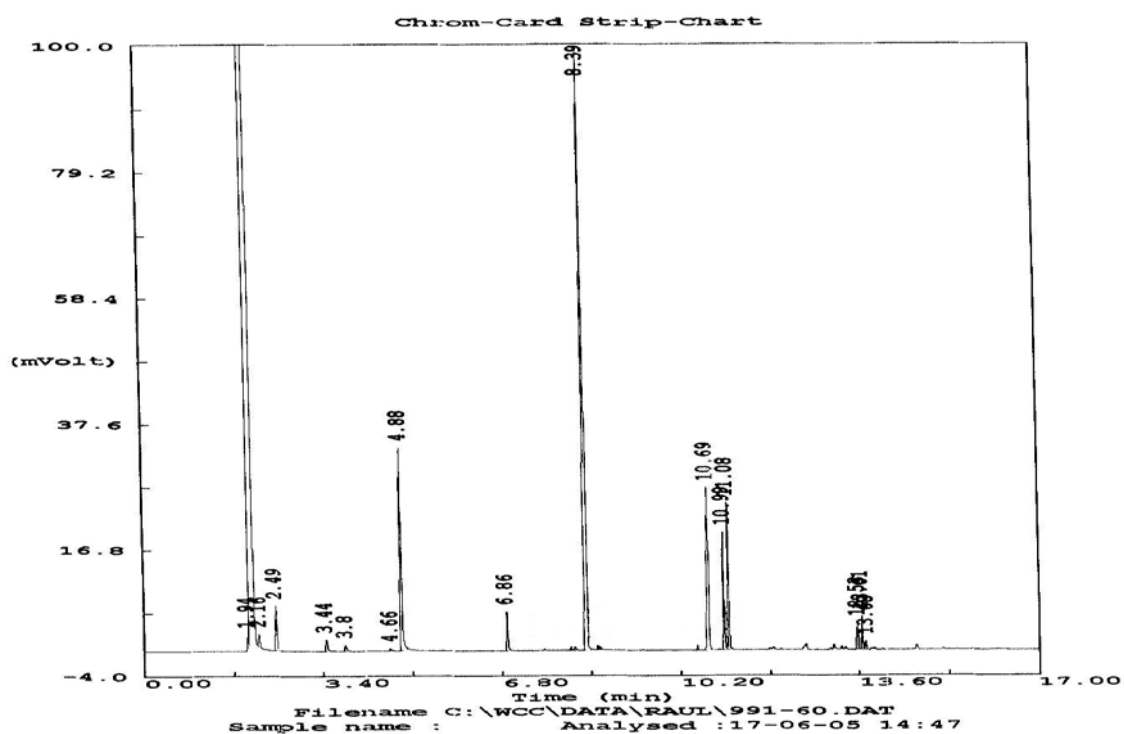
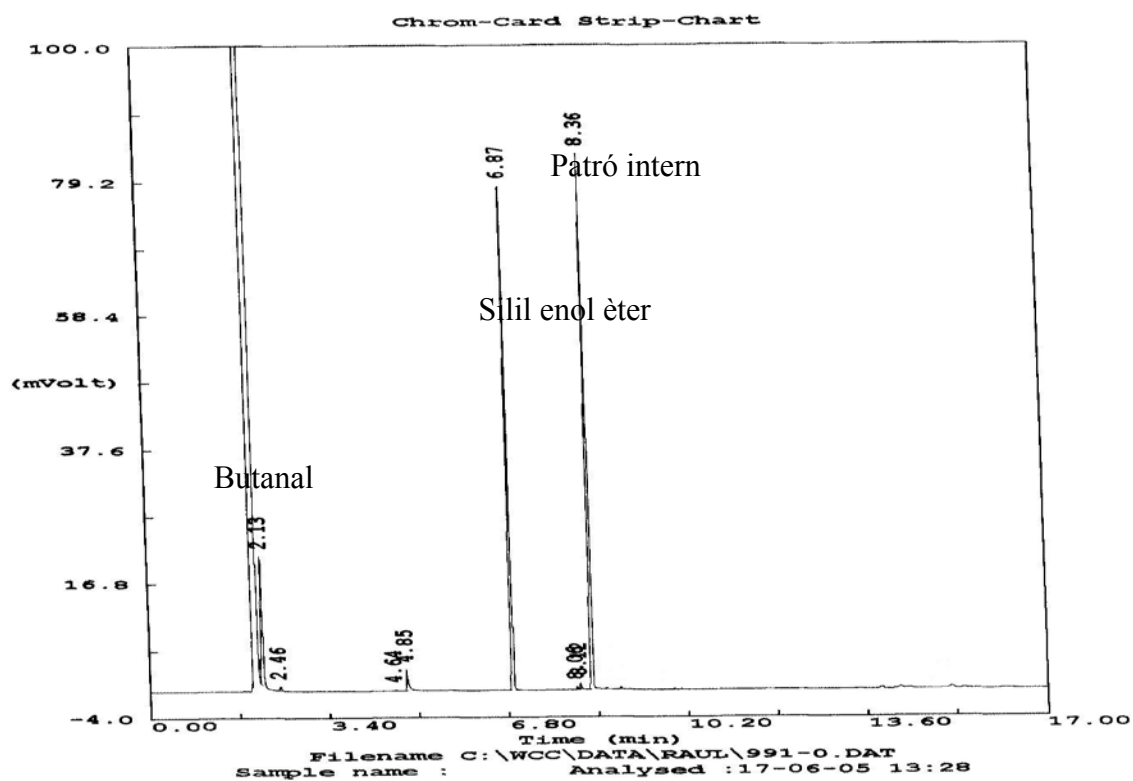


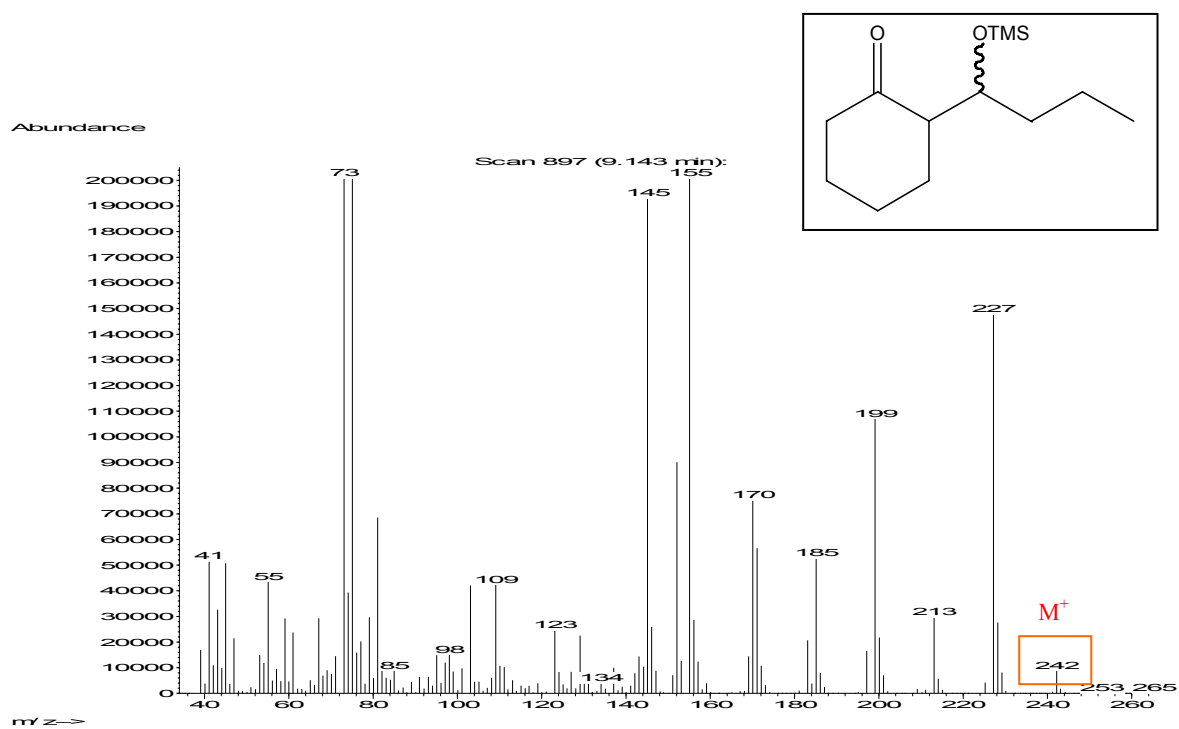




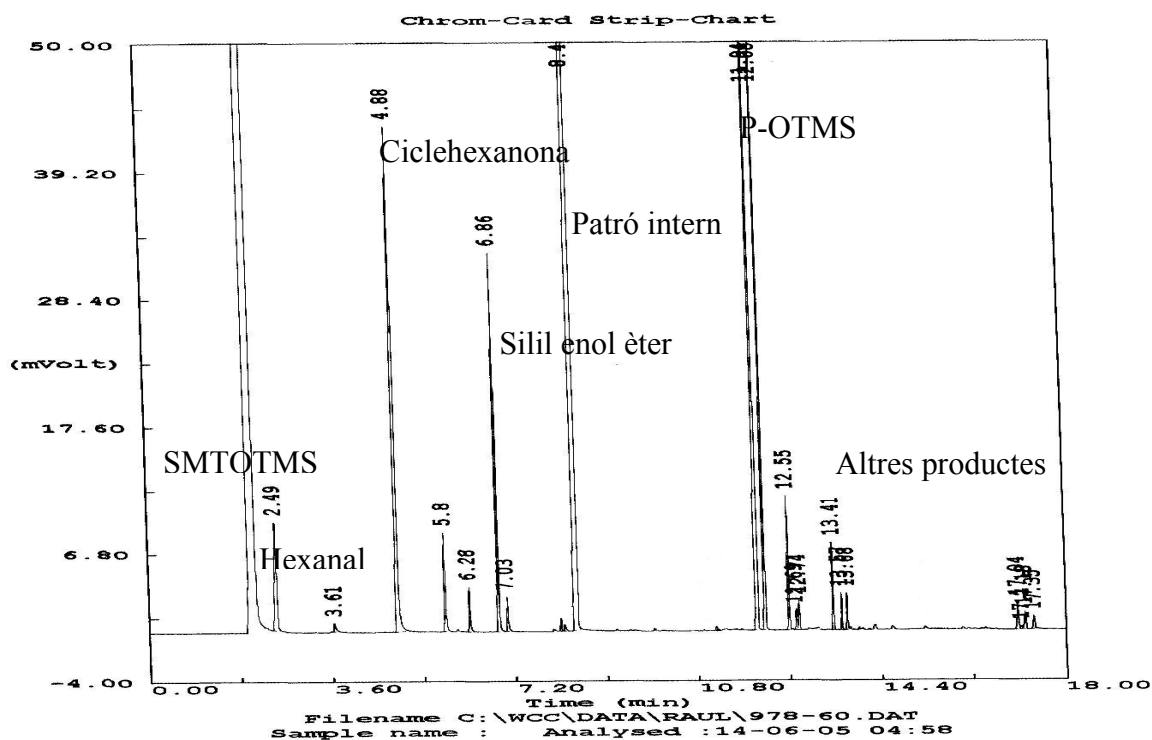
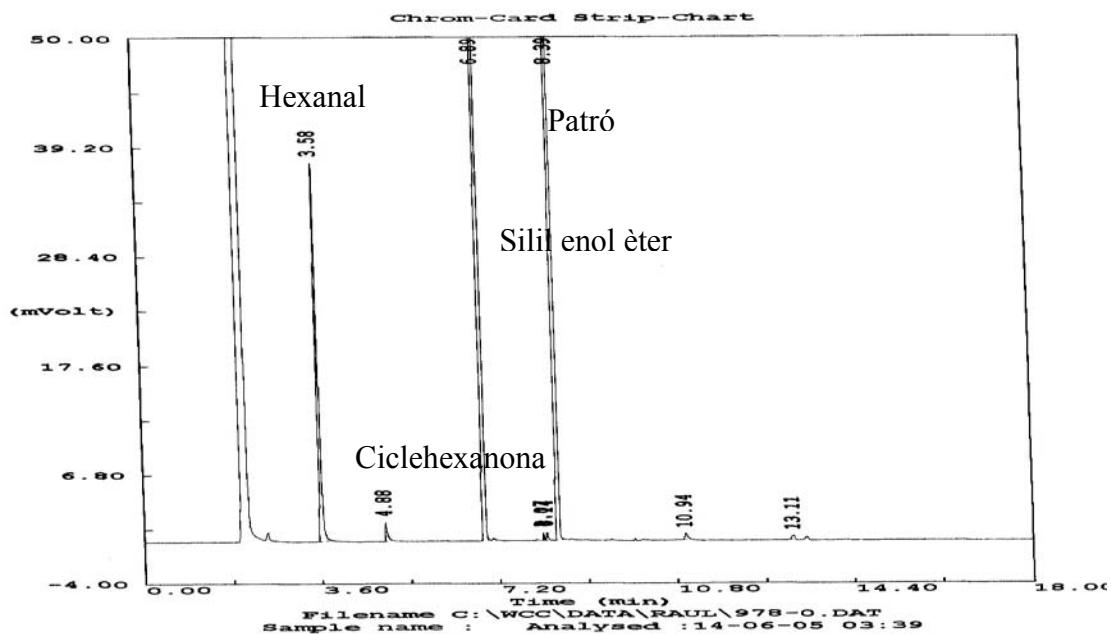


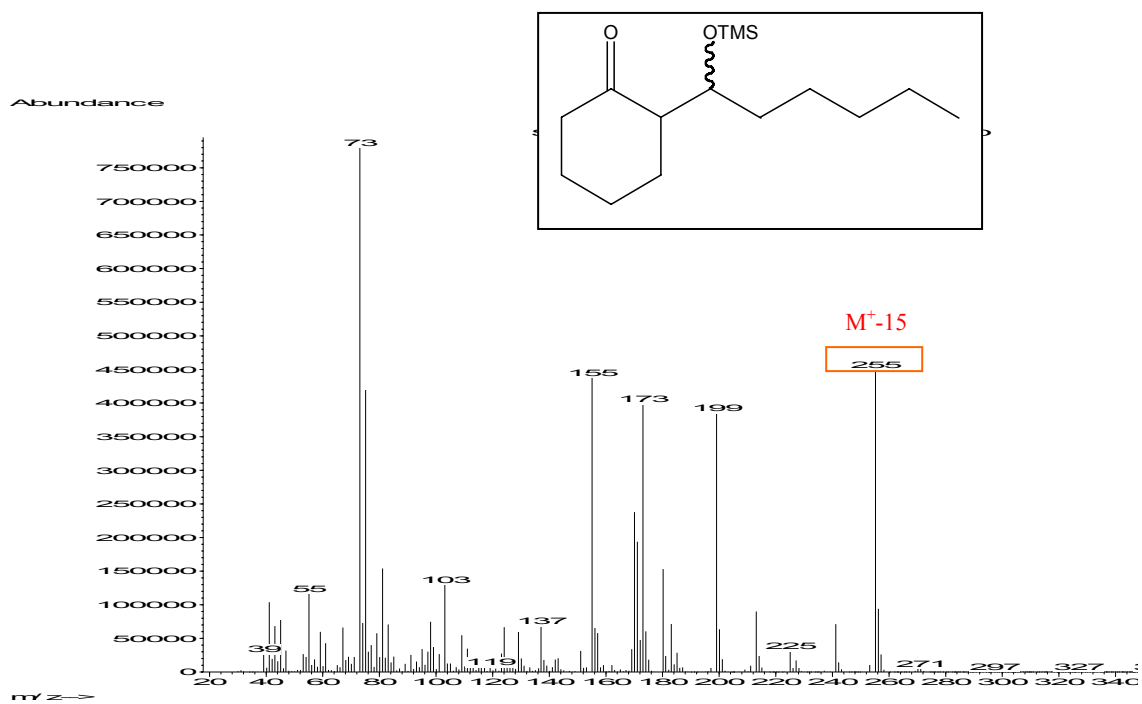
6.8- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el butiraldehid i el ciclohexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS del producte de condensació.



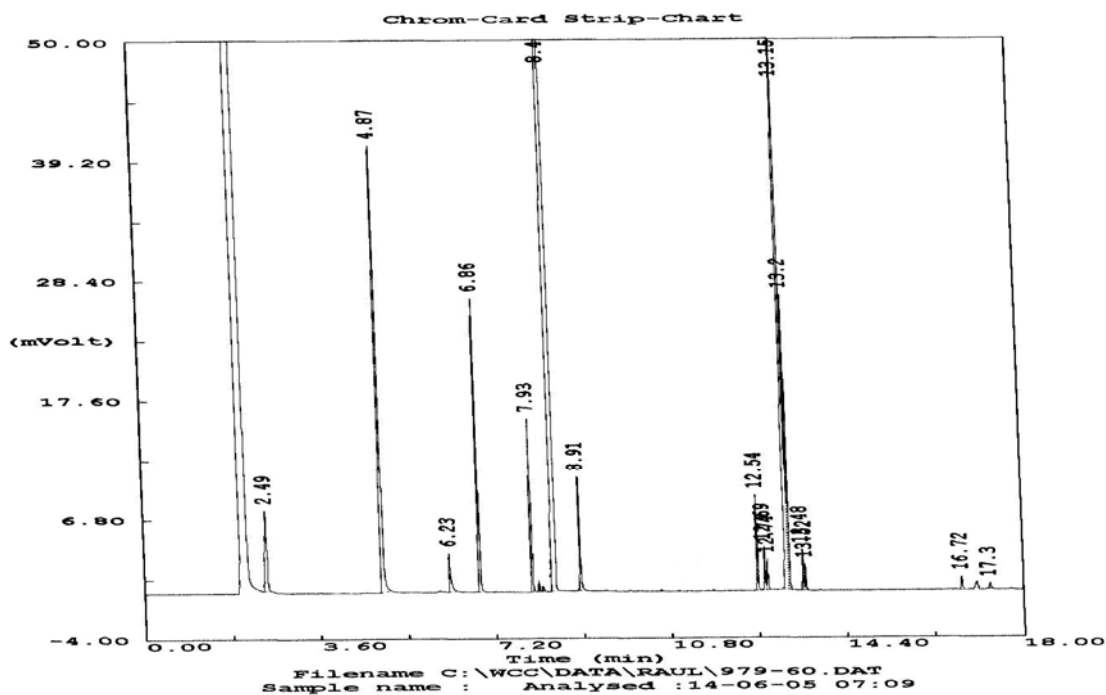
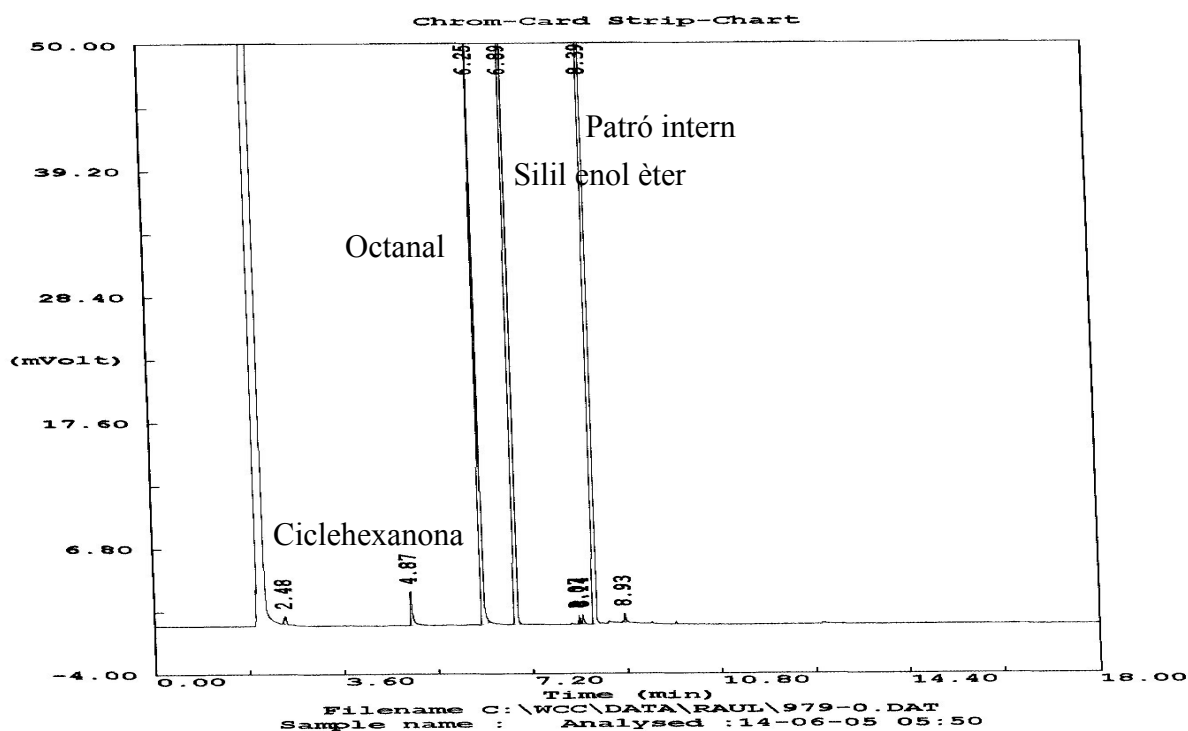
2-(1-(trimetilsililoxi)butil)ciclehexanona. ($M^+=242$)

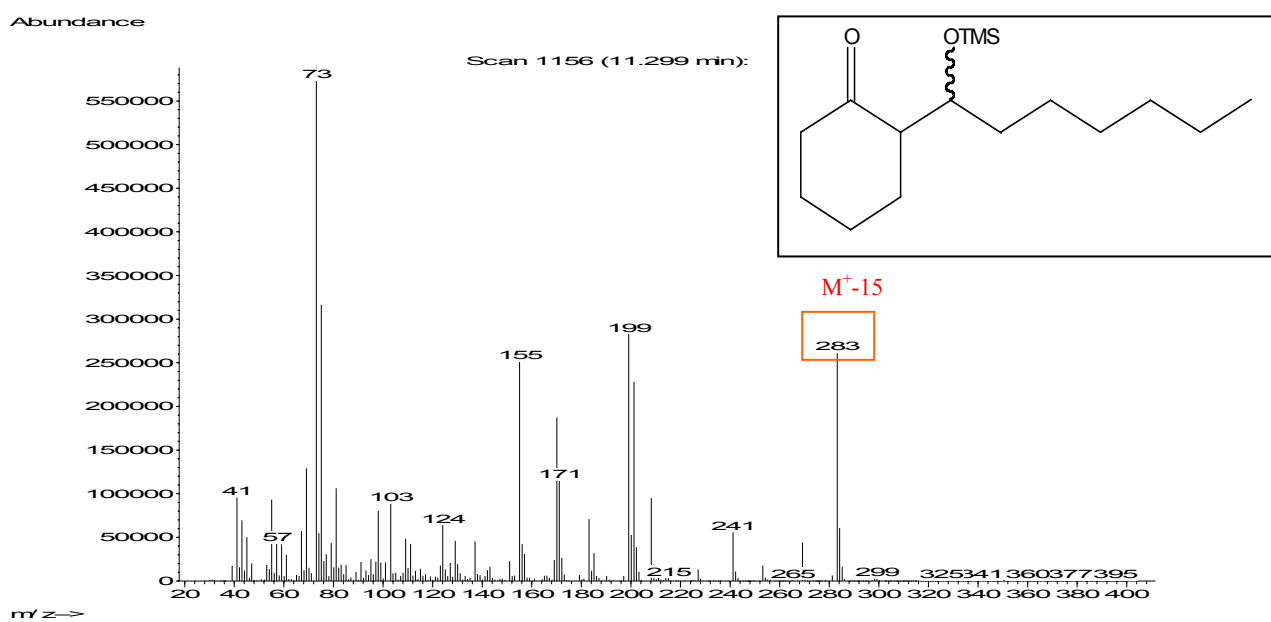
6.9- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el hexanaldehid i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS del producte de condensació.



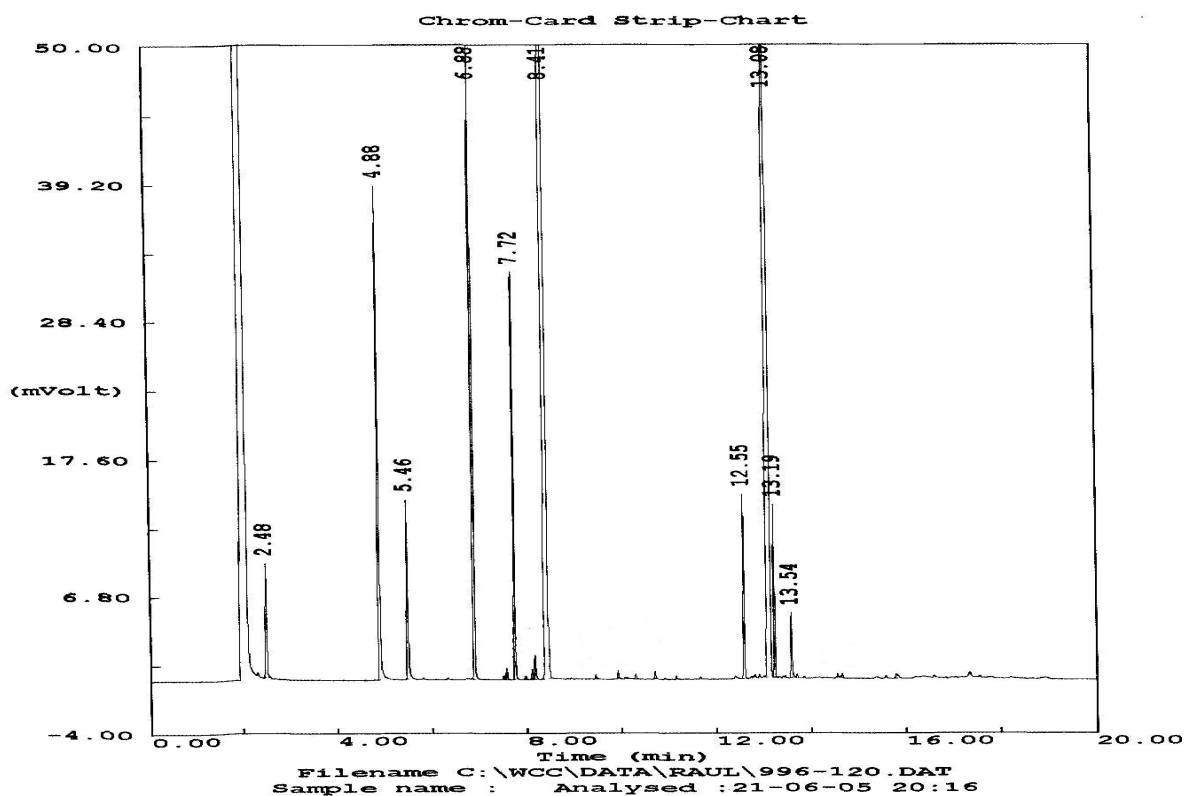
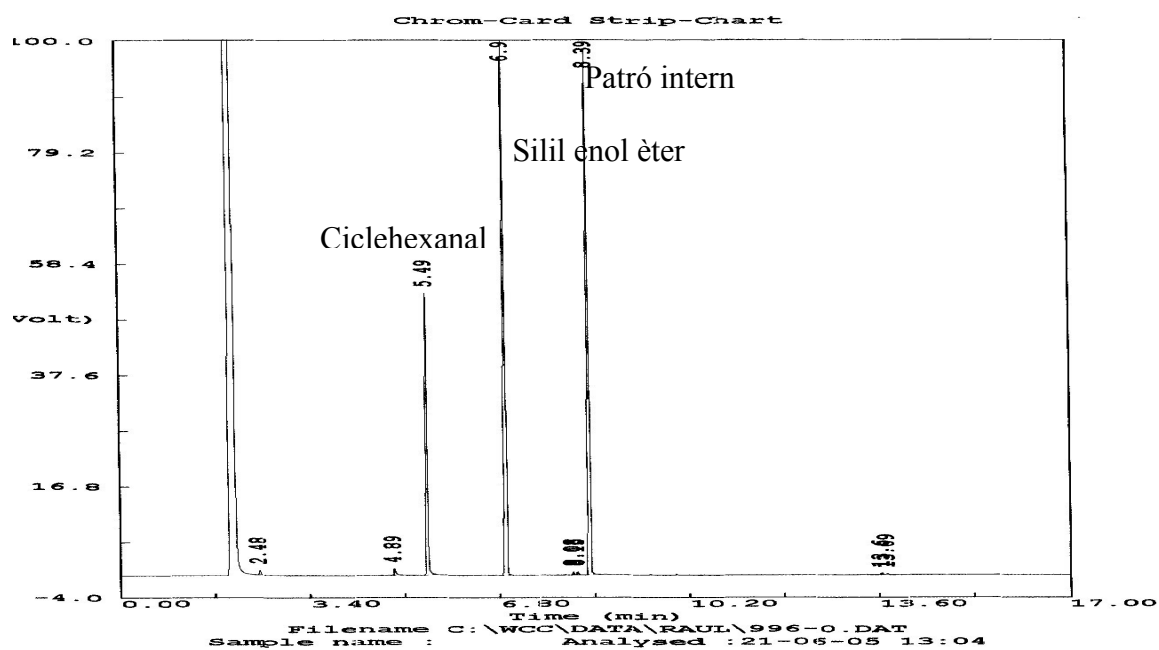
2-((trimetilsililoxi)hexil)ciclehexanona. ($M^+ = 270$)

6.10- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el octanaldehid i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS del producte de condensació.

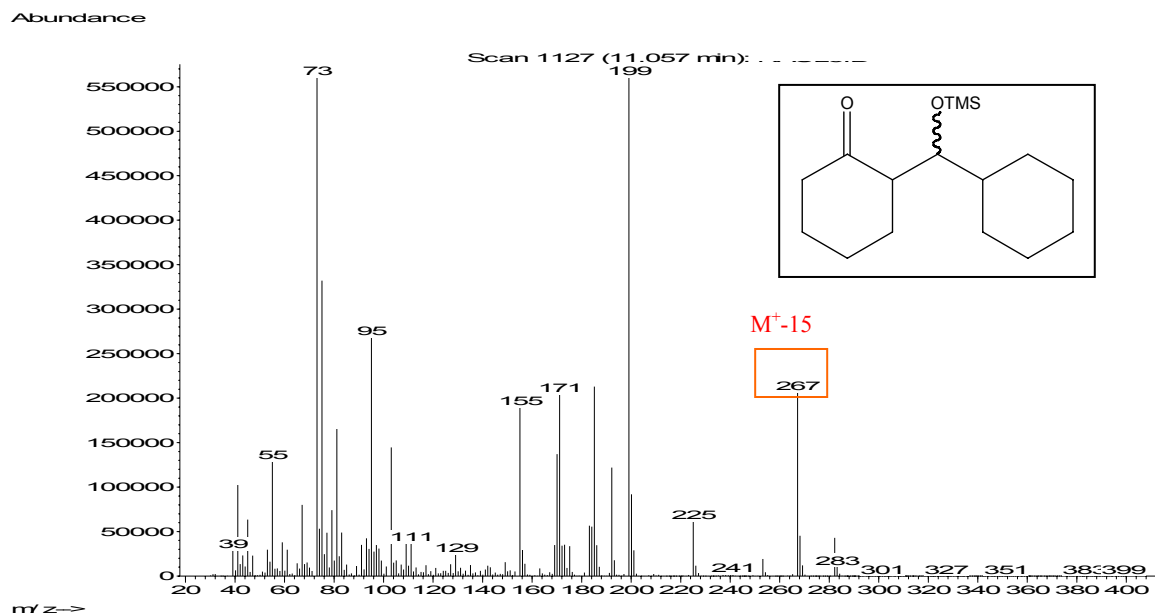


2-((trimetilsililoxi)octil)ciclehexanona. ($M^+=298$)

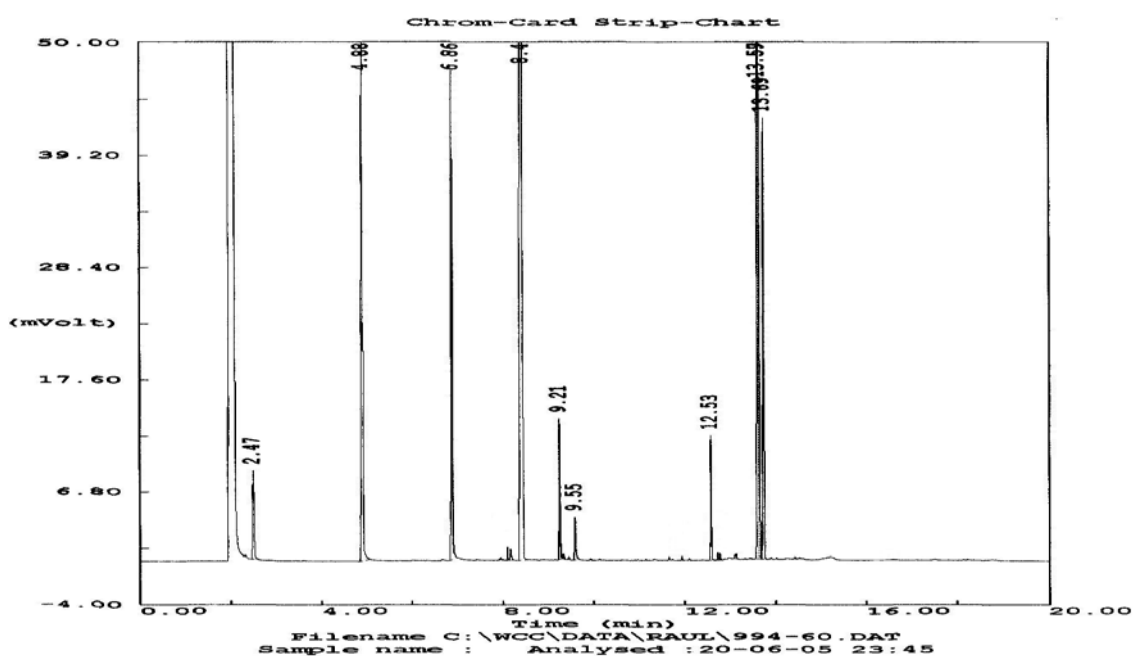
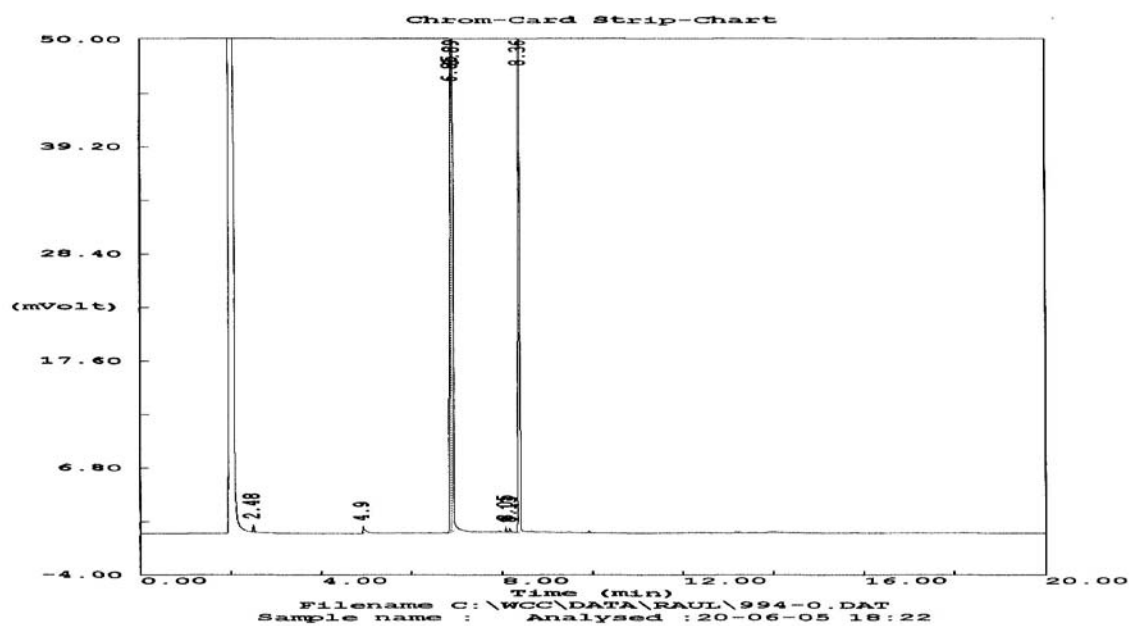
6.11- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el ciclehexanaldehid i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS del producte de condensació.



2-((trimetilsililoxi)ciclehexenilmetil)cilehexanona. ($M^+ = 282$)

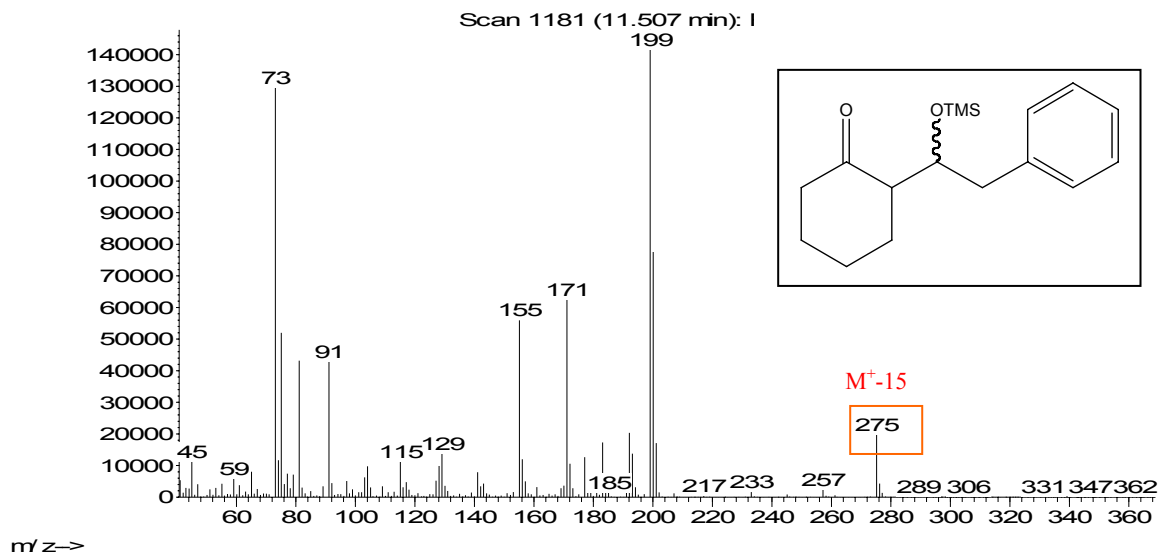


6.12- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el fenilacetaldehid i el ciclohexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS del producte de condensació.

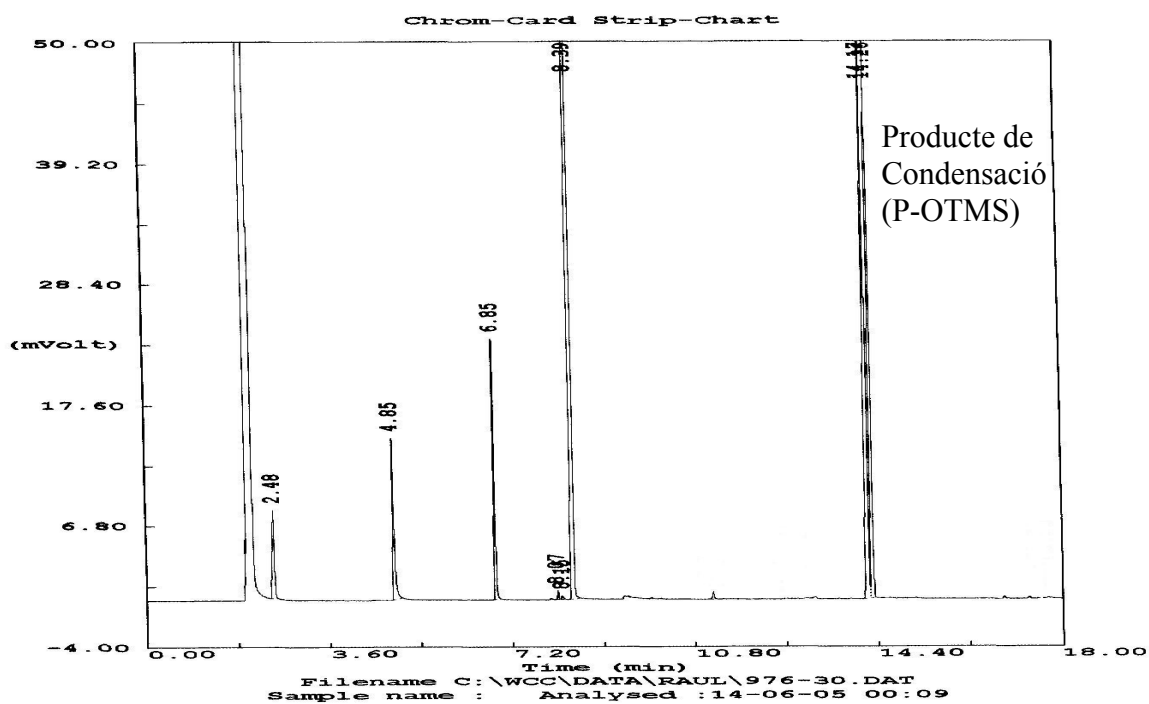
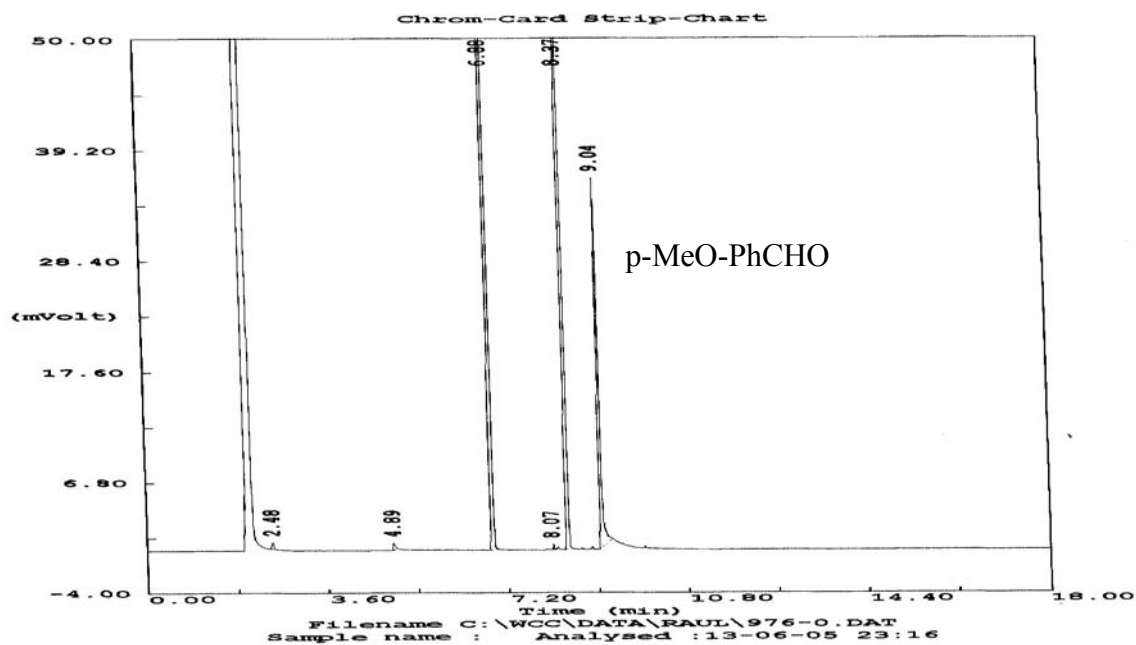


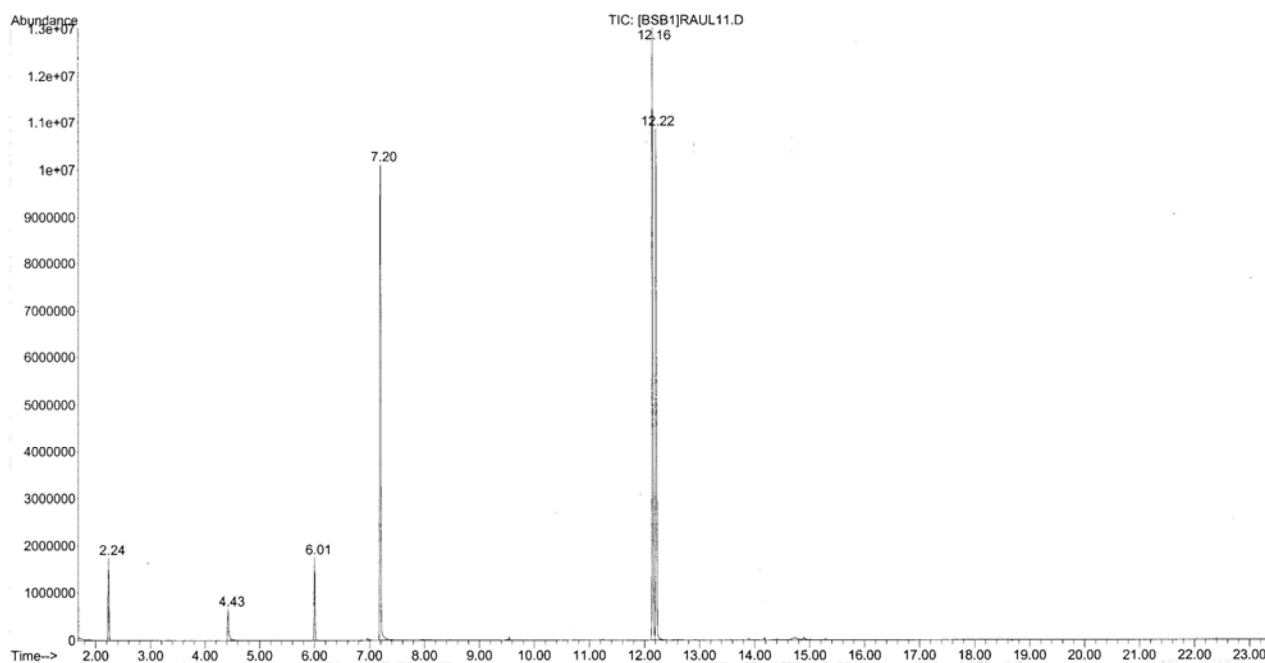
2-(1-trimetilsililoxi-2-benciletil)cilehexanona. ($M^+ = 290$)

Abundance



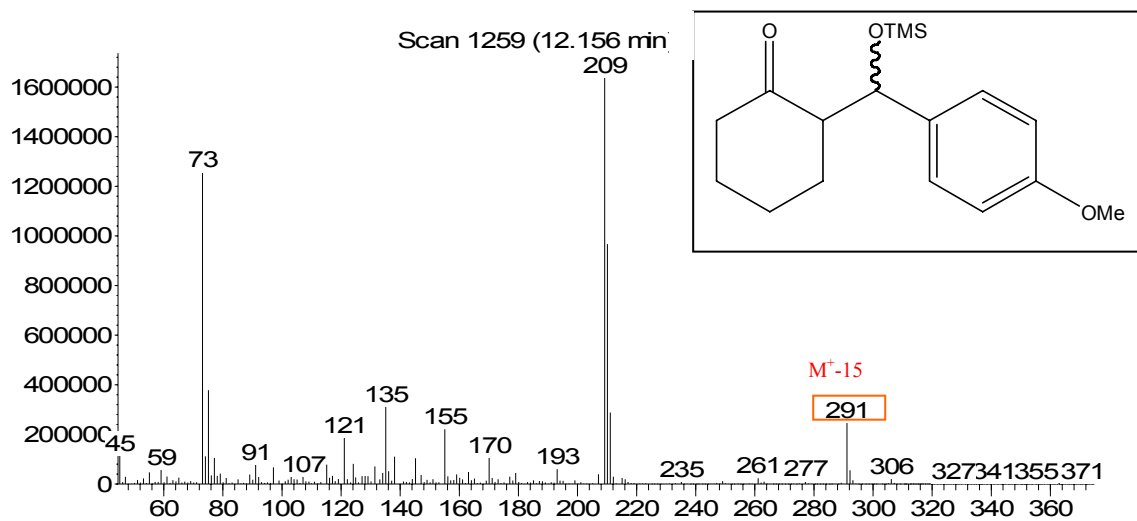
6.13- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el para-metoxibenzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.





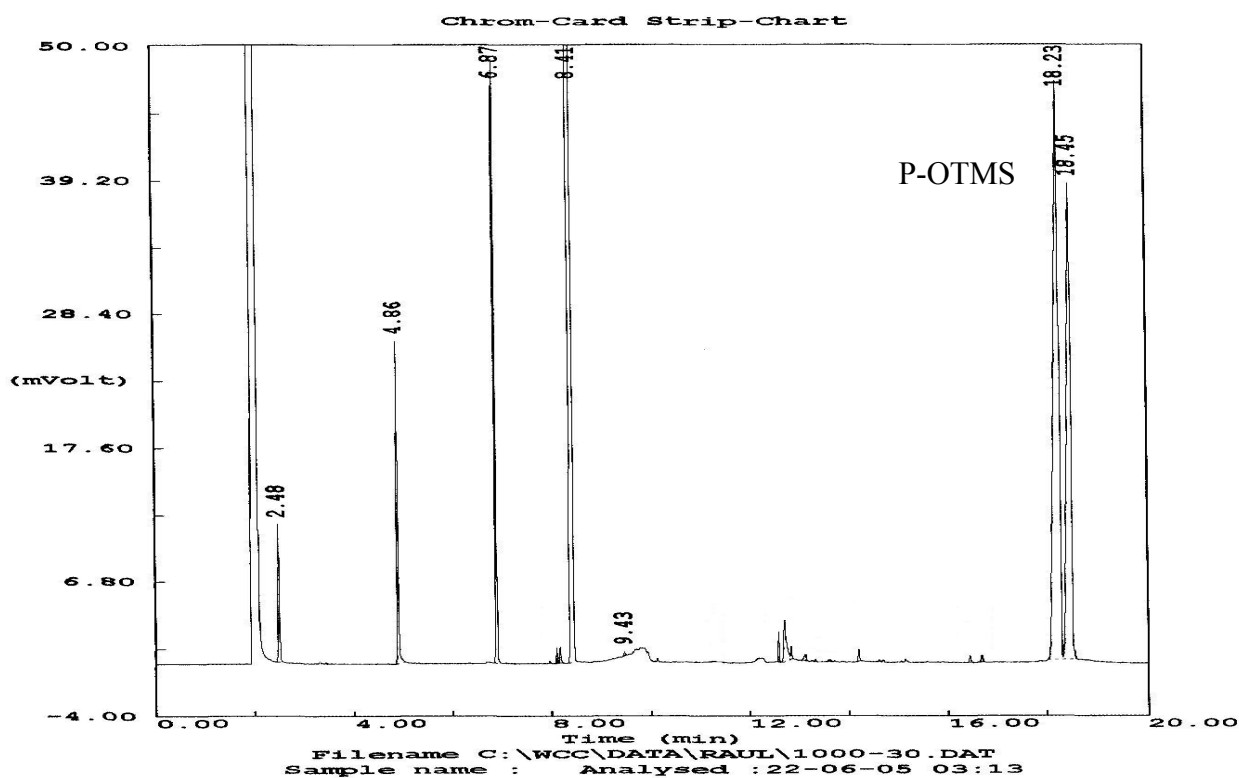
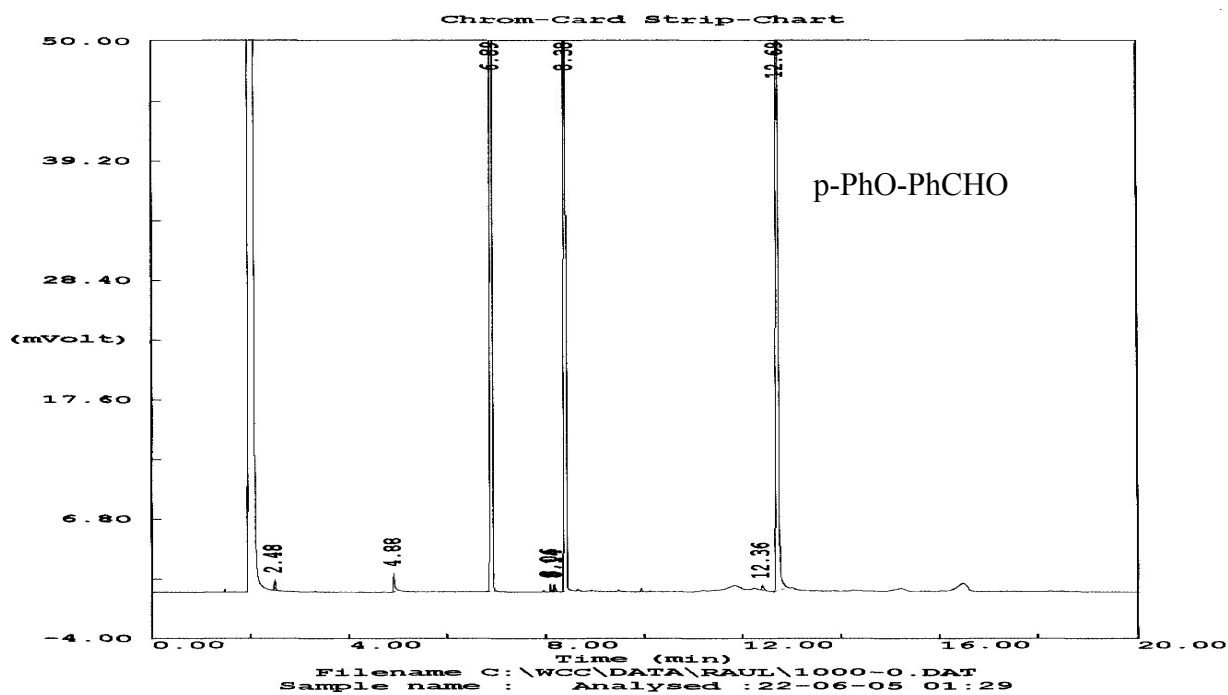
2-((trimetilsililoxi)(4-metoxifenil)metil)ciclehexanona. ($M^+ = 306$)

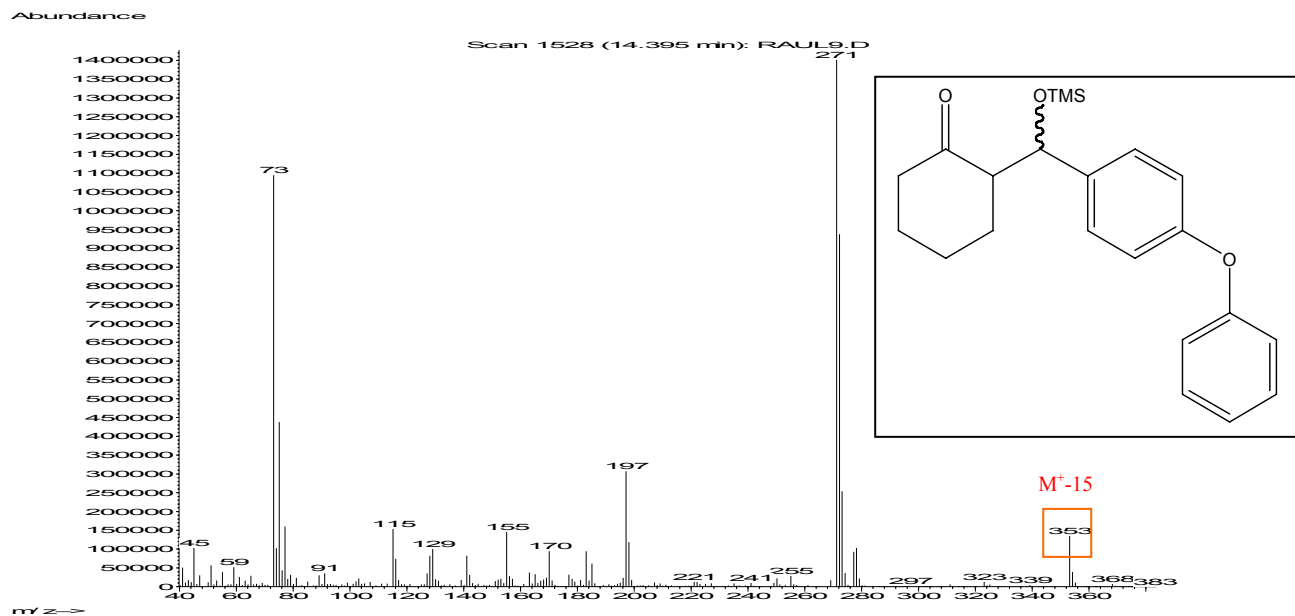
Abundance



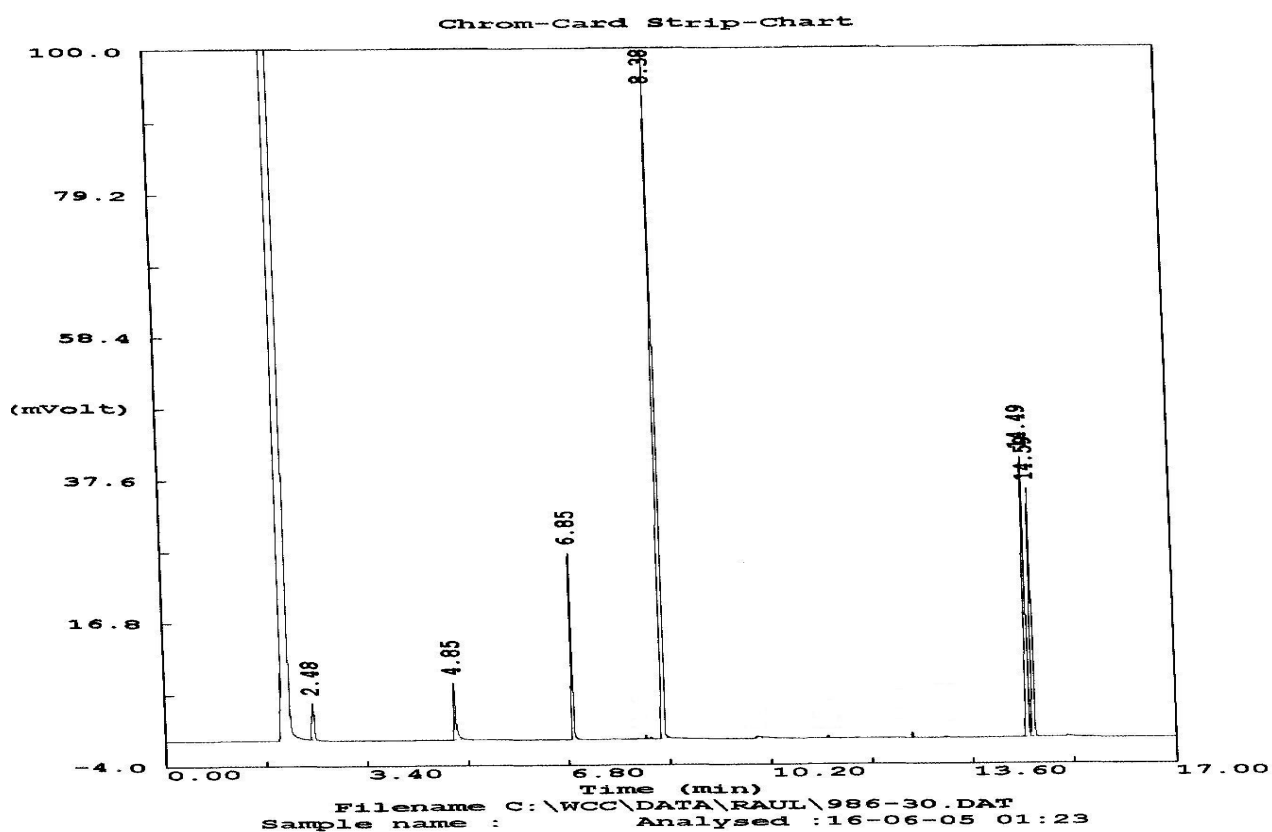
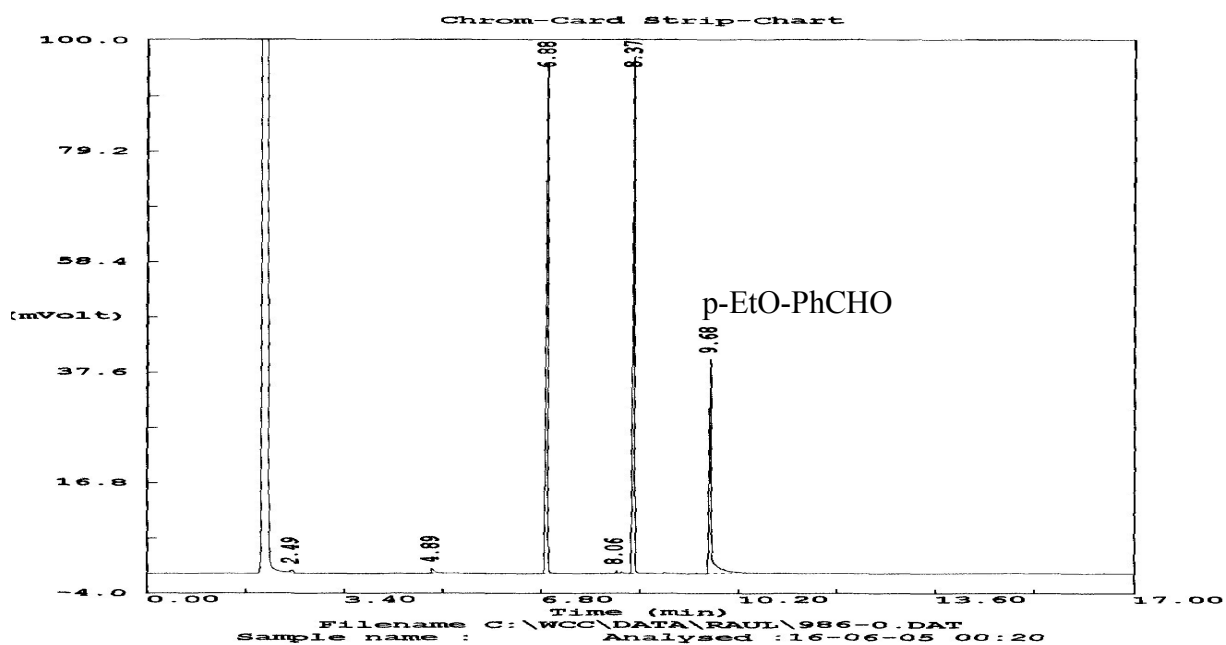
m/z-->

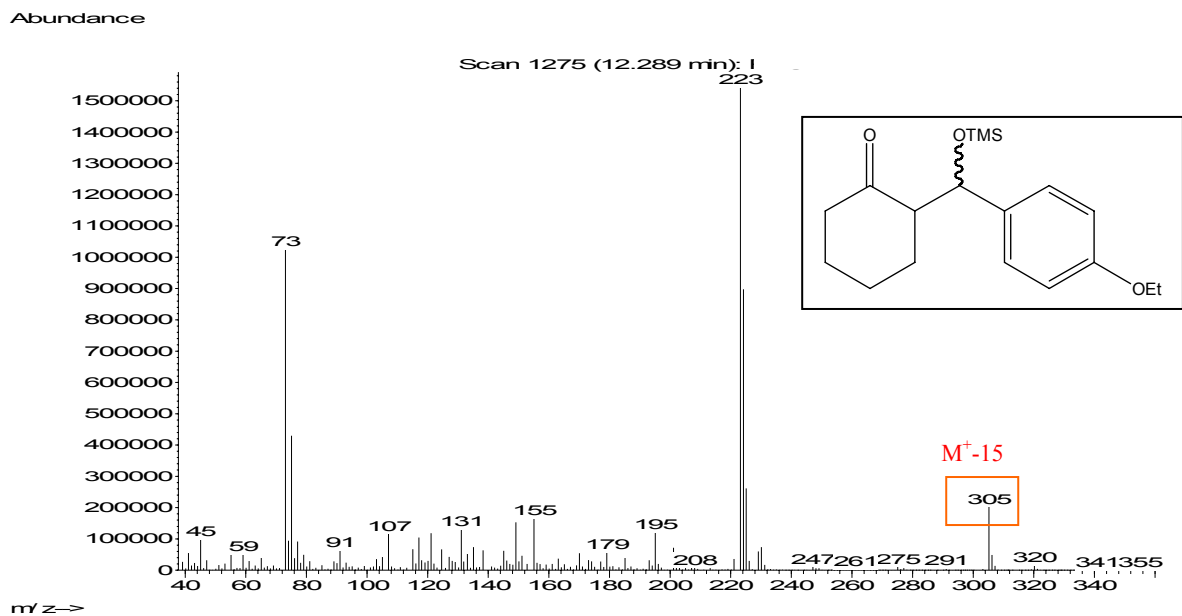
6.14- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el para-fenoxibenzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.



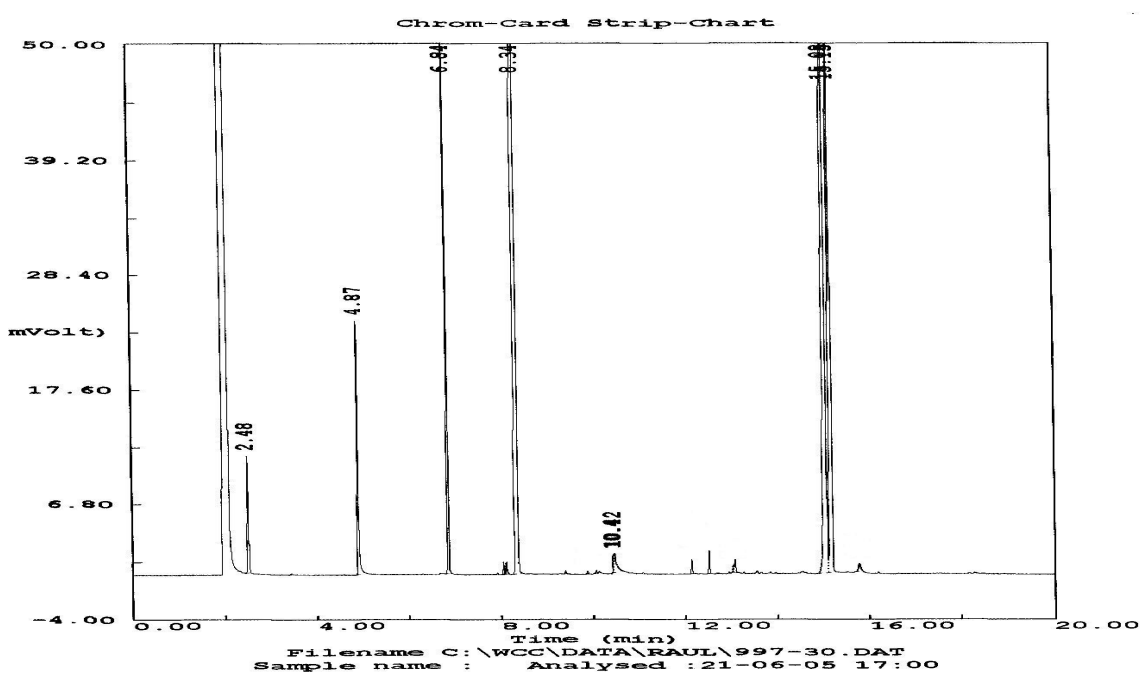
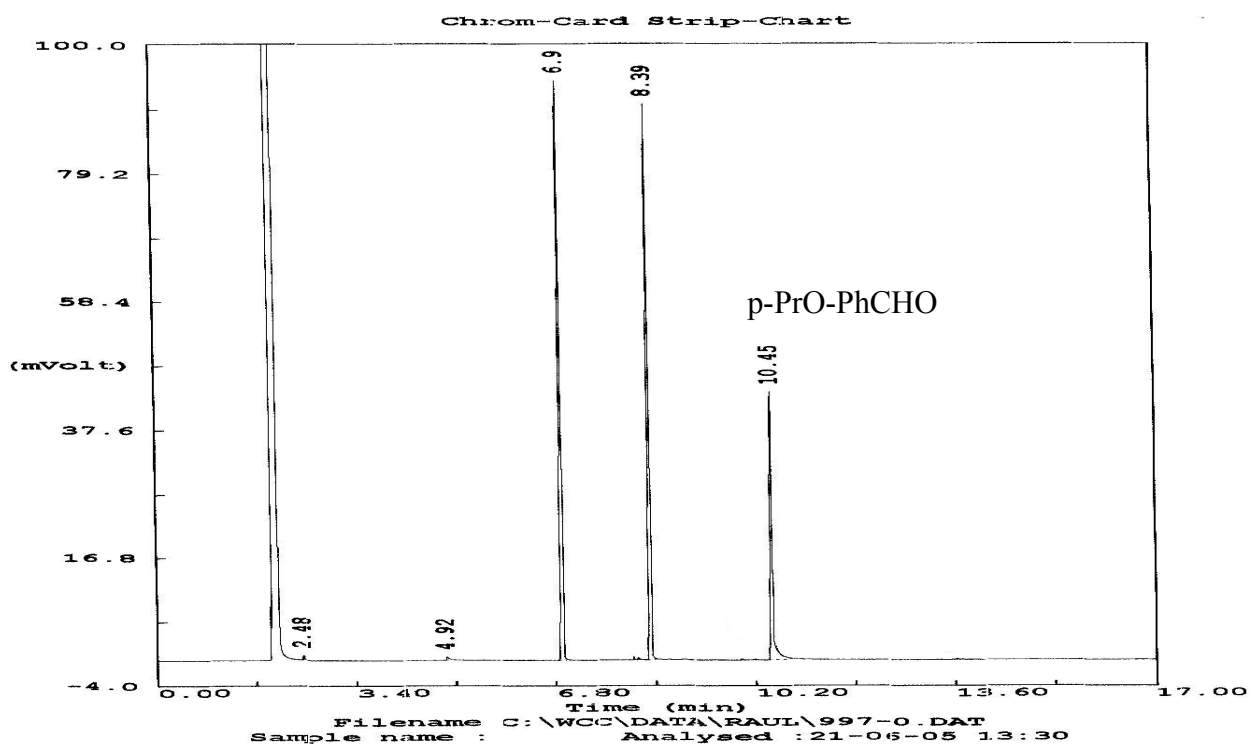
2-((trimetilsililoxi)(4-fenoxifenil)metil)ciclehexanona. ($M^+=368$)

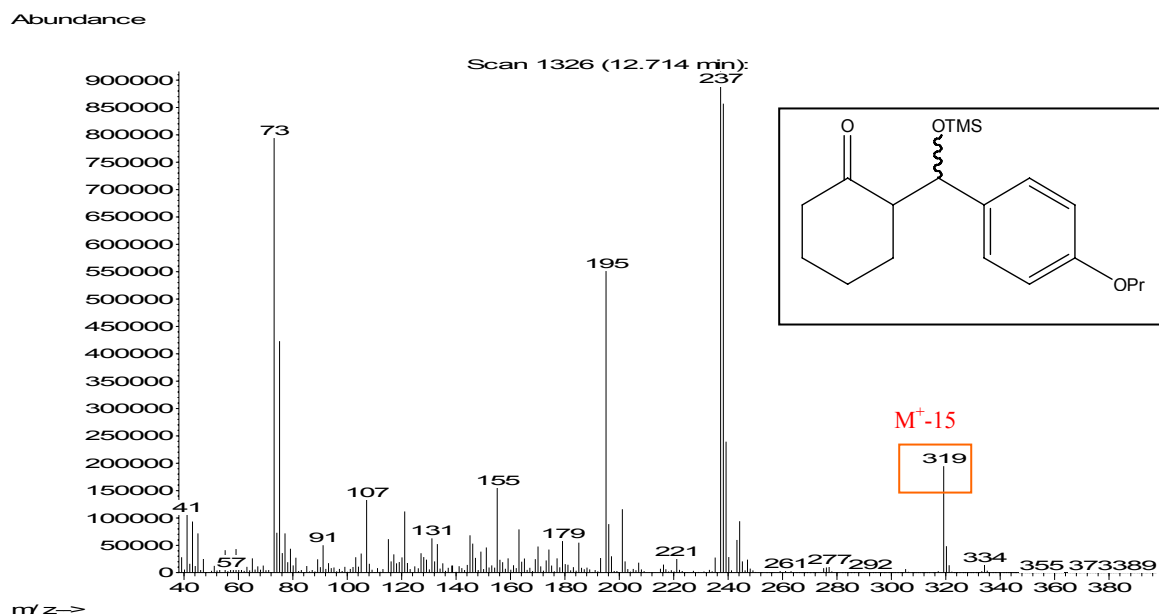
6.15- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el para-etoxibenzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.



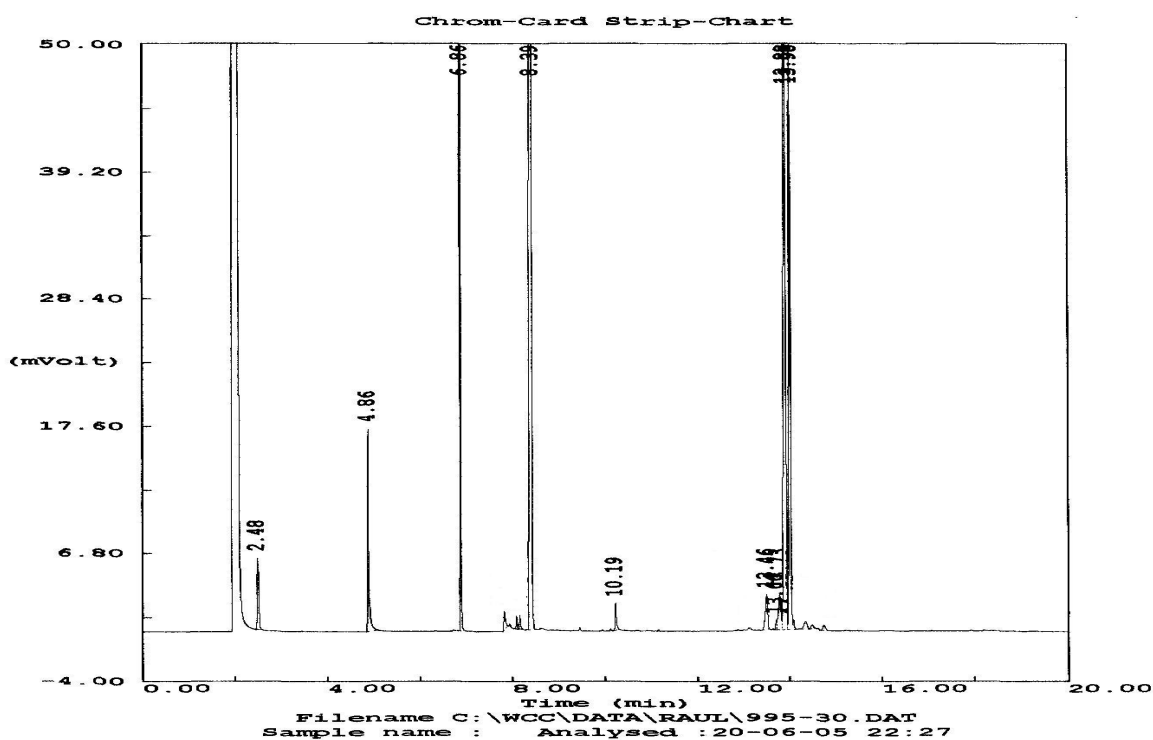
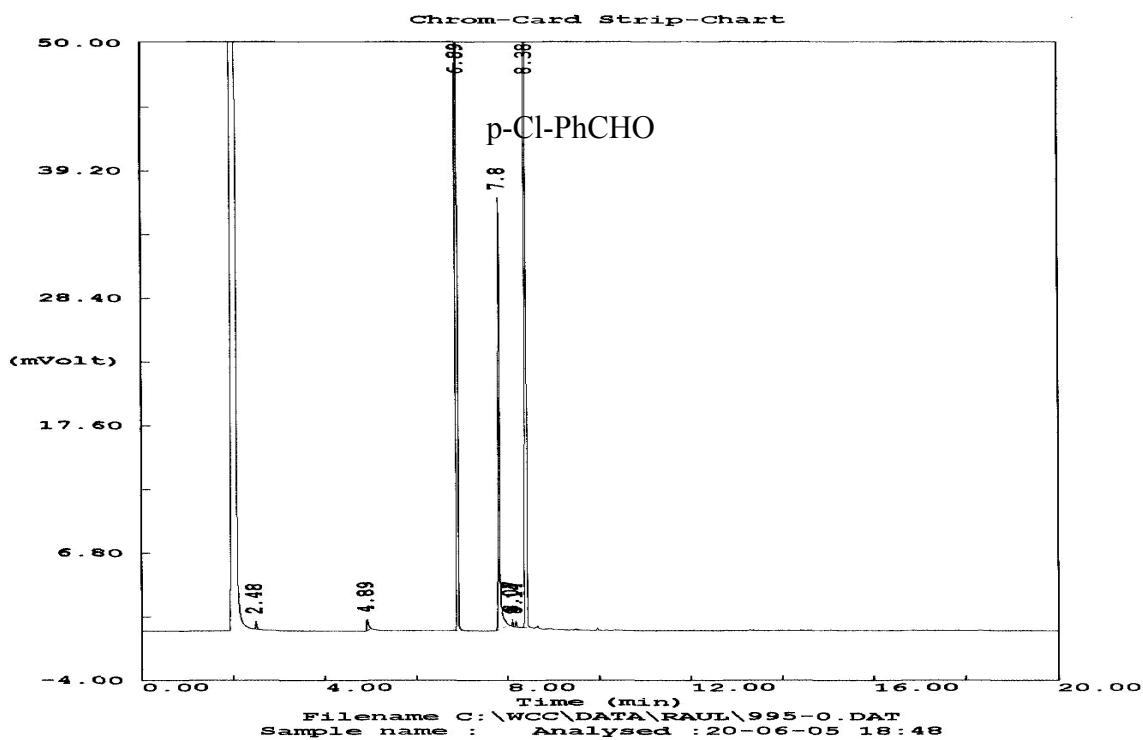
2-(((trimetilsililoxi)(4-etoxifenil)metil)ciclehexanona. ($M^+=320$)

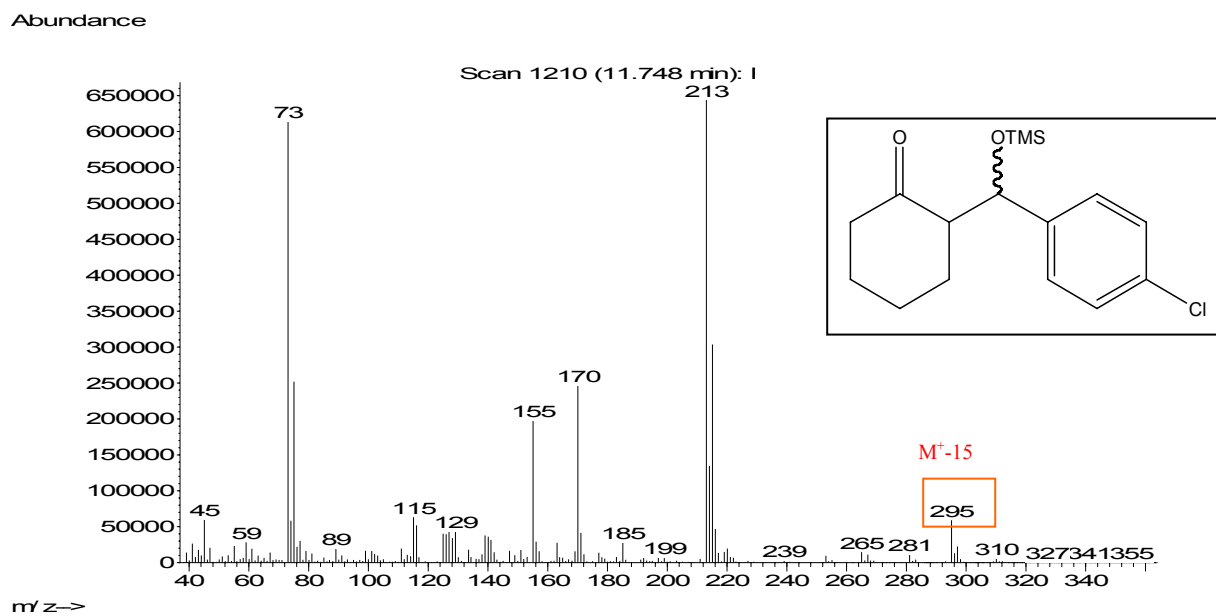
6.16- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el para-propoxibenzalhid i el ciclohexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.



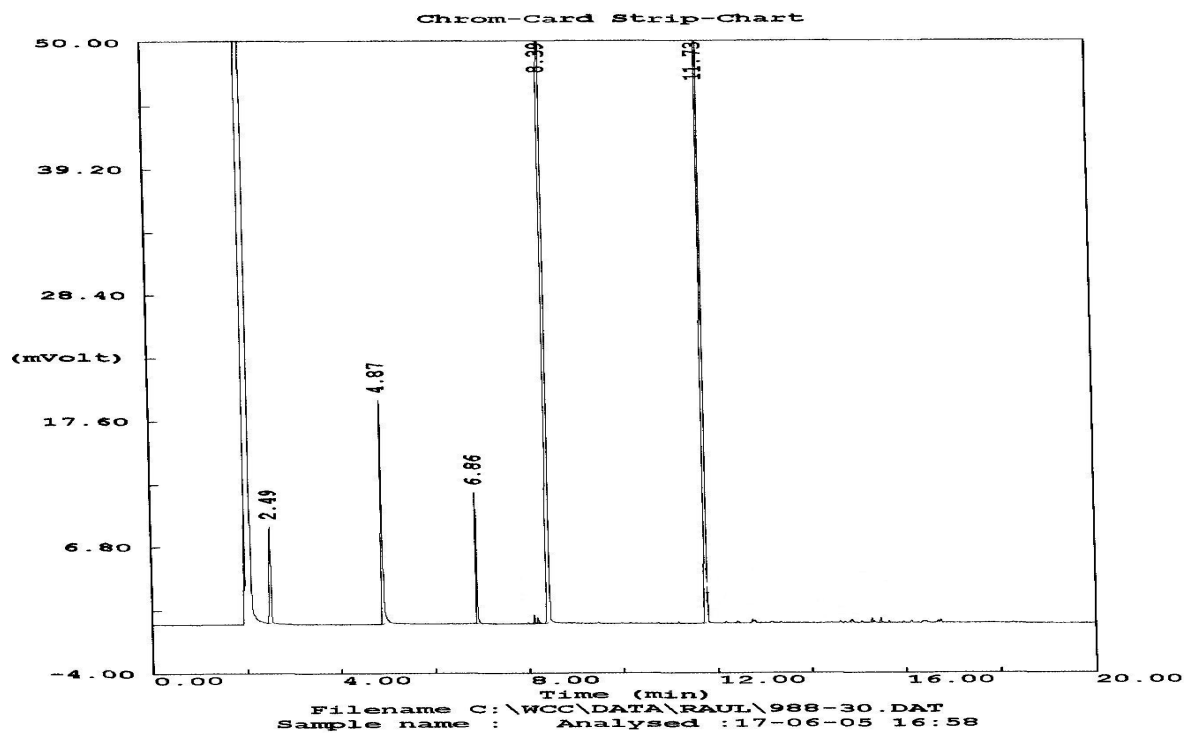
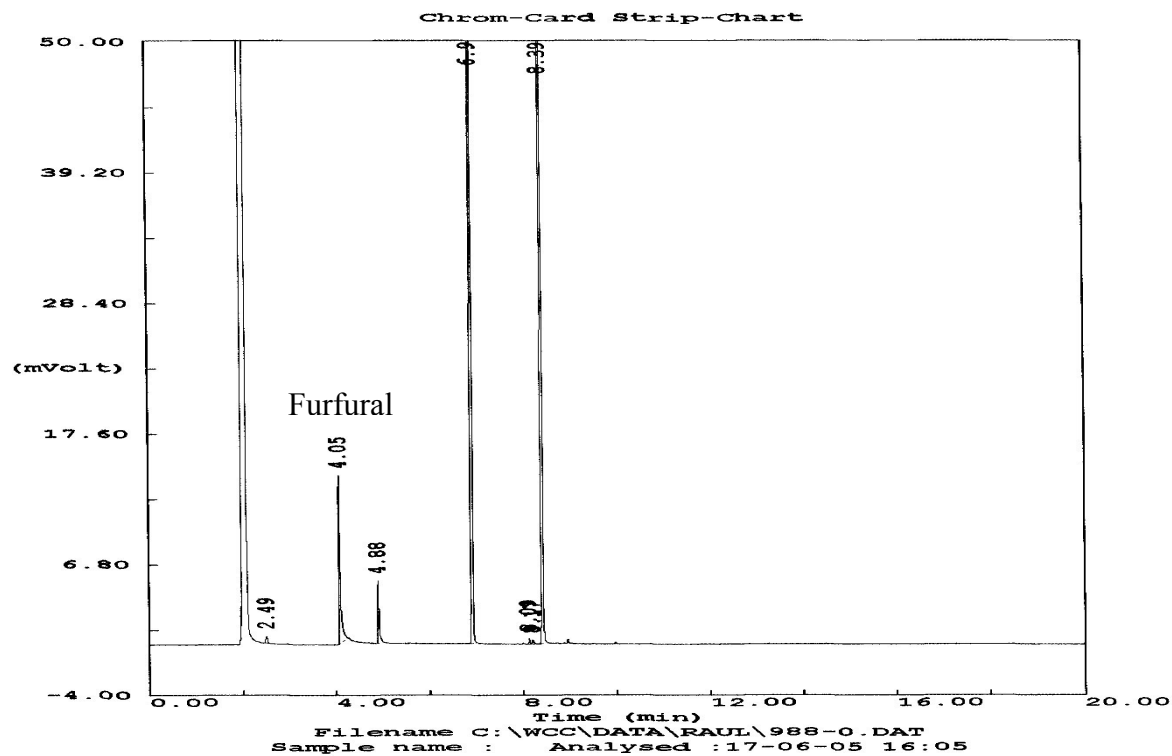
2-((trimetilsililoxi)(4-propoxifenil)metil)ciclehexanona. ($M^+=334$)

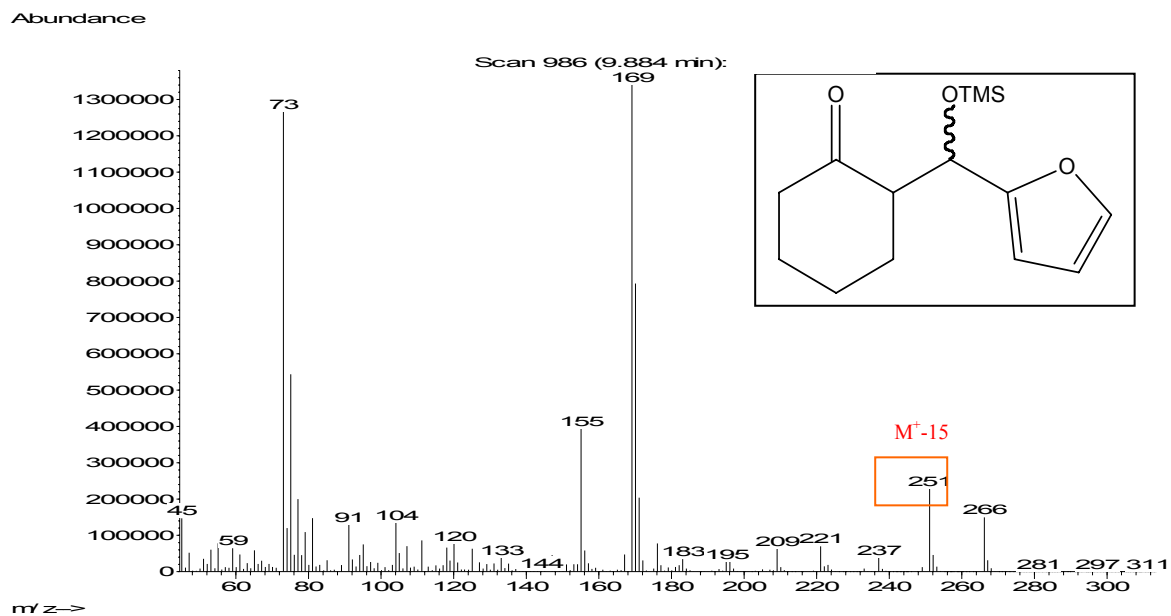
6.17- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el para-clorobenzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.



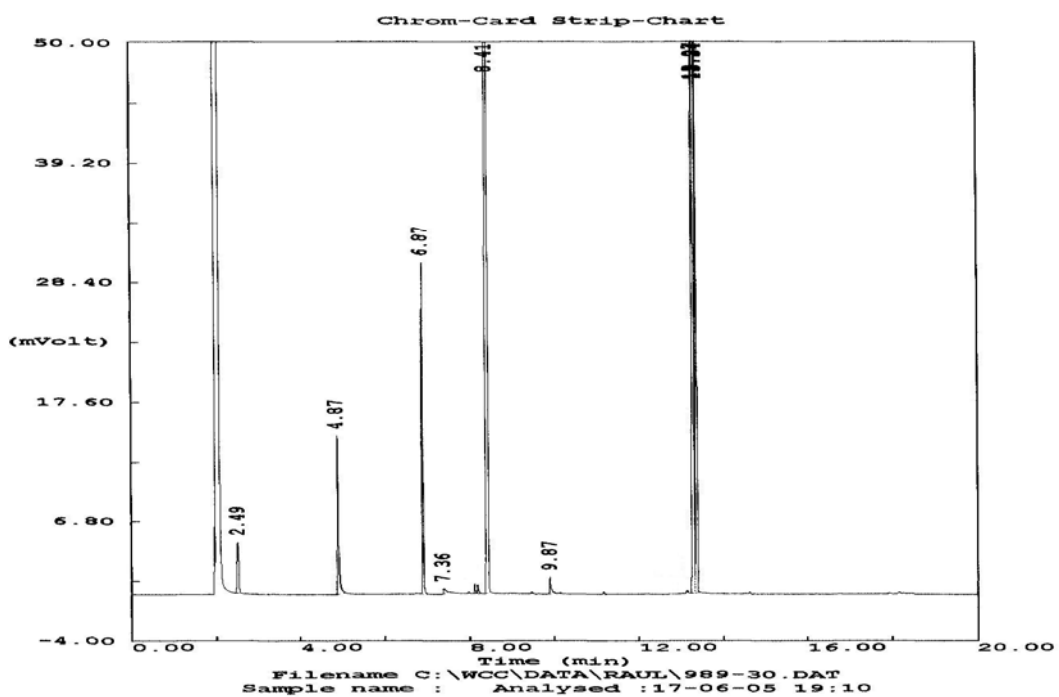
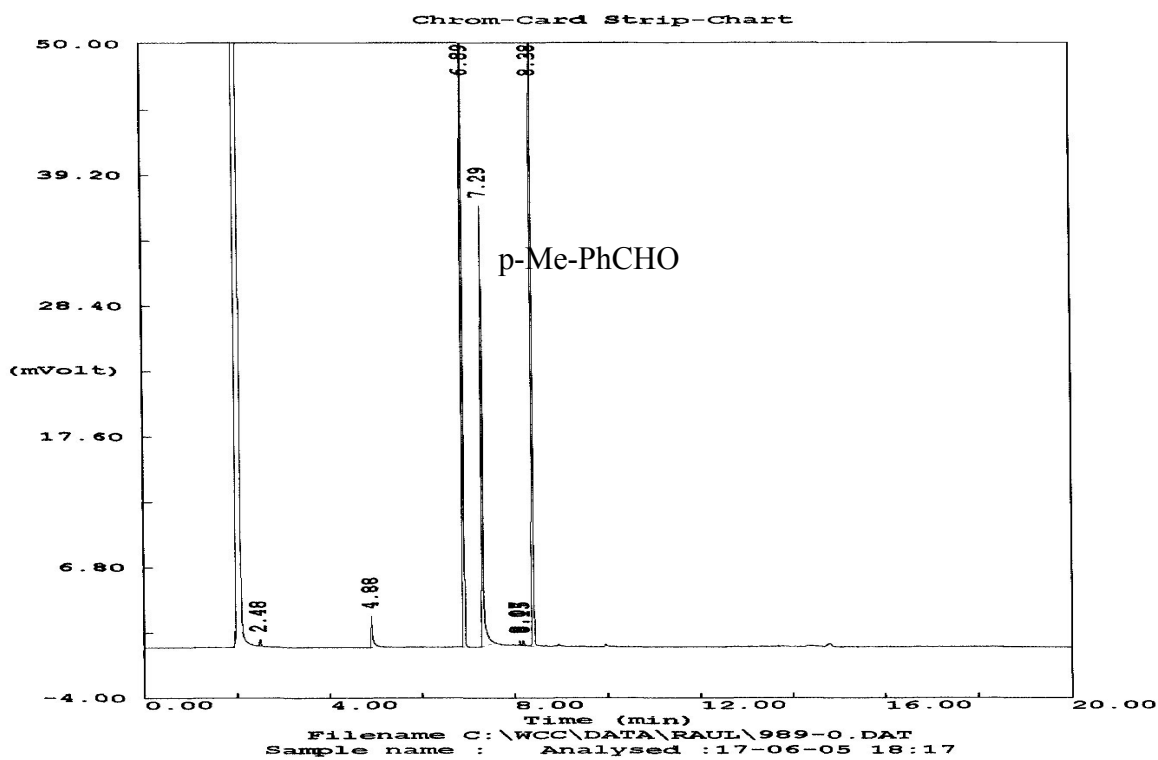
2-(((trimetilsililoxi)(4-clorofenil)metil)ciclehexanona. ($M^+=310$)

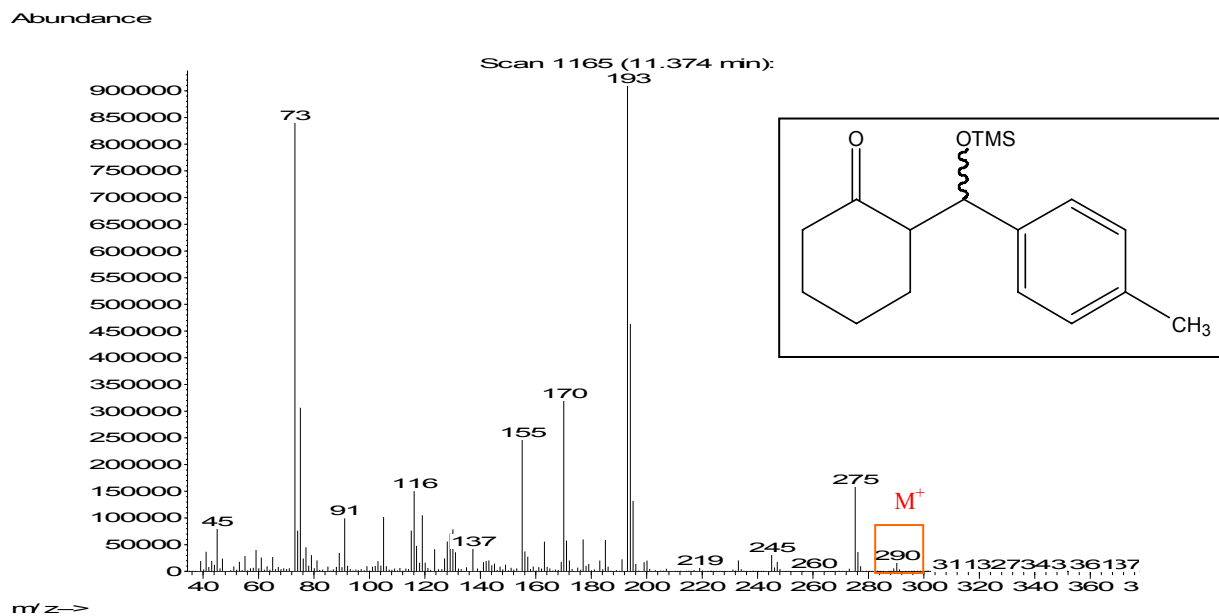
6.18- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el furfuraldehid i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.



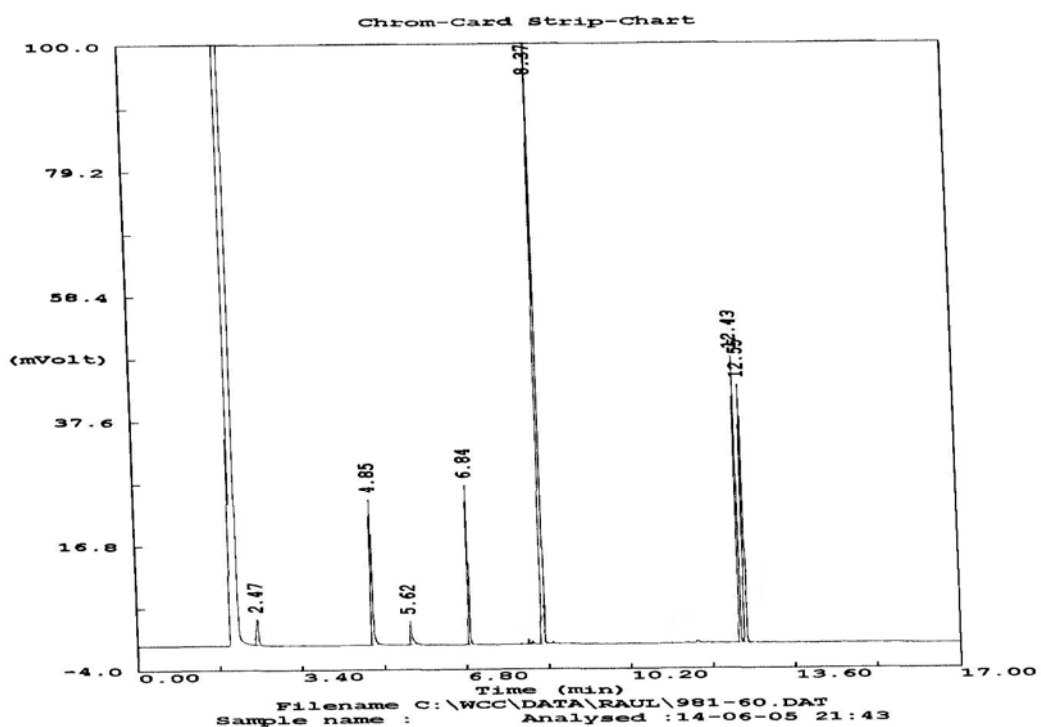
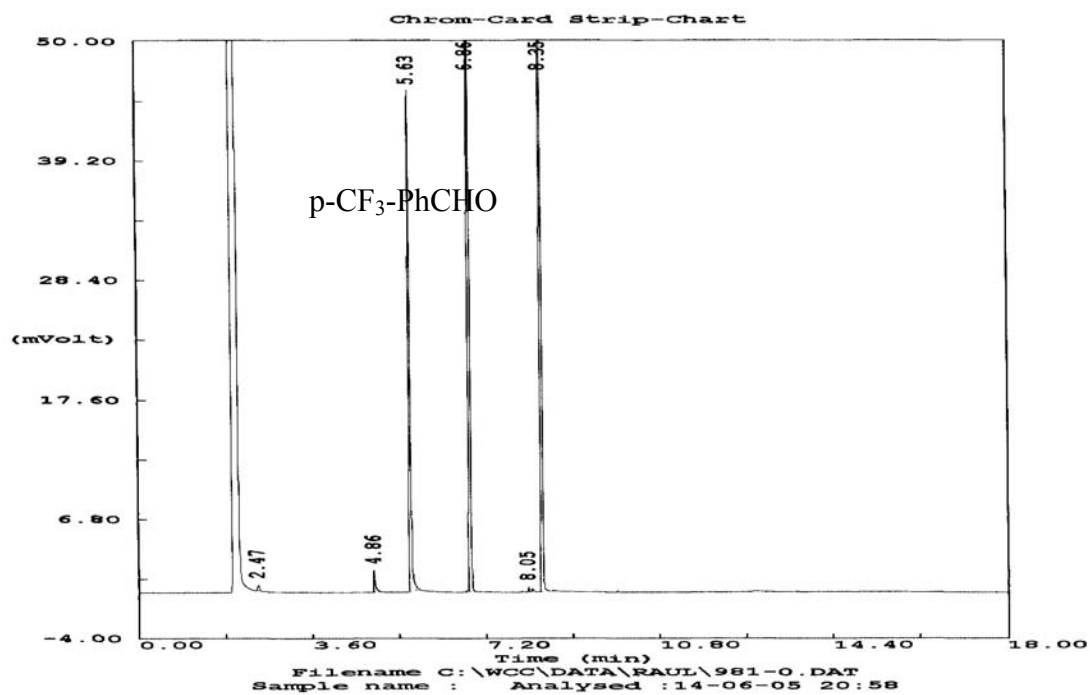
2-((trimetilsililoxi)(furanil)metil)ciclehexanona. ($M^+ = 266$)

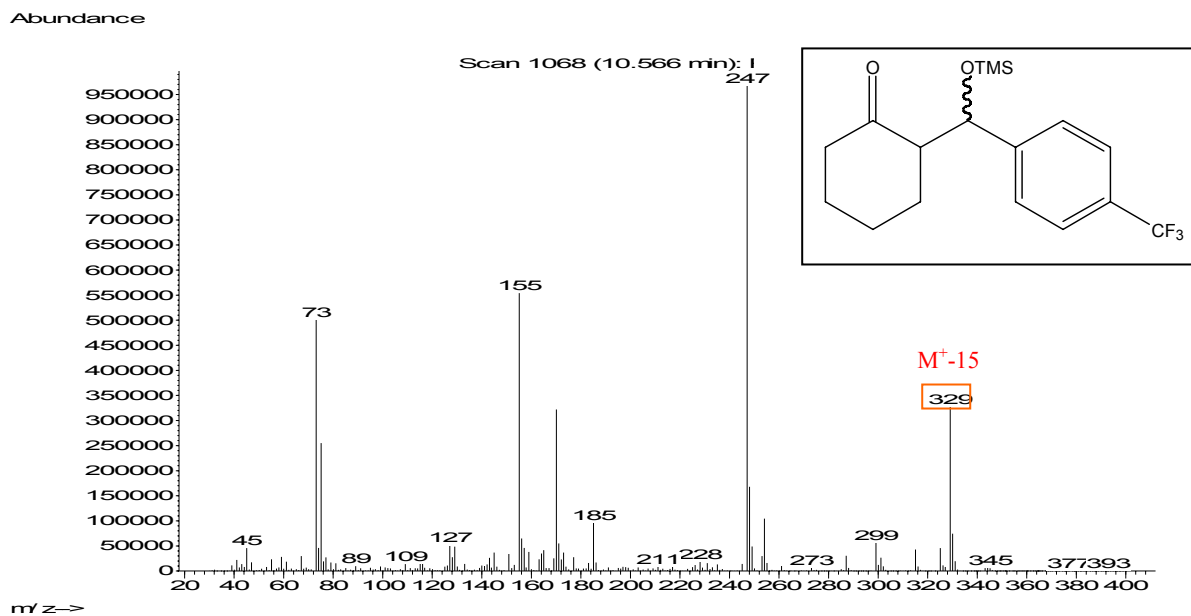
6.19- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el para-tolualdehid i el ciclohexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.



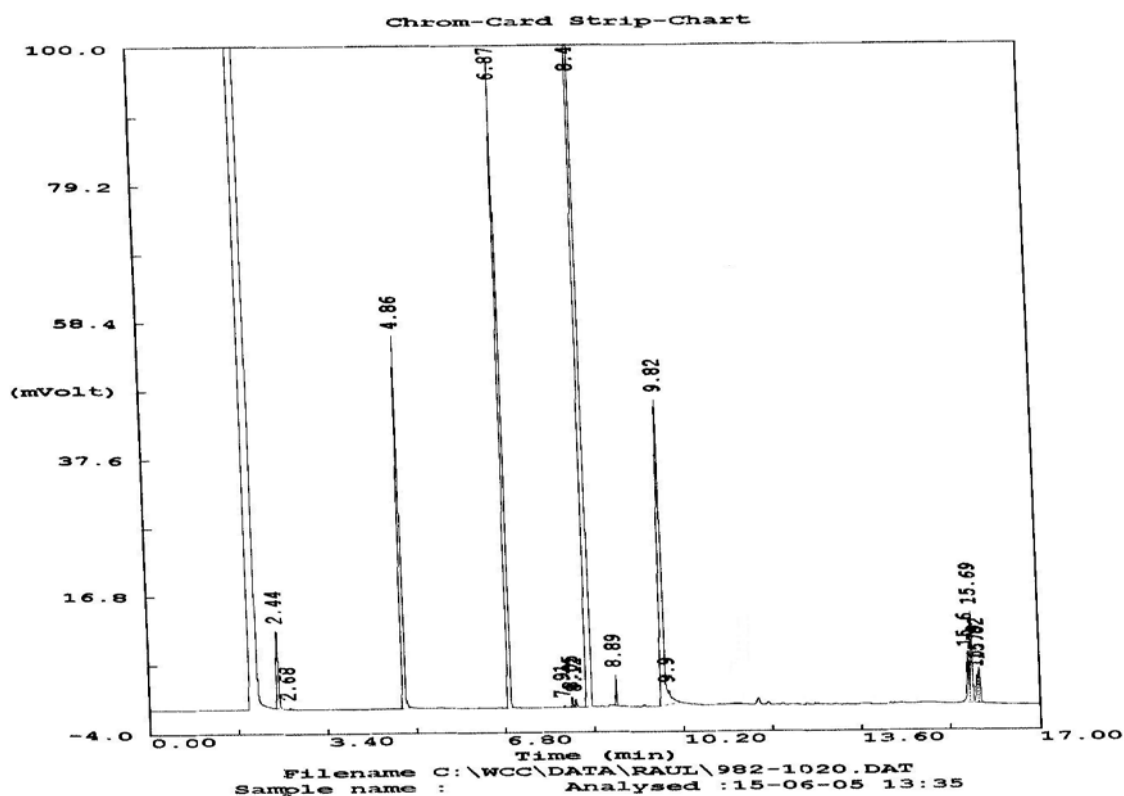
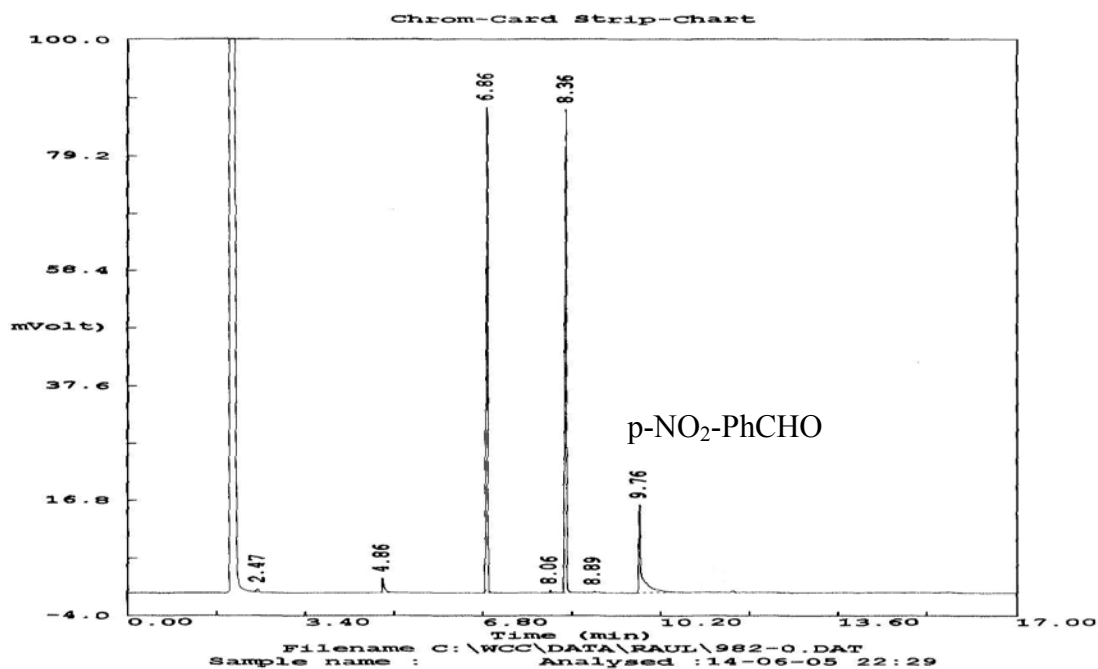
2-((trimetilsililoxi)(4-metilfenil)metil)ciclehexanona. ($M^+=290$)

6.20- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el para-trifluorometilbenzalhid i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.

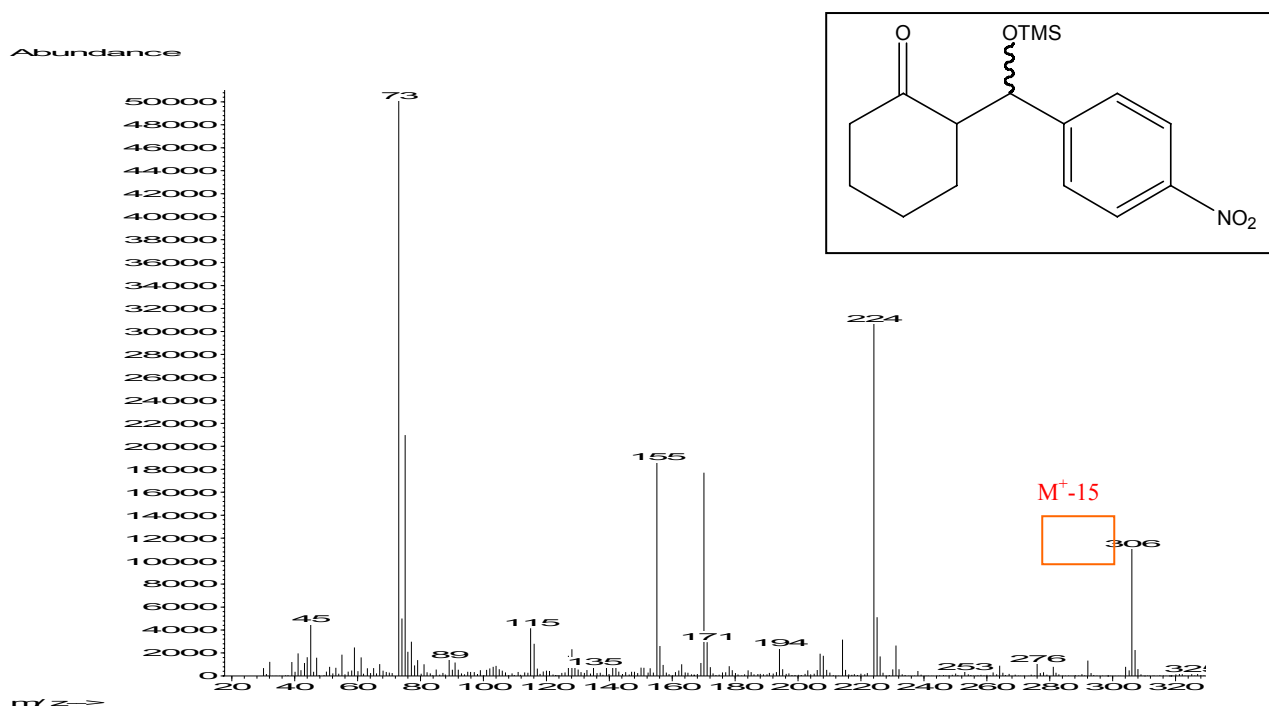


2-((trimetilsililoxi)(4-trifluorometilfenil)metil)ciclehexanona. ($M^+ = 344$)

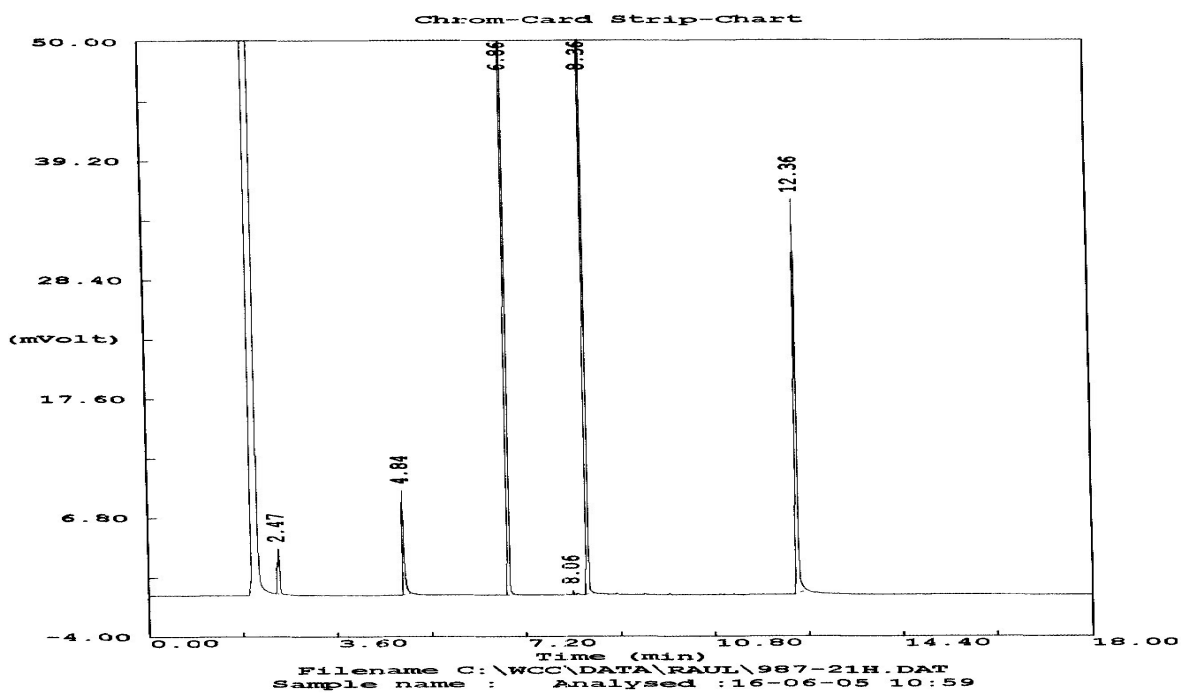
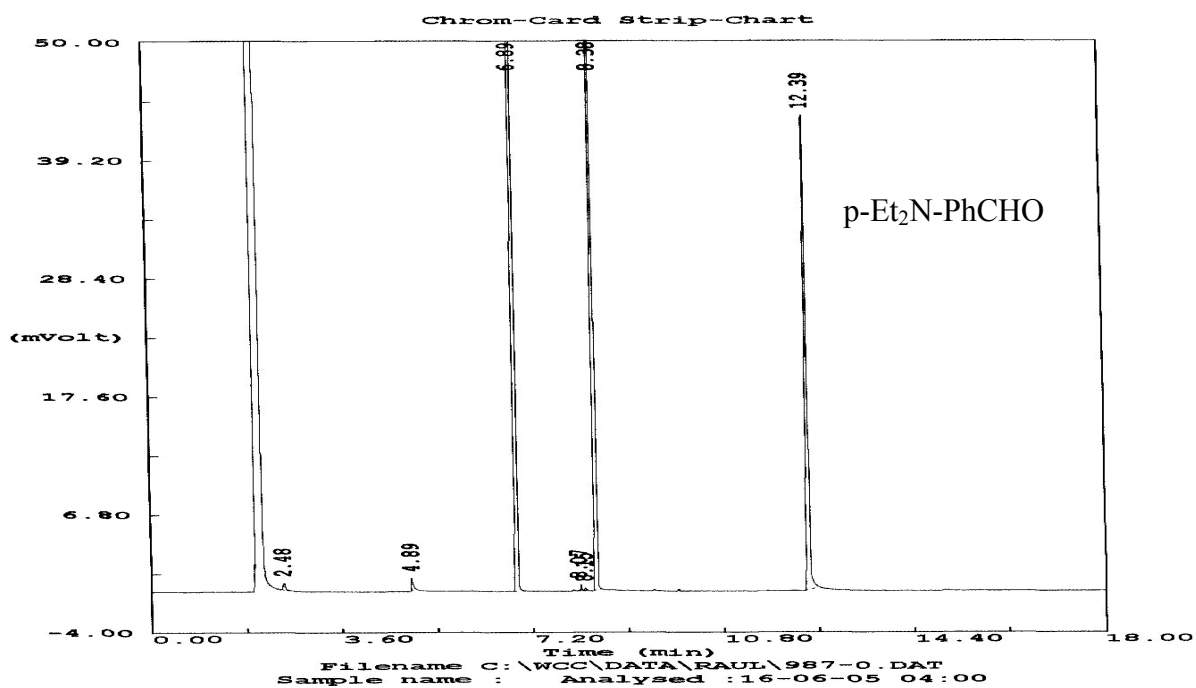
6.21- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el para-nitrobenzalhid i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.



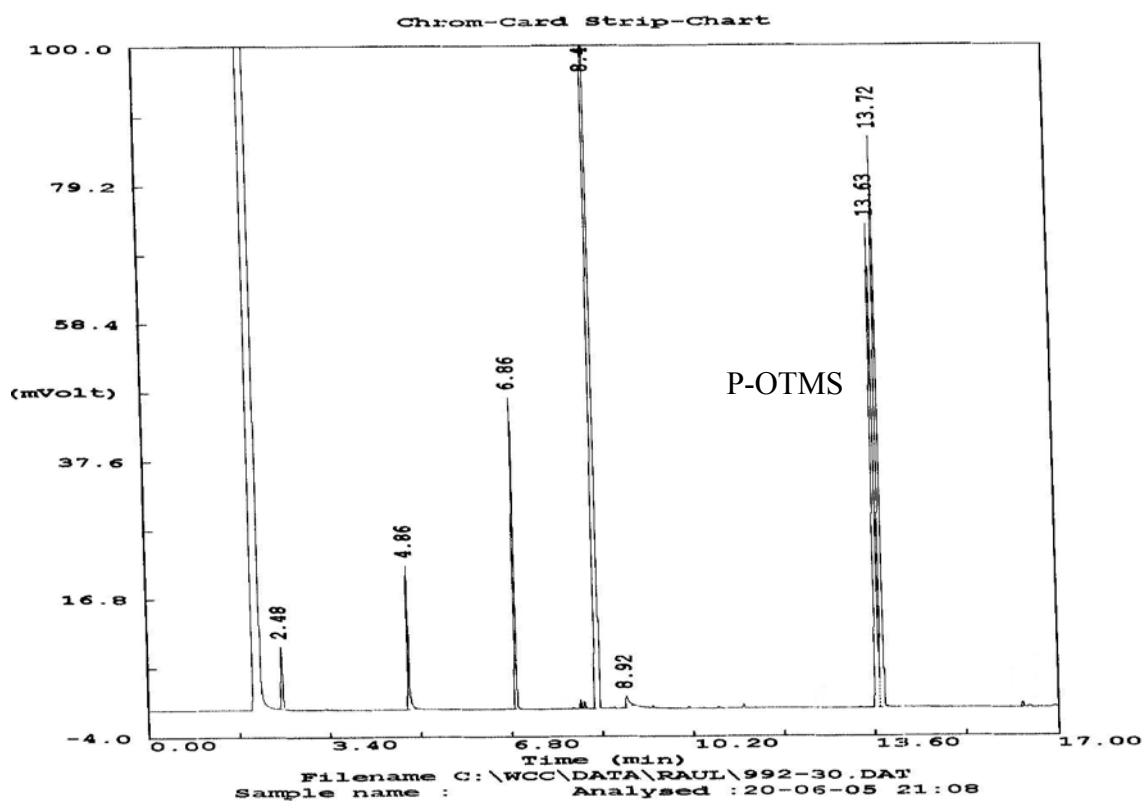
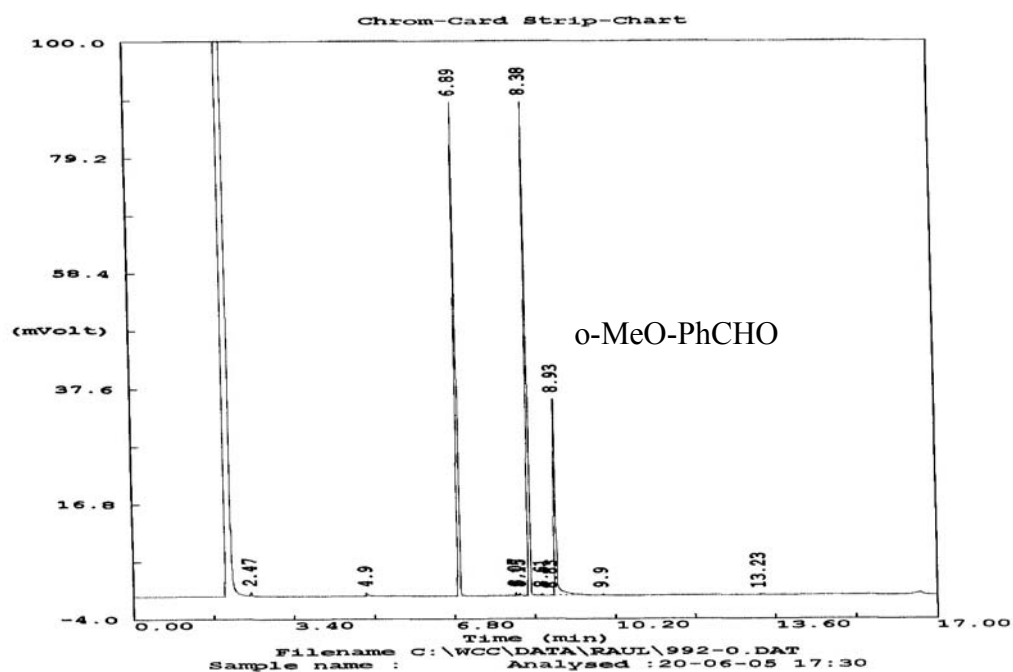
2-((trimetilsililoxi)(4-nitrofenil)metil)ciclehexanona. ($M^+ = 321$)



6.22- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el para-dietilaminobenzalhid i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.

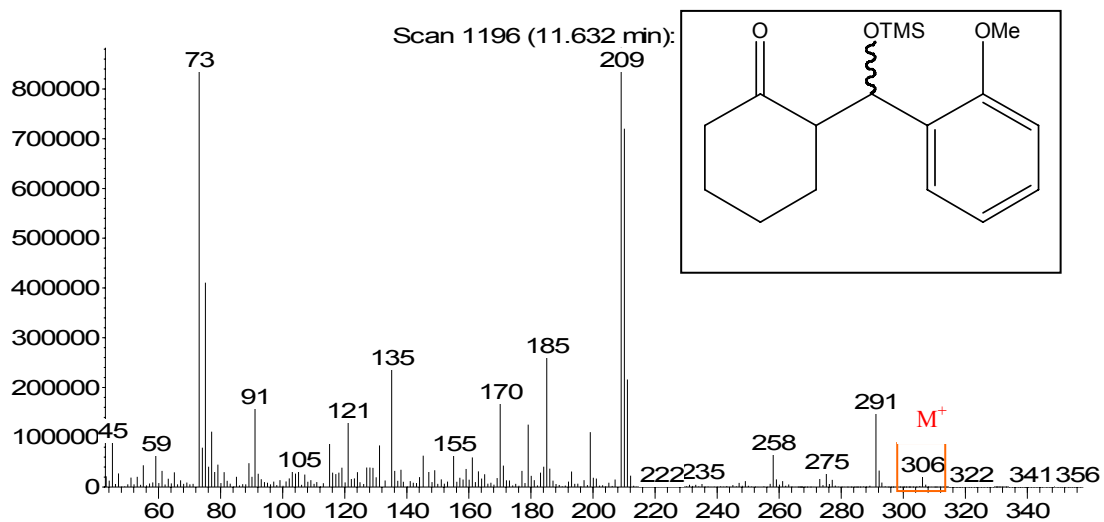


6.23- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el orto-metoxibenzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.

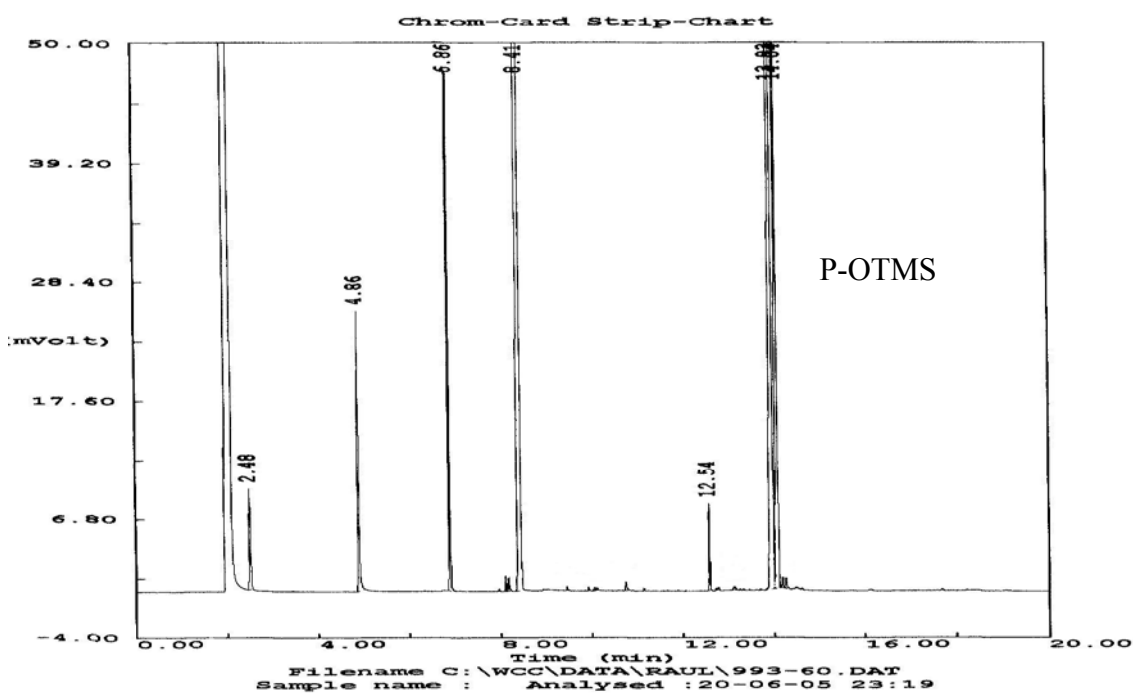
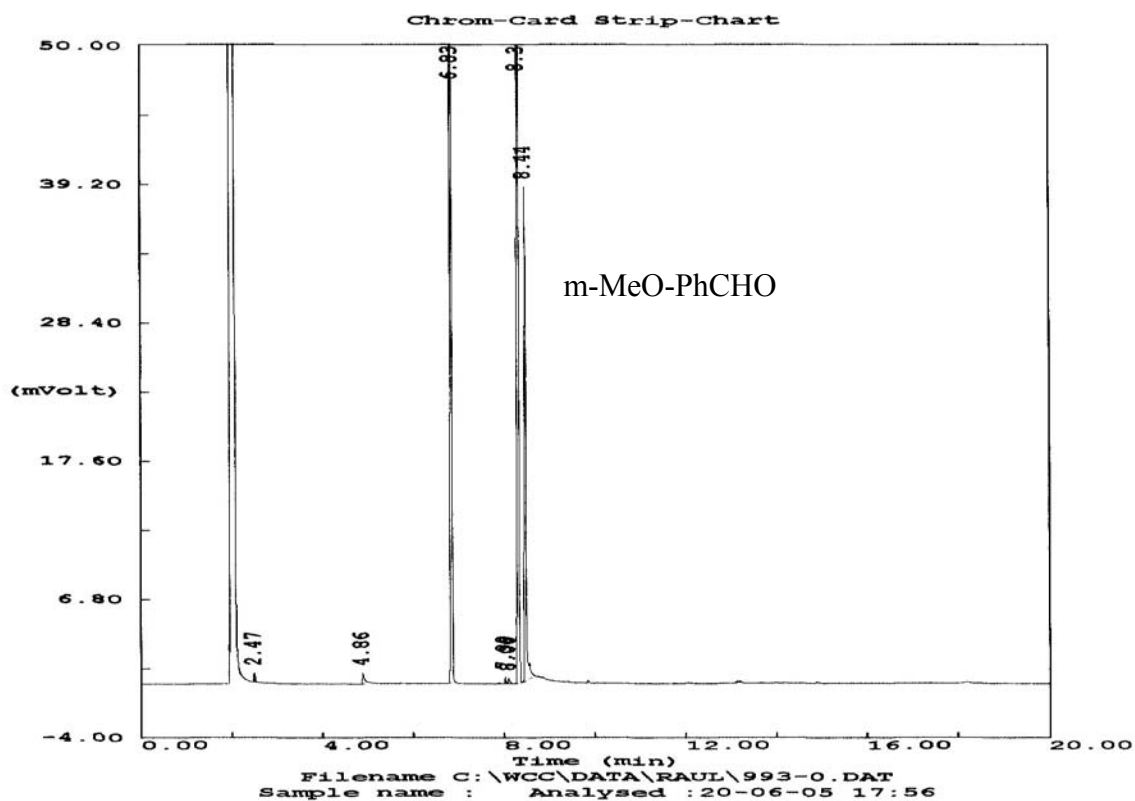


2-((trimetilsililoxi)(2-metoxifenil)metil)ciclehexanona. ($M^+=306$)

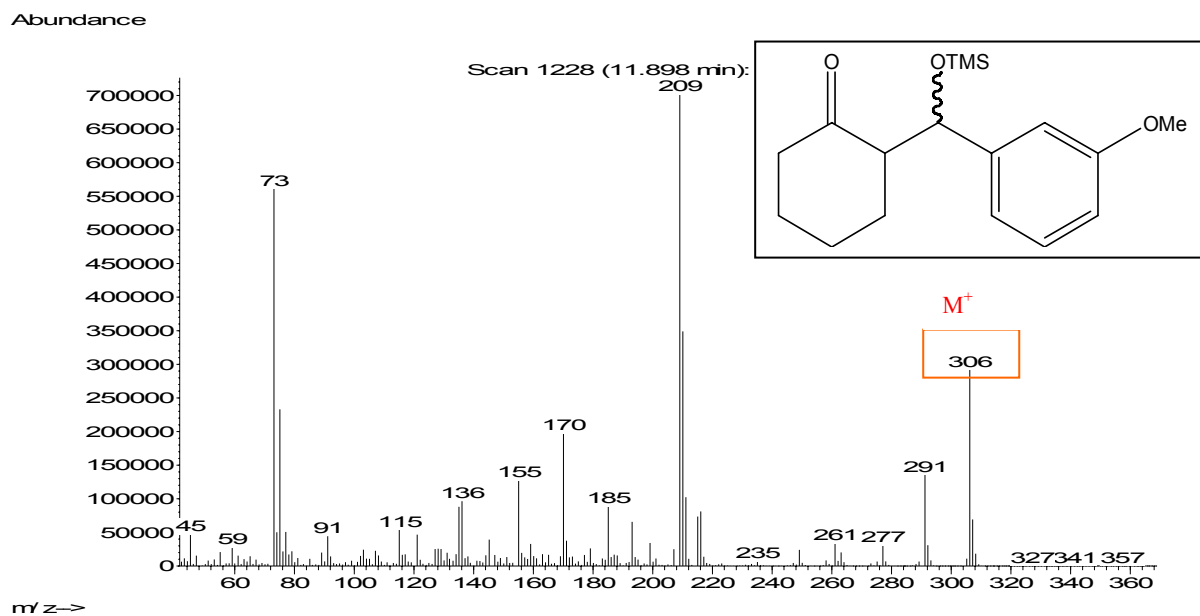
Abundance

 $m/z \rightarrow$

6.24- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el meta-metoxibenzaldehid i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient, i espectres de MS dels productes.

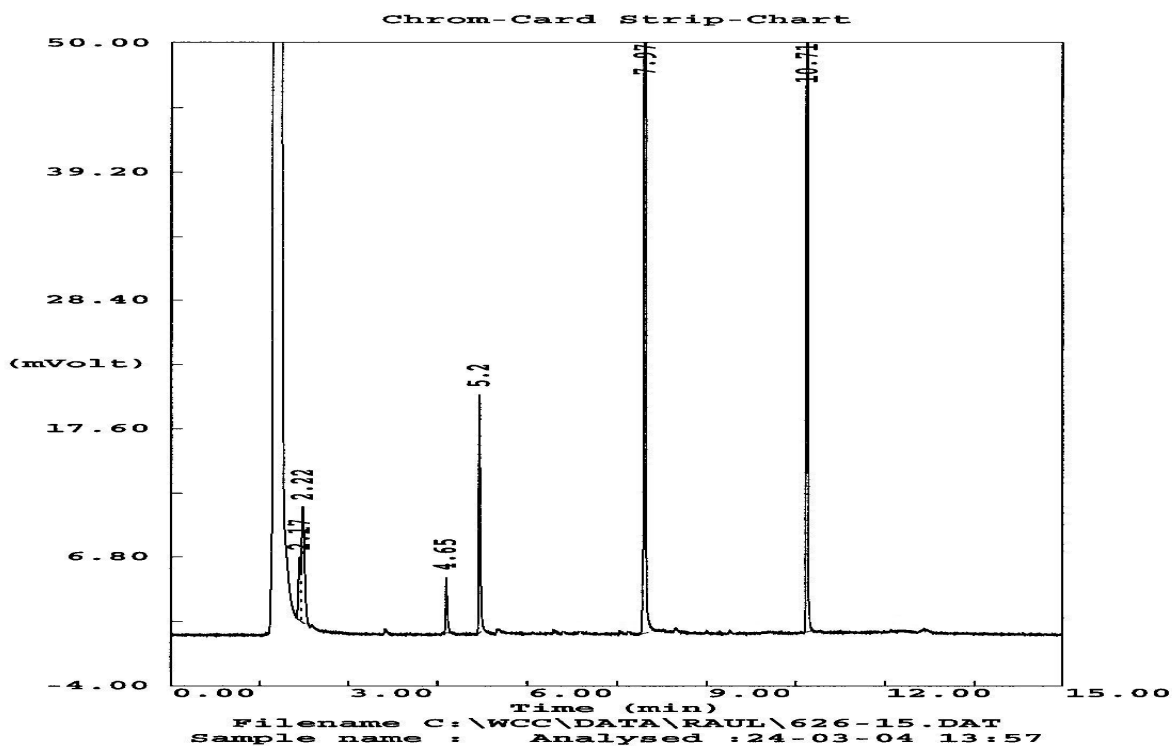
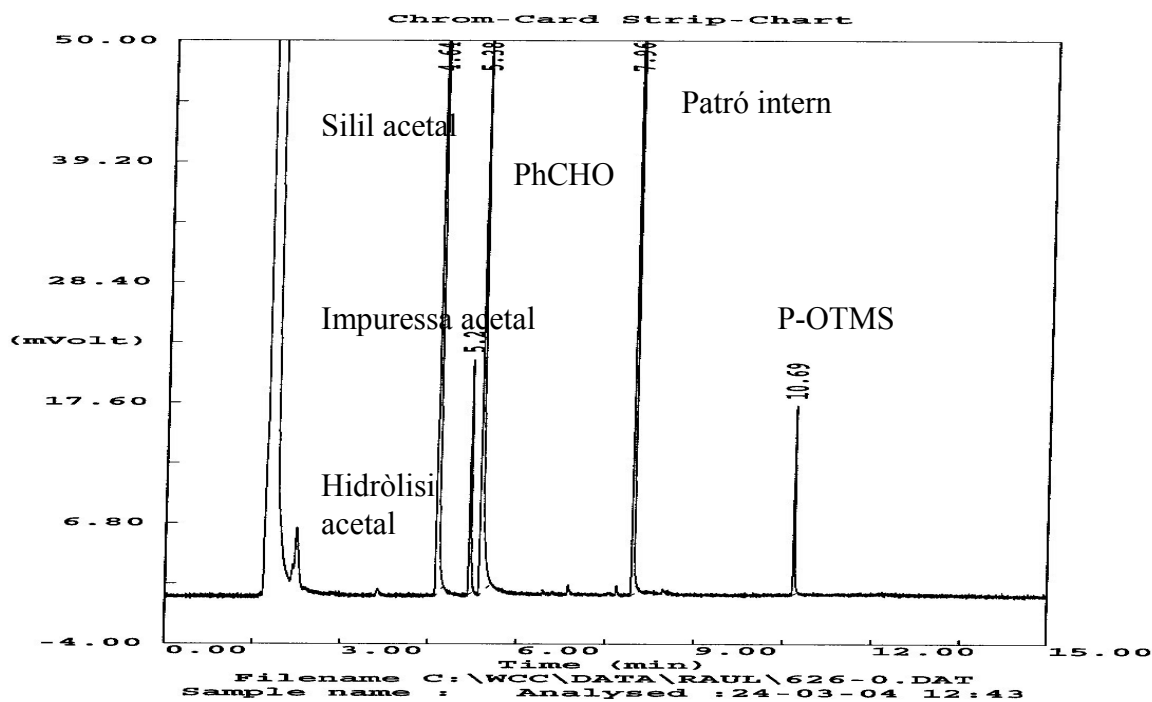


2-((trimetilsililoxi)(3-metoxifenil)metil)ciclehexanona. ($M^+=306$)

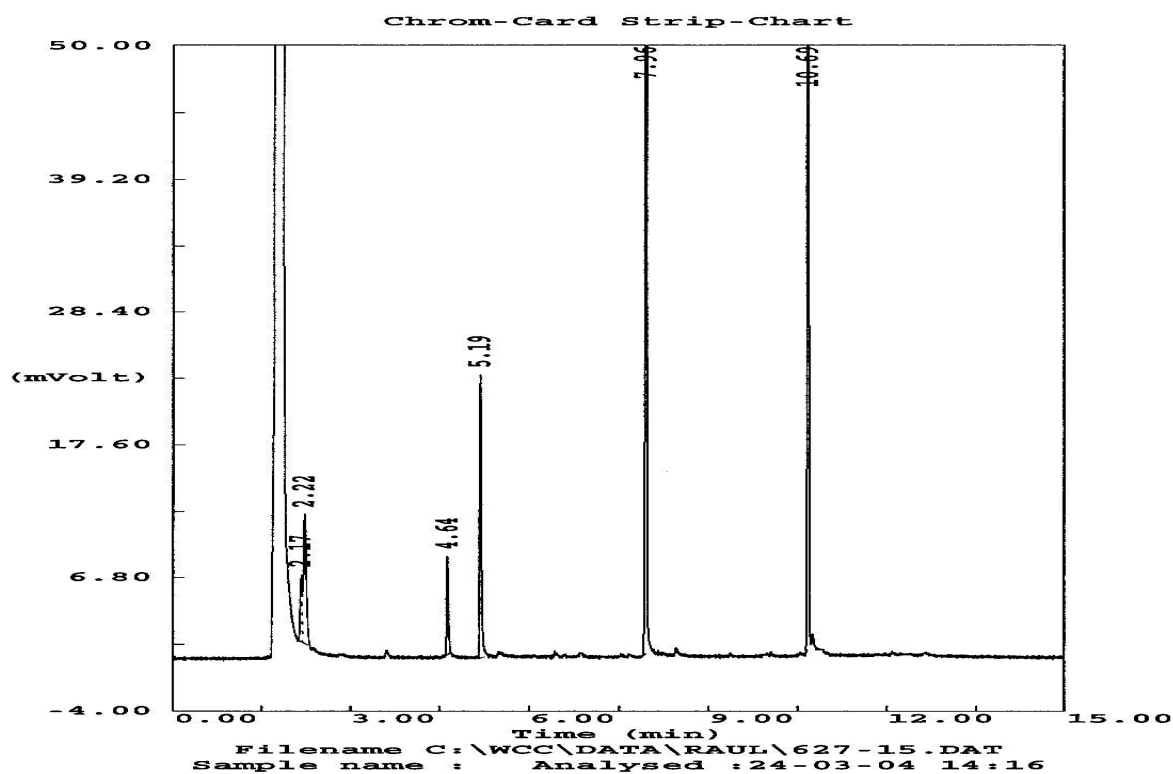
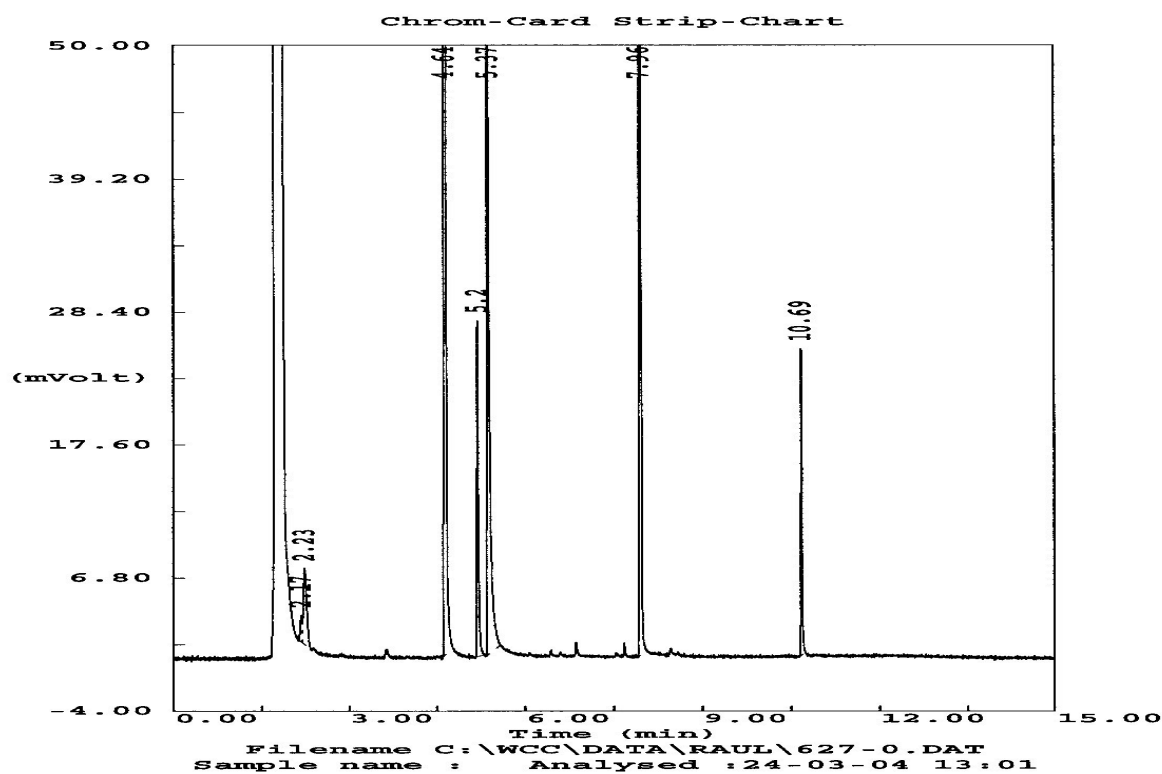


6.25- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililoxiacetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Al-MCM-41 a temperatura ambient.

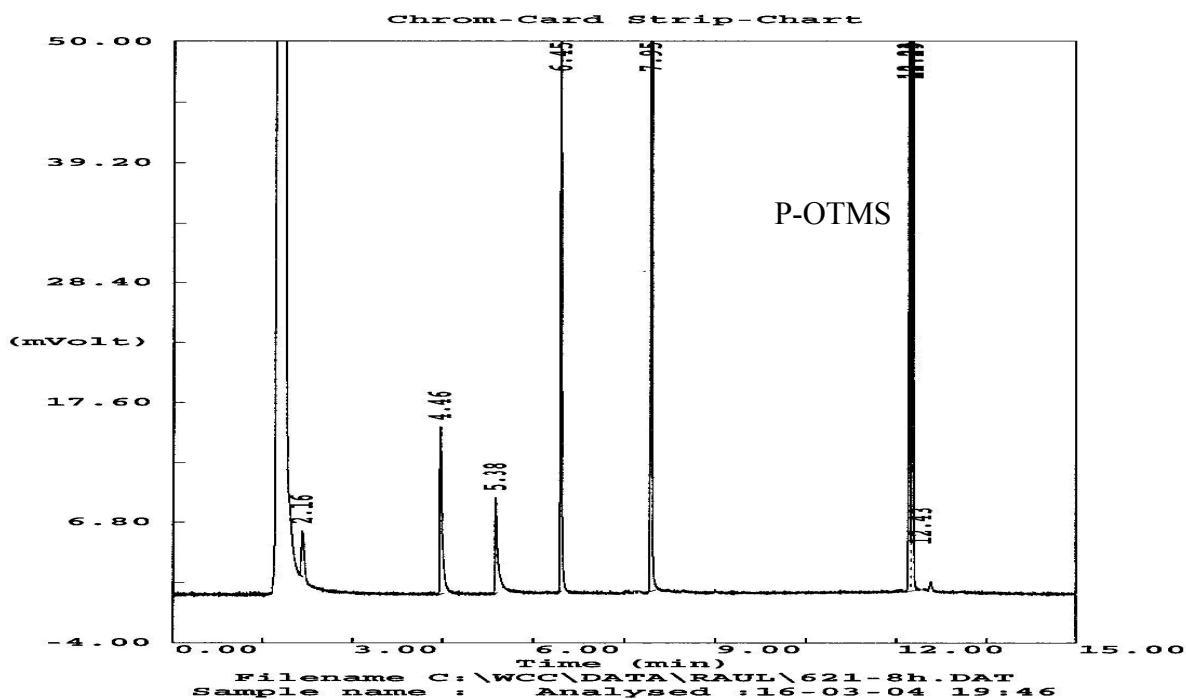
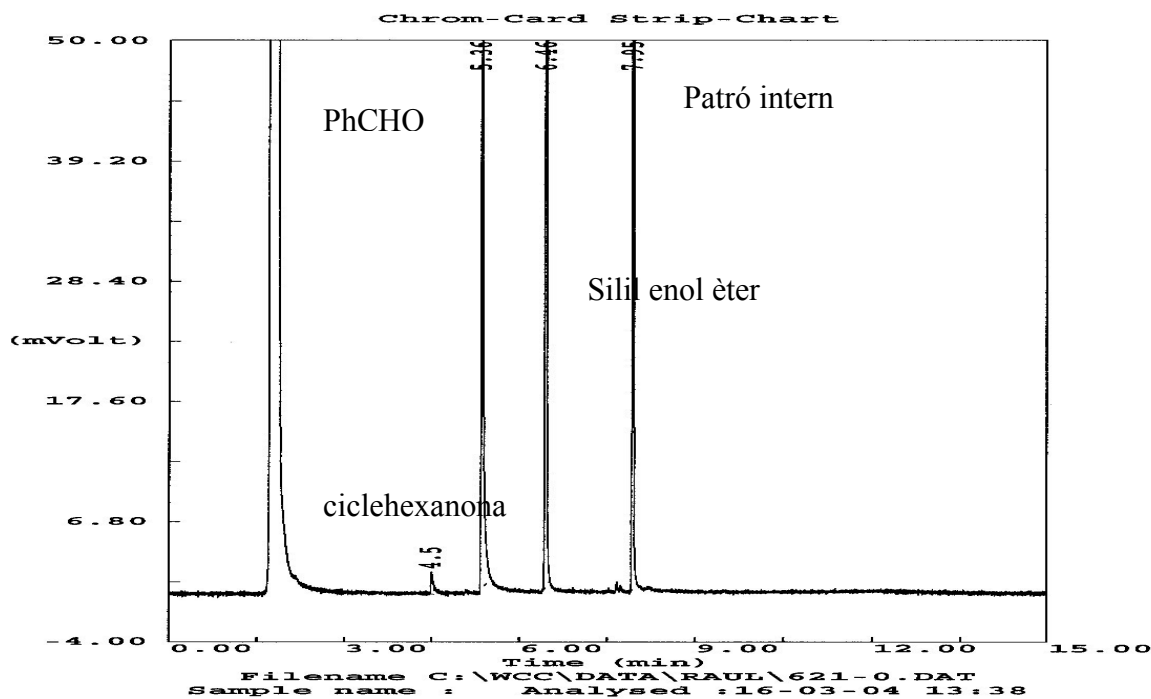
Relació Si/Al=25



Relació Si/Al=50

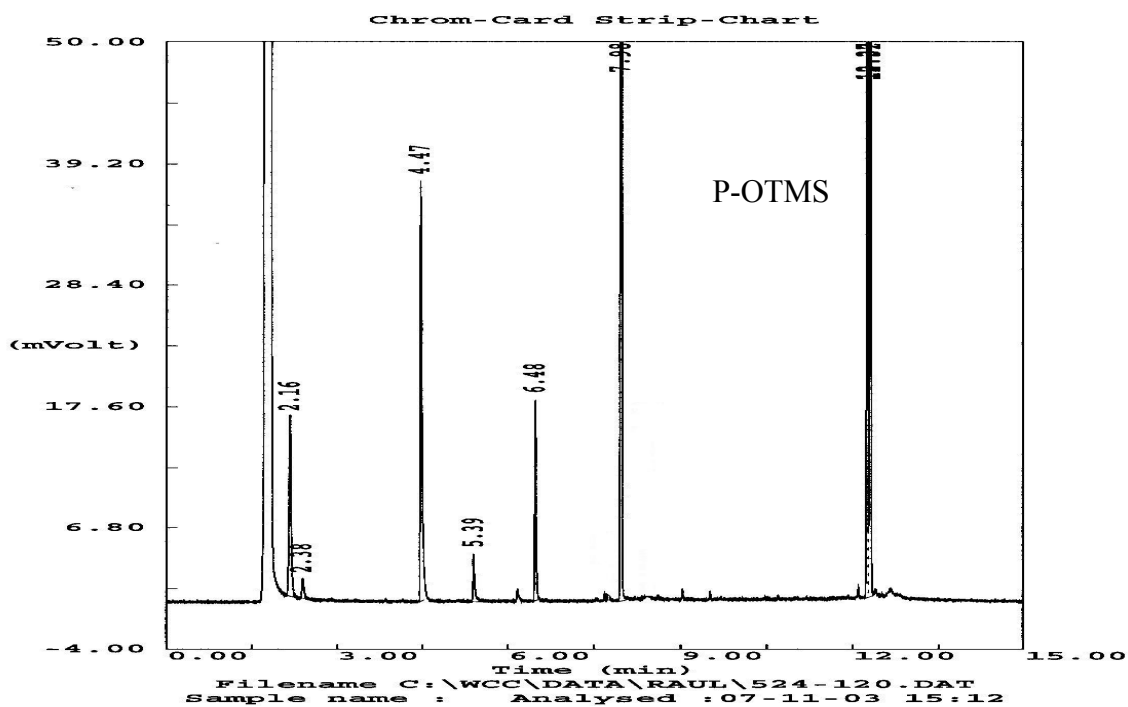
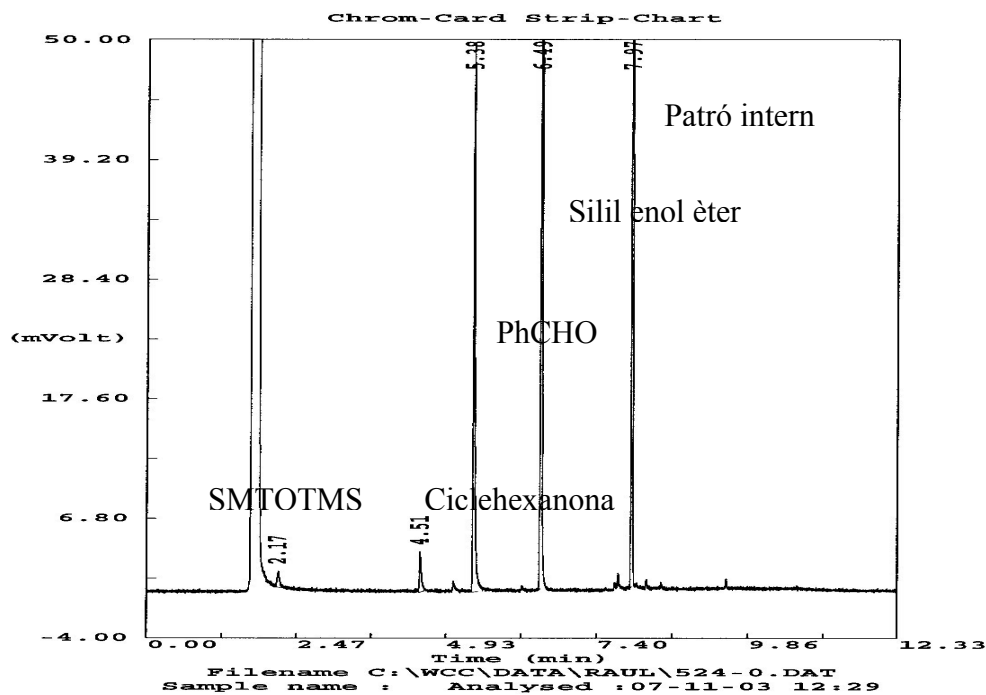


6.26- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pel tamís molecular Sn-MCM-41 (9.1% SnO₂) a temperatura ambient.

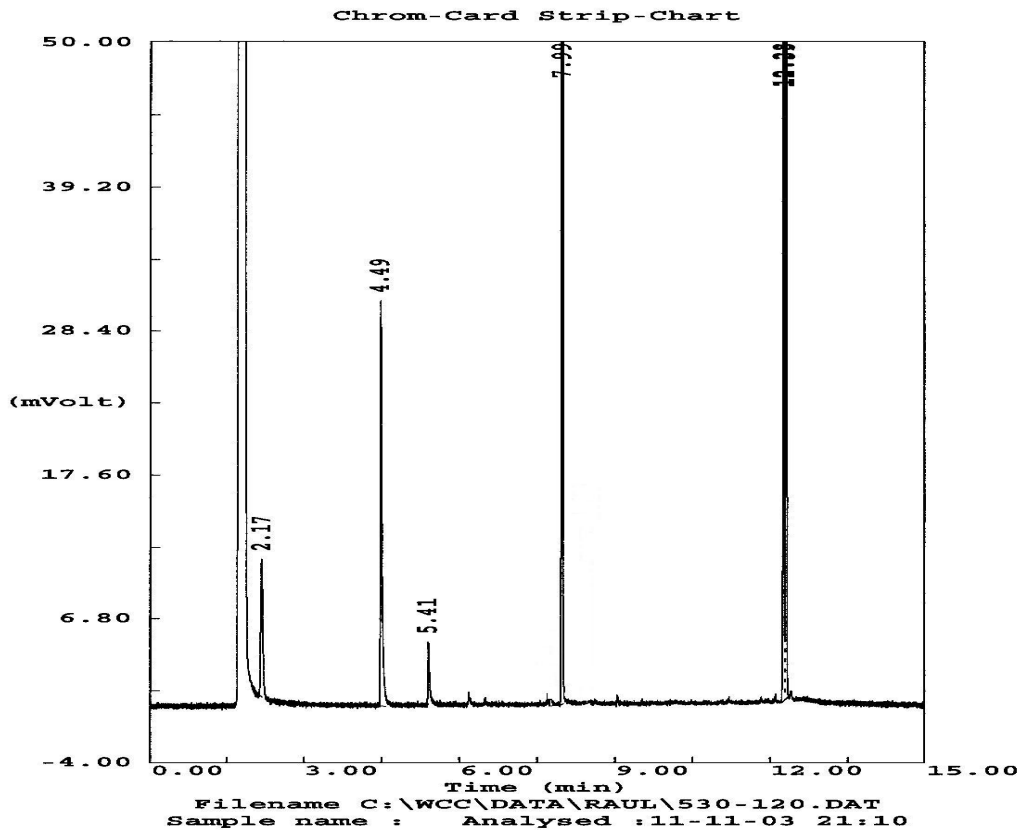
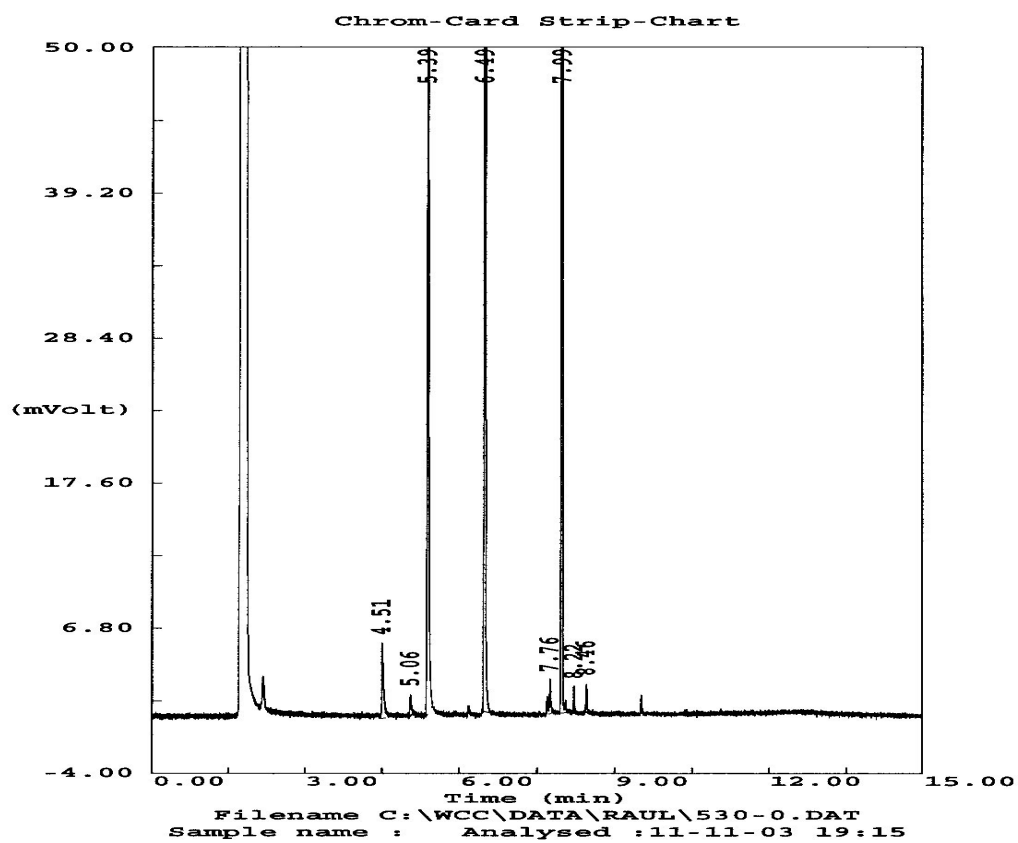


6.27- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pe tamisos moleculars zeolítics deslaminats a temperatura ambient.

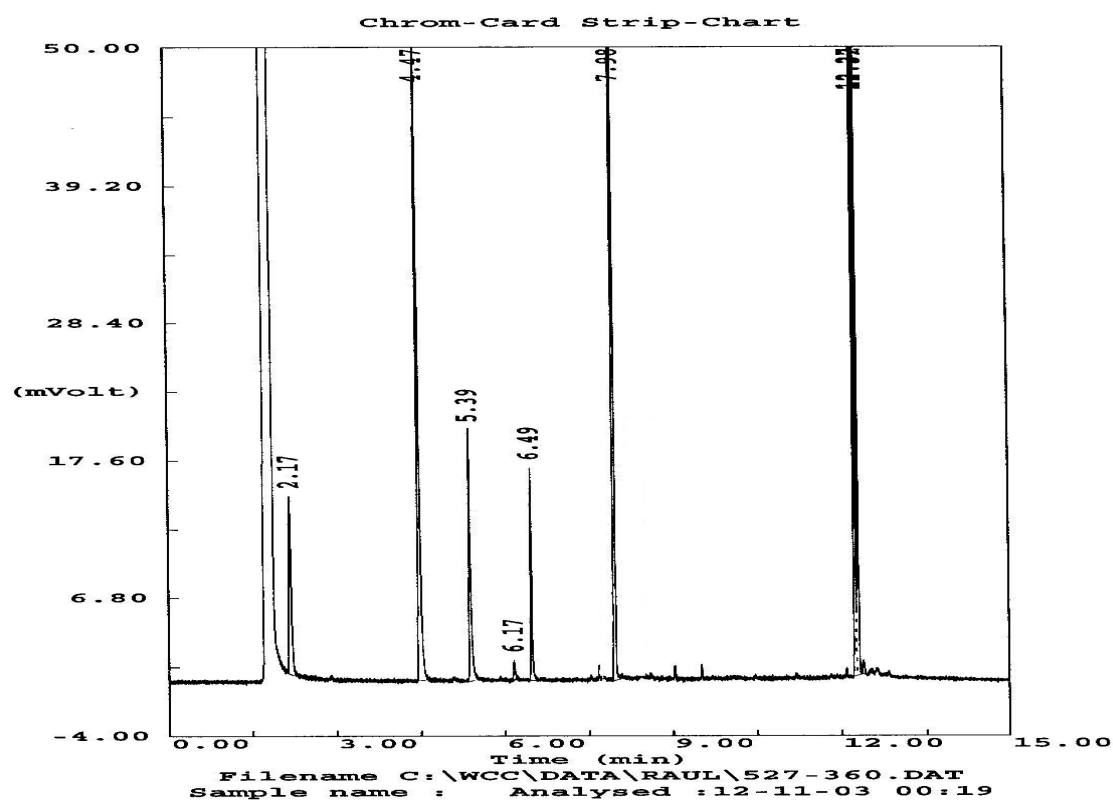
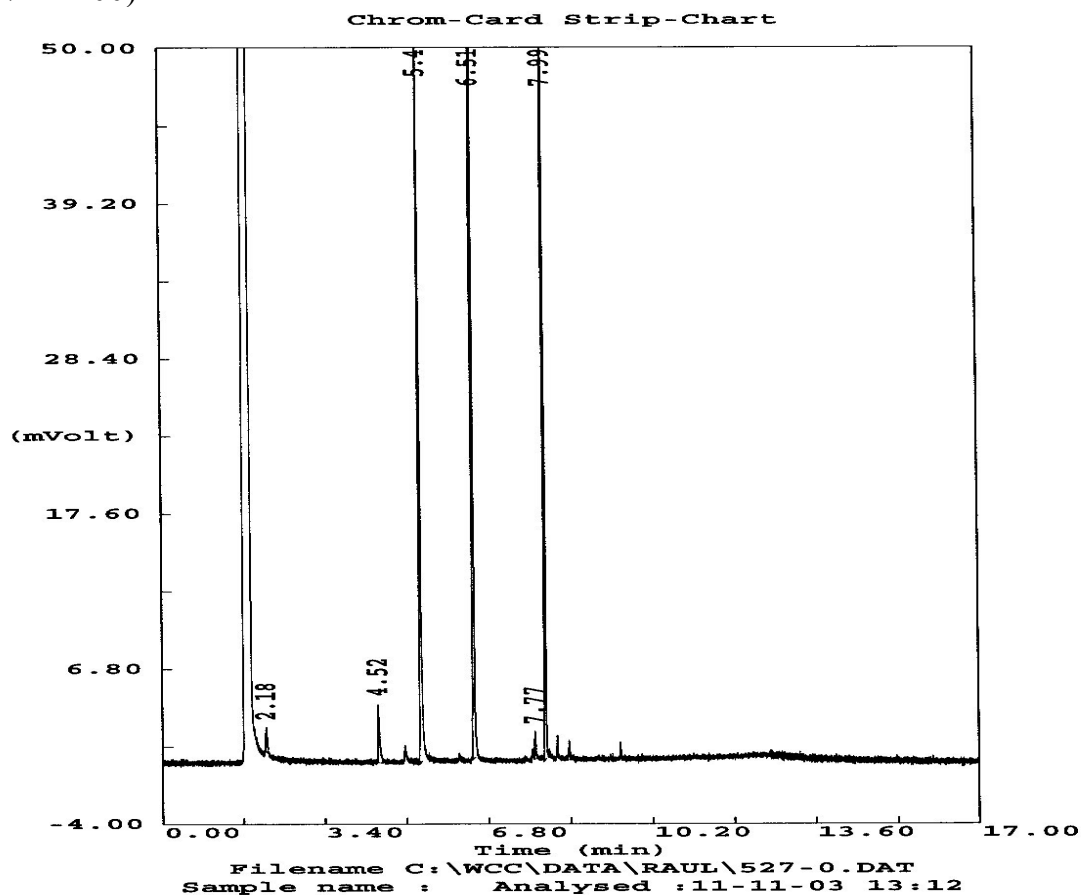
ITQ-2 (Si/Al=25)



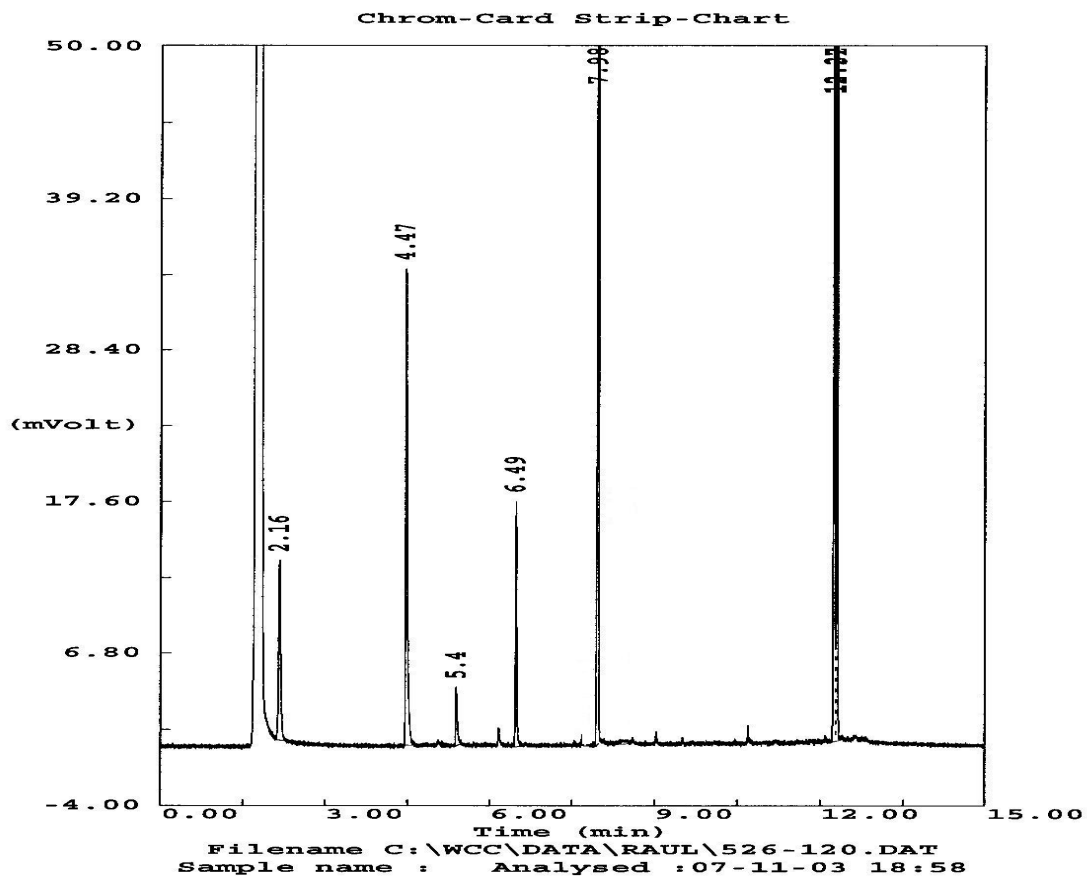
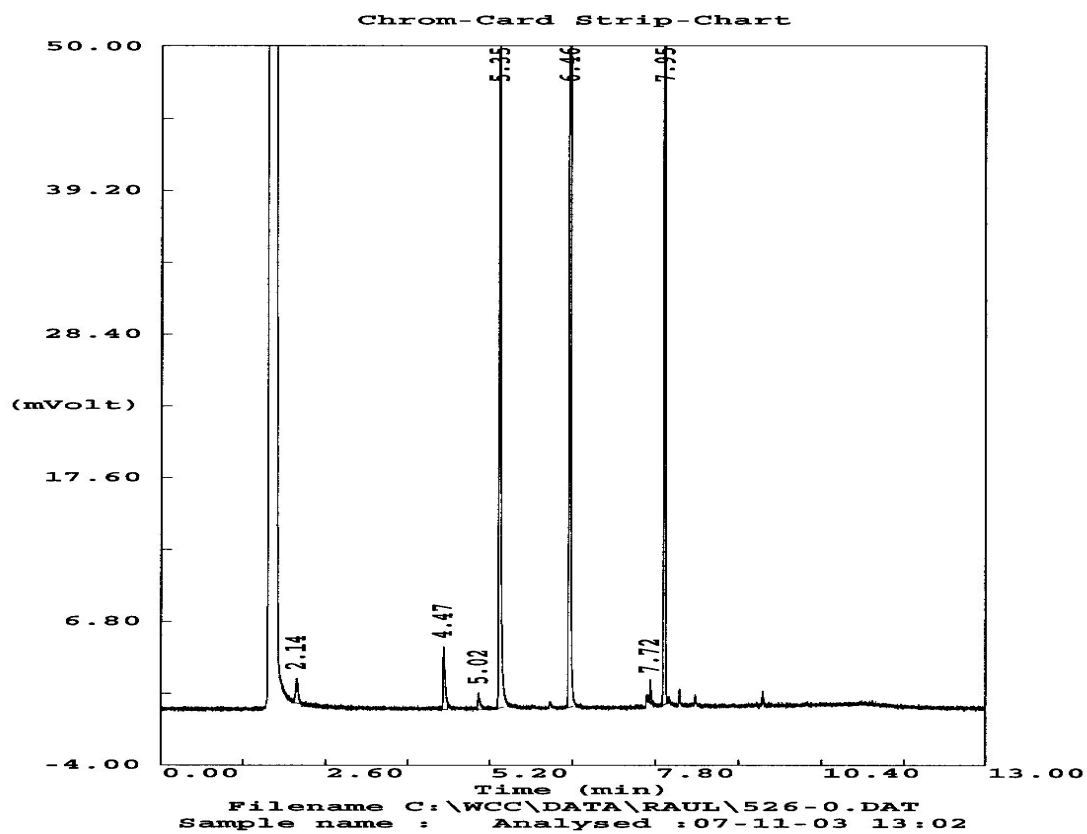
ITQ-2 (Si/Al=50)



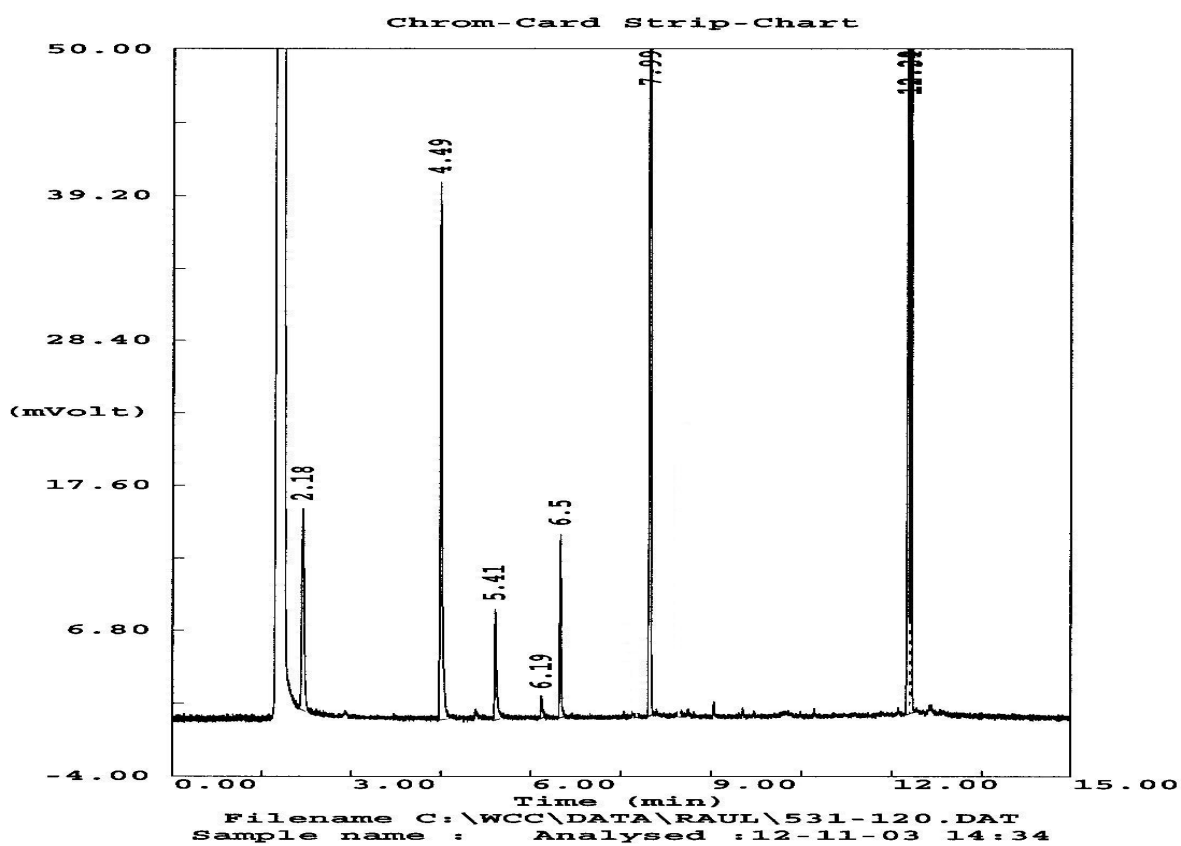
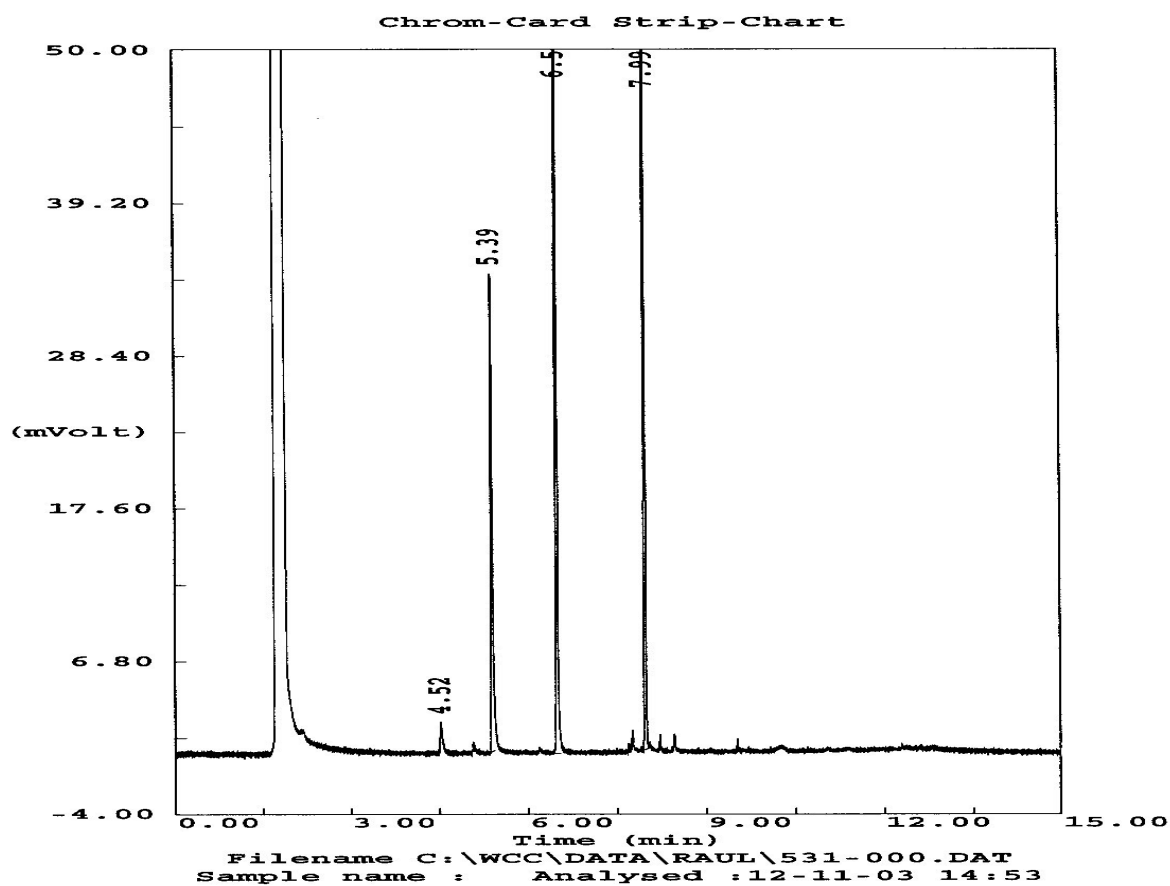
ITQ-2 (Si/Al=200)



ITQ-6 (Si/Al=30)

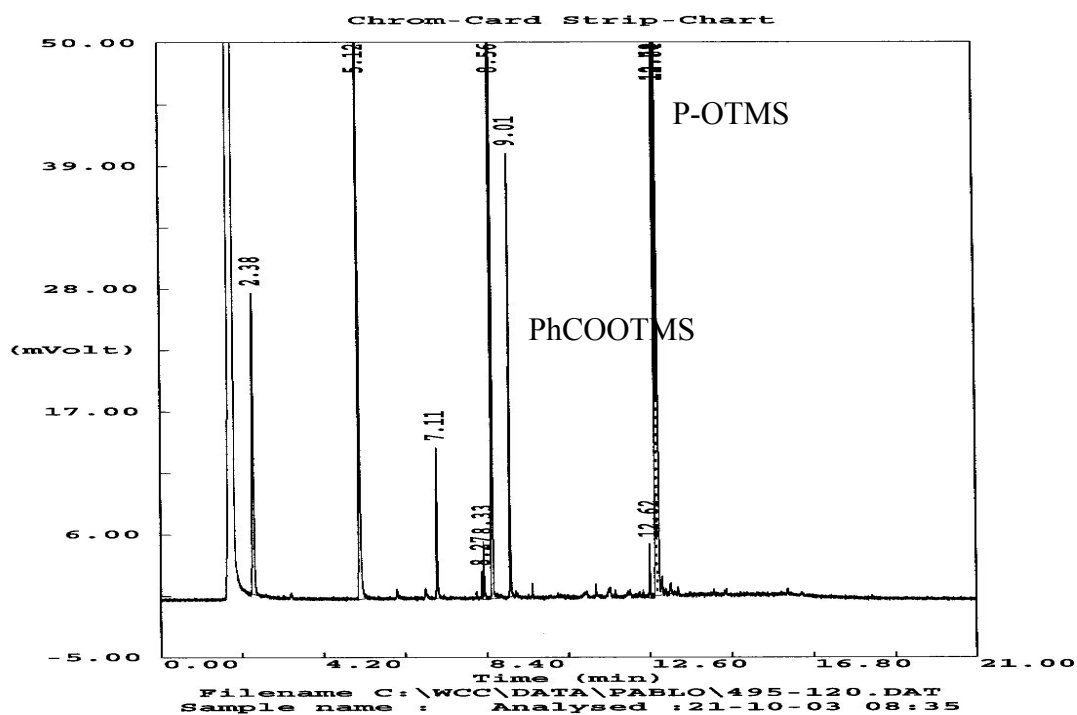
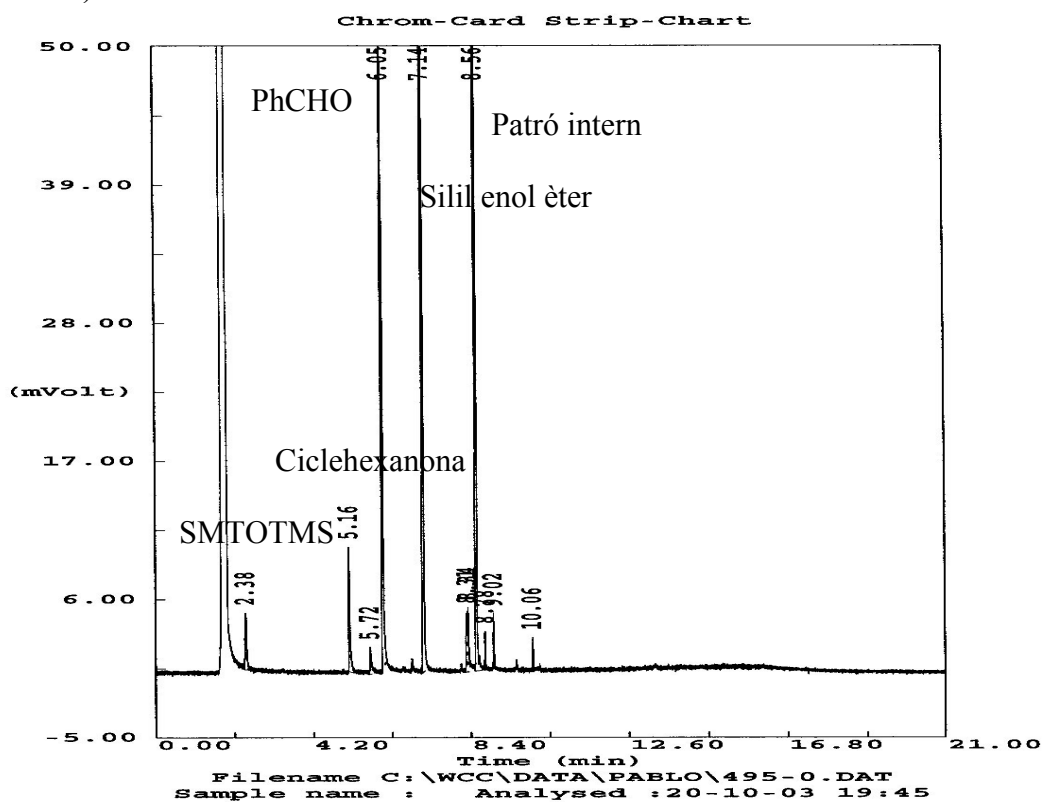


ITQ-18 (Si/Al=50)

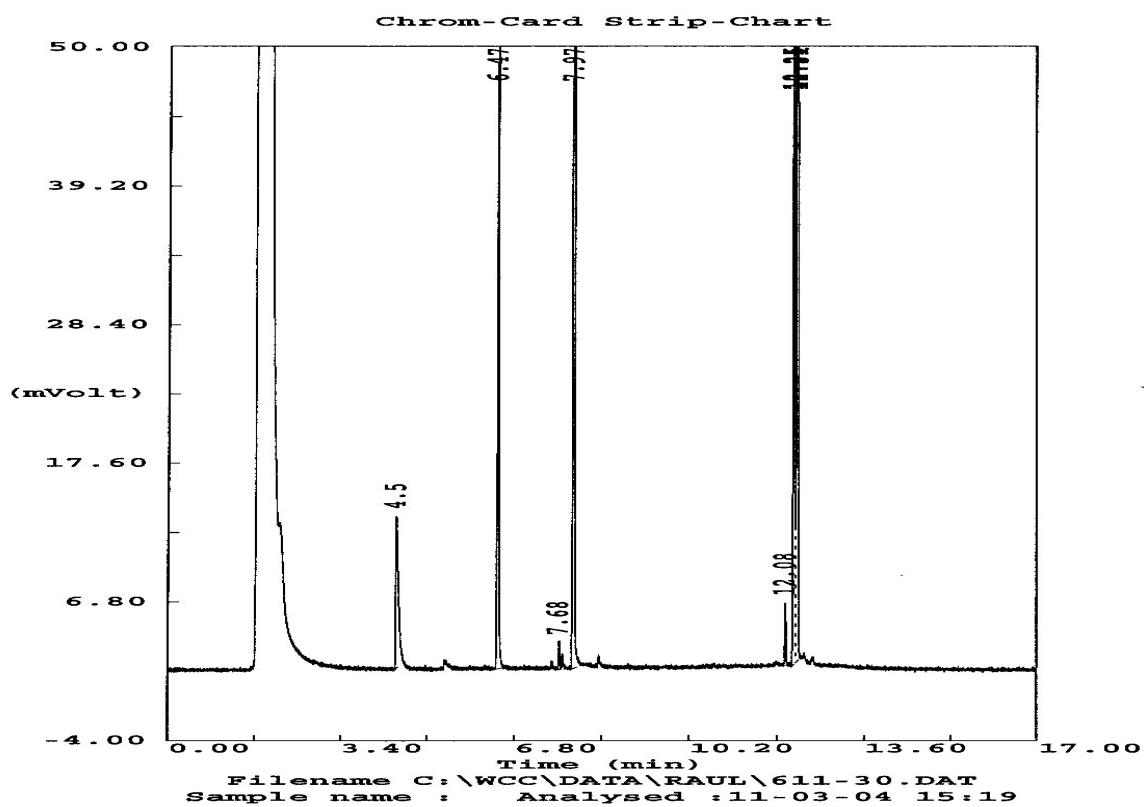
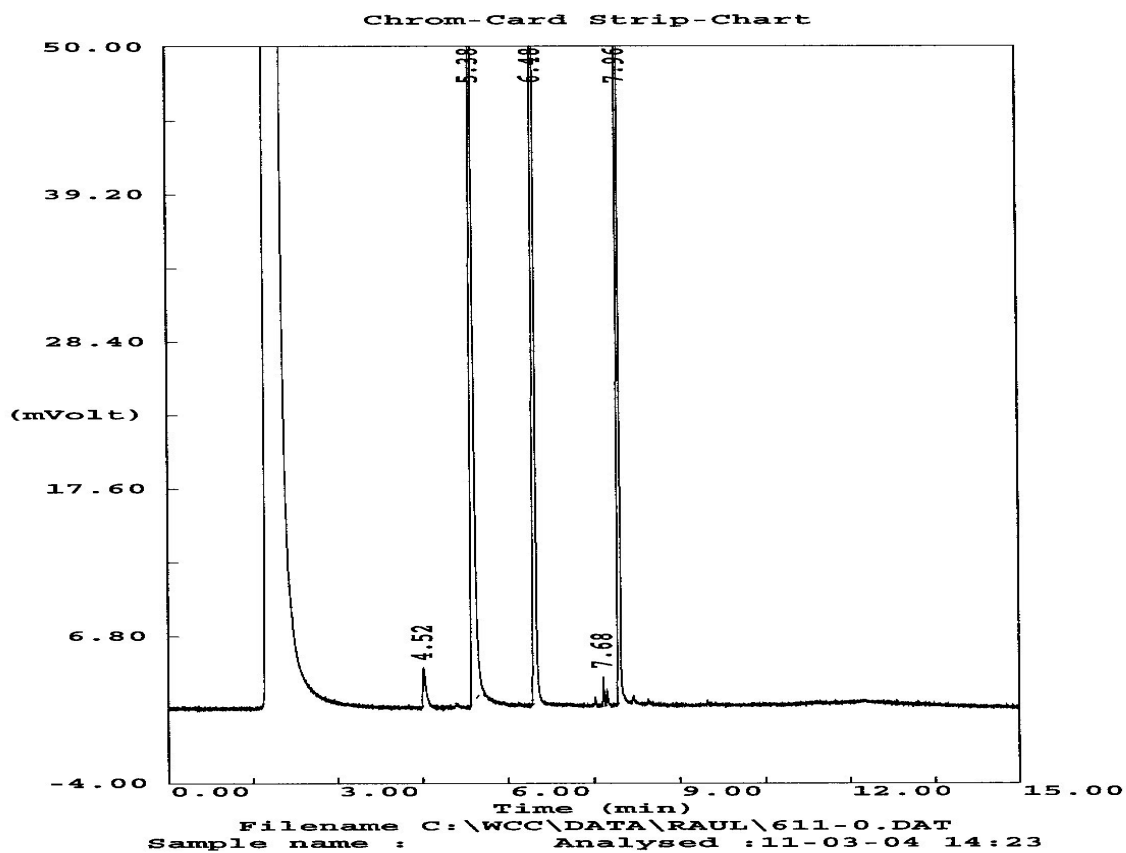


6.28- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de Mukaiyama entre el benzaldehyd i el ciclehexeniloxi trimetilsilà catalitzada pe tamisos moleculars zeolítics deslaminats a 40°C.

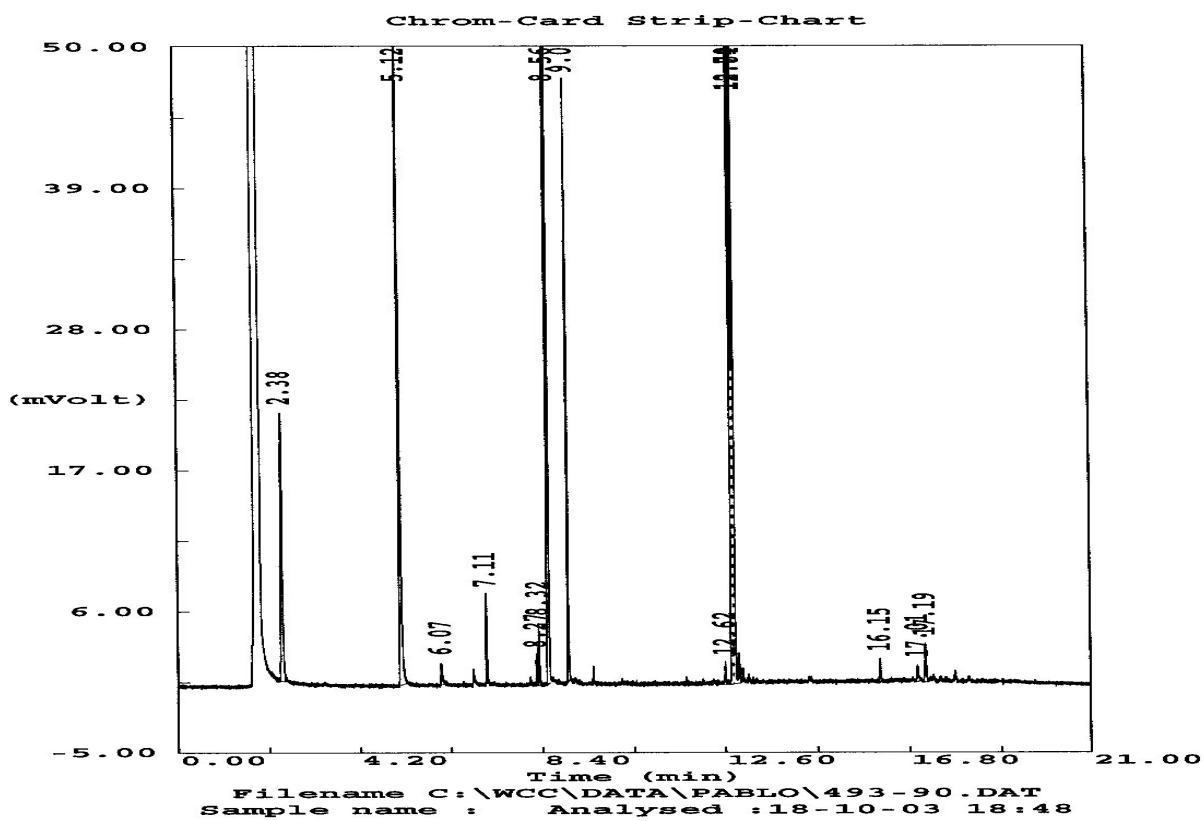
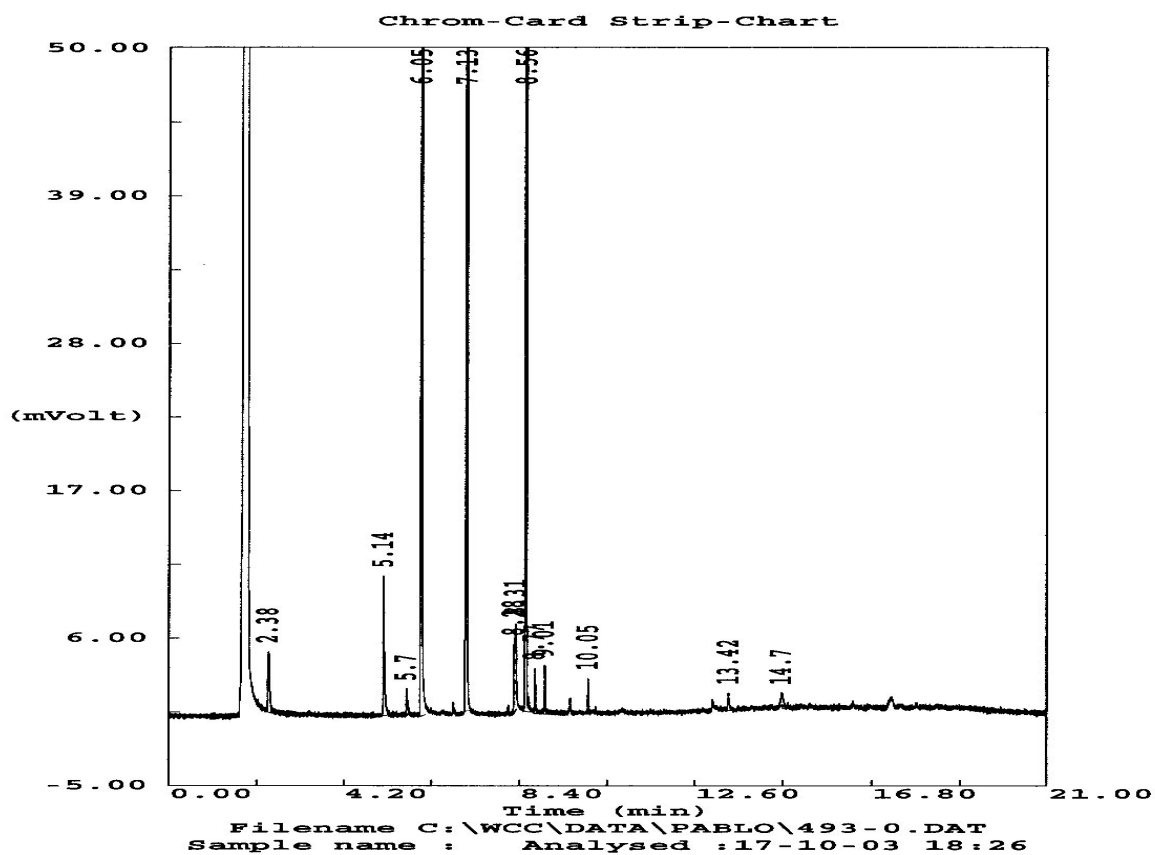
ITQ-2 (Si/Al=25).



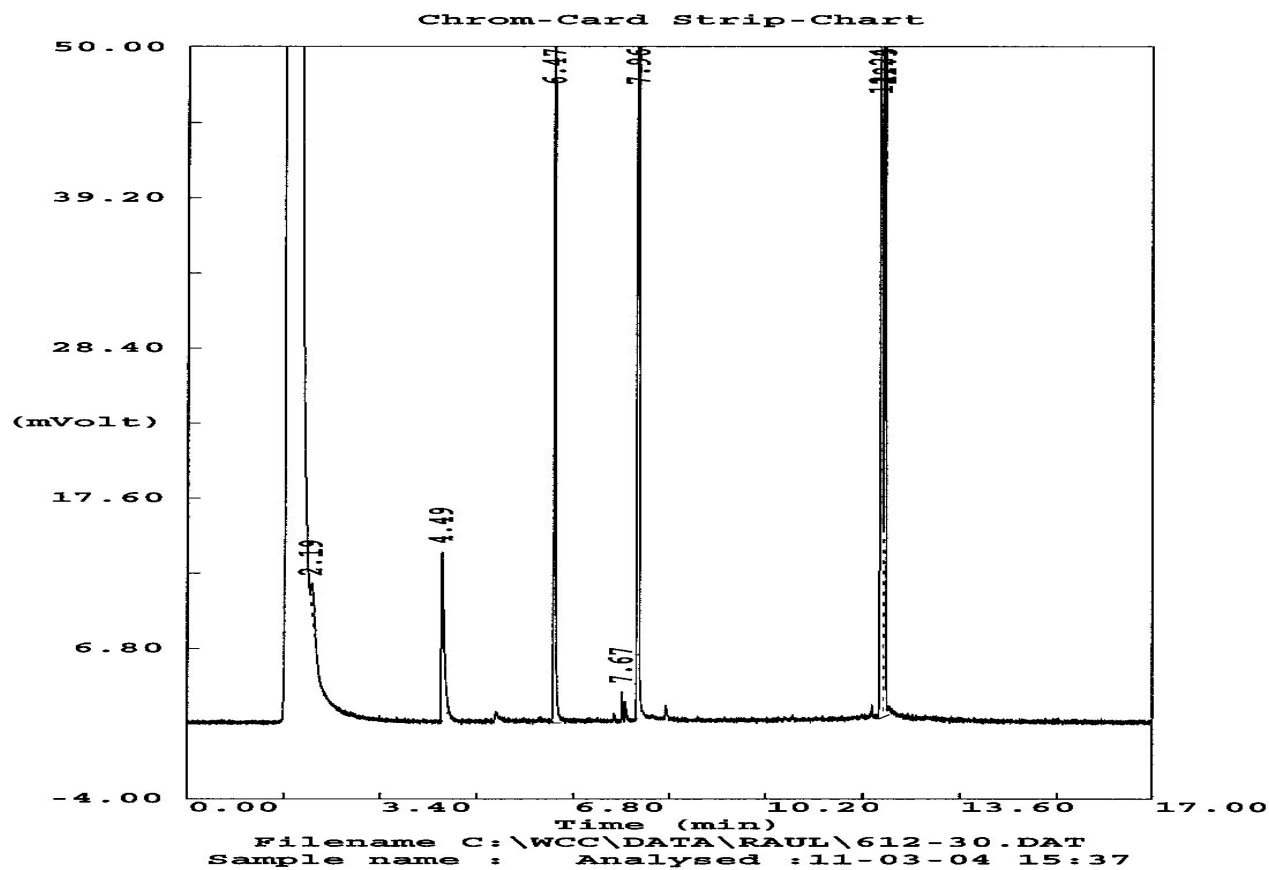
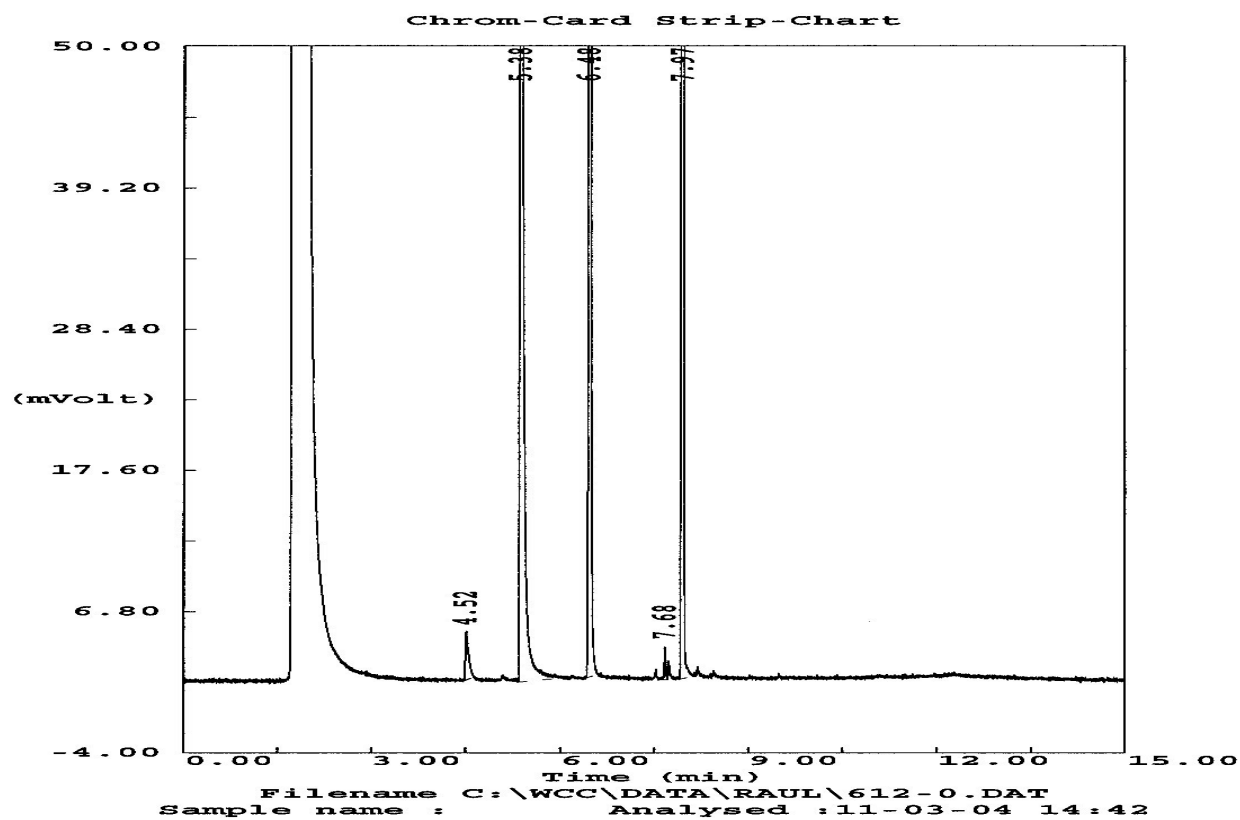
Zeolita preparada i calcinada recentment.



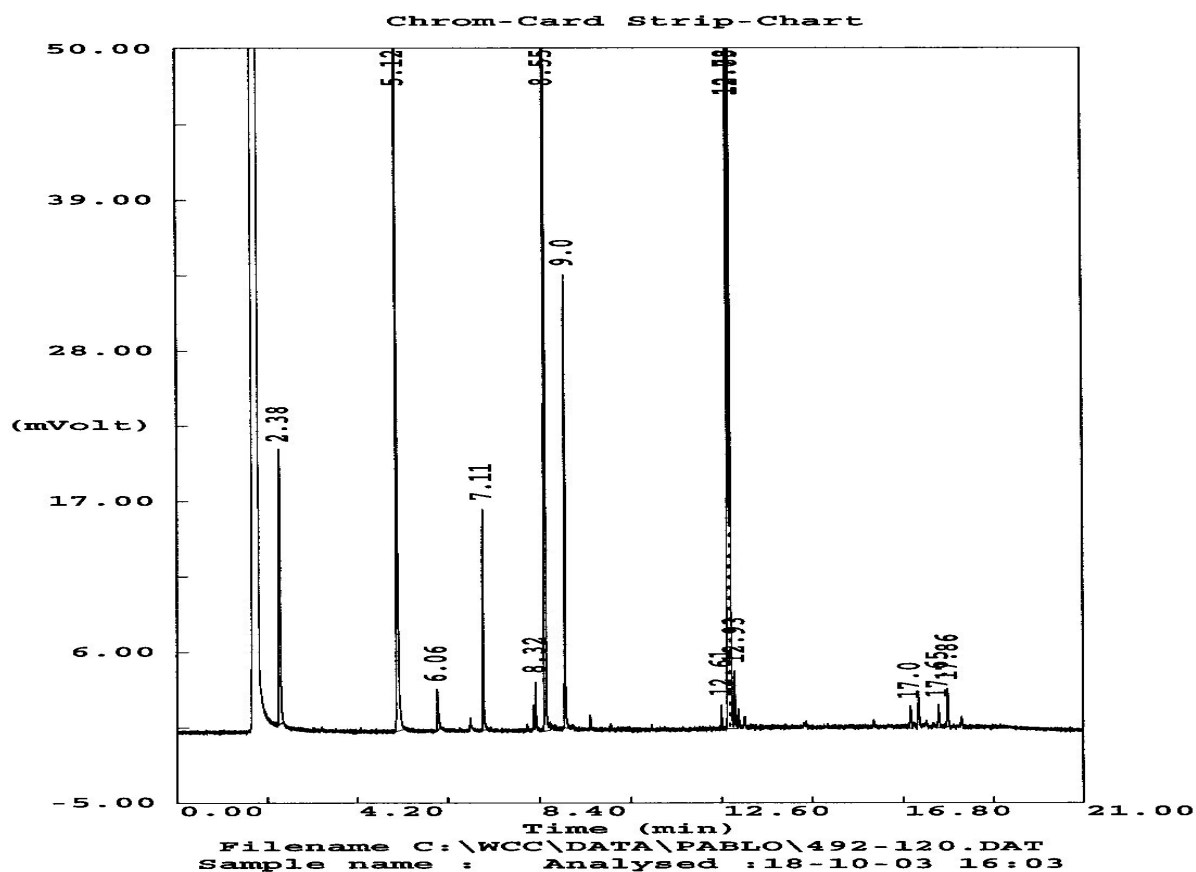
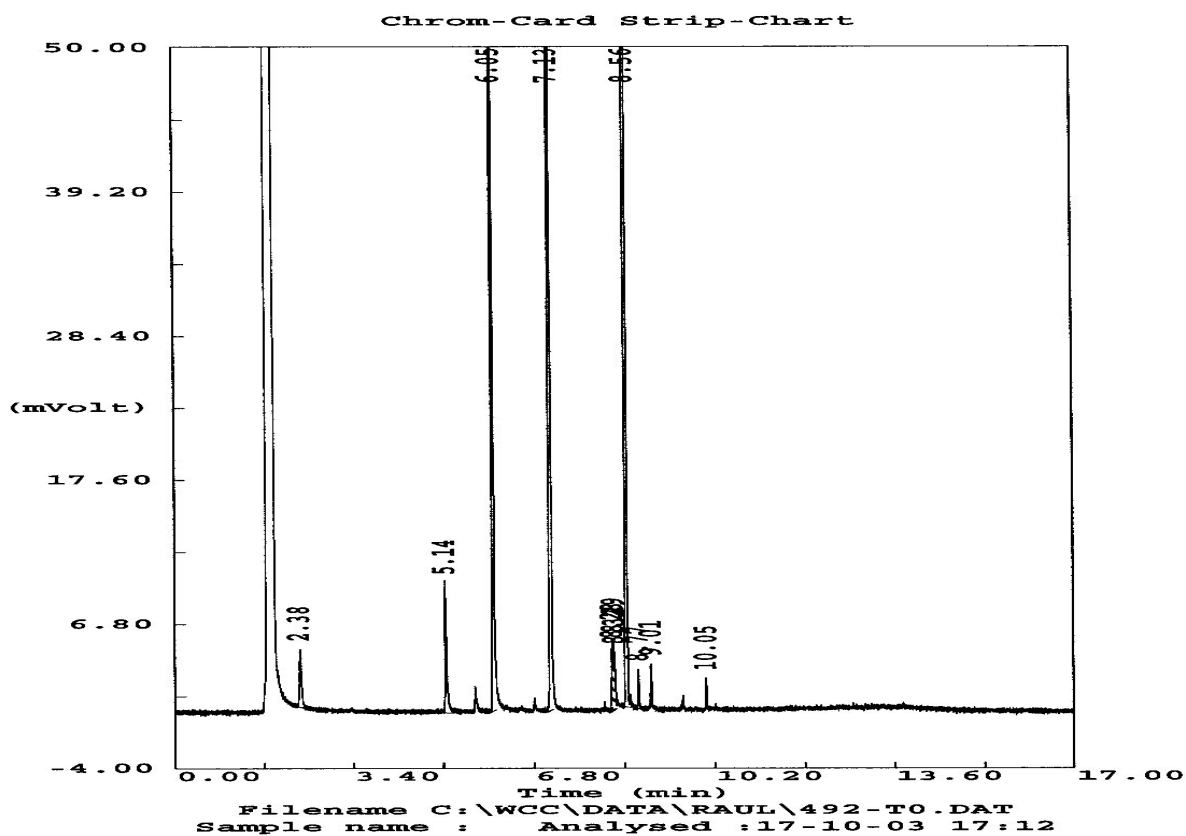
ITQ-6 (Si/Al=30).



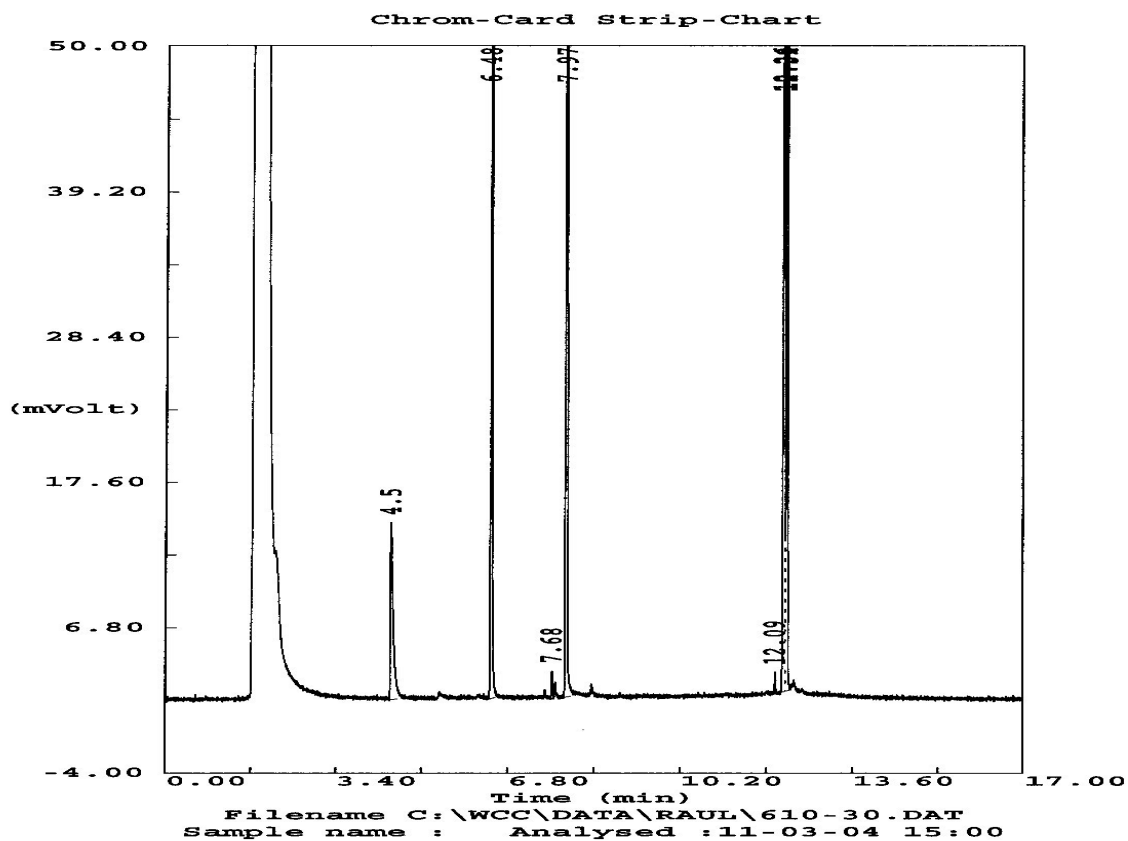
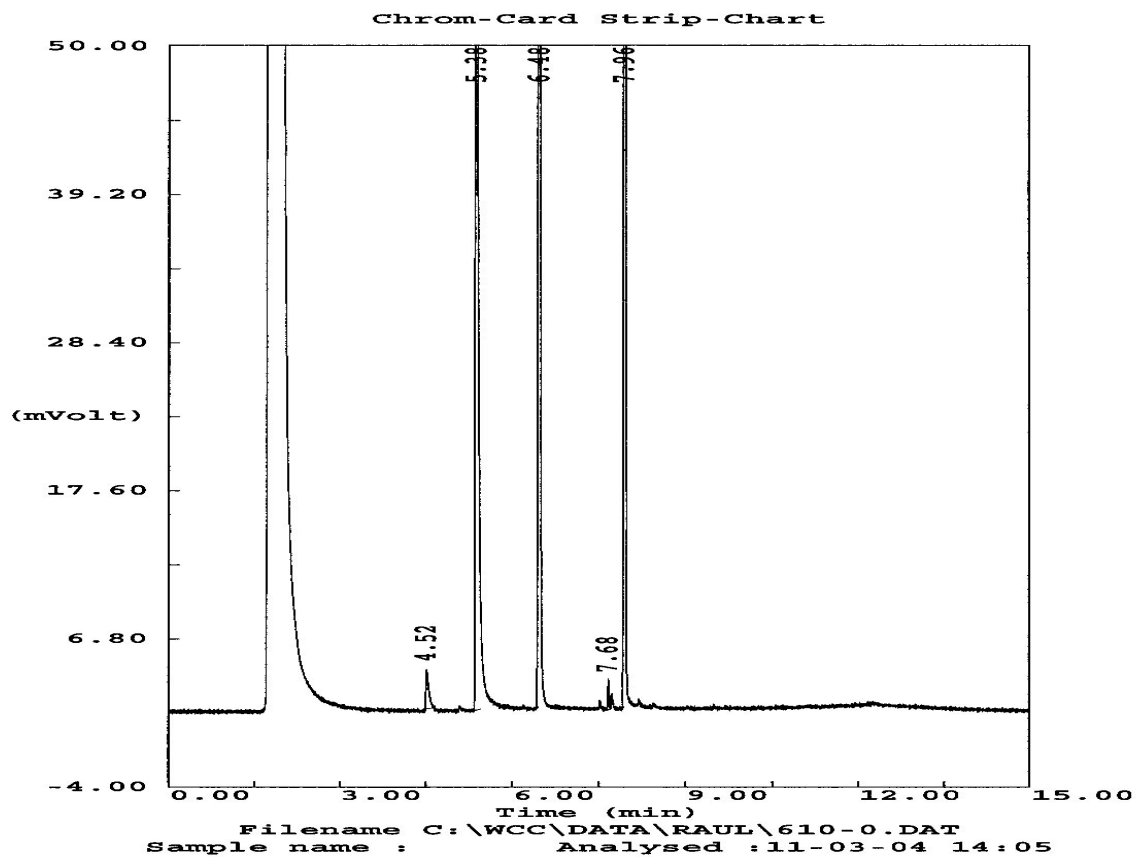
Zeolita preparada i calcinada recentment.



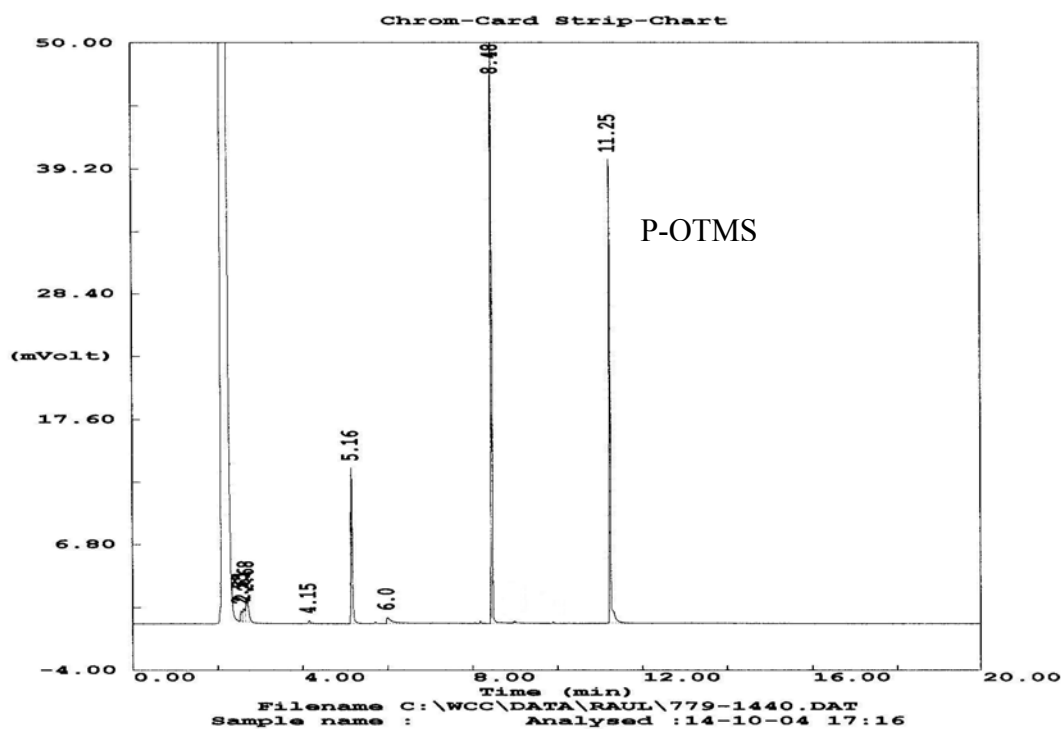
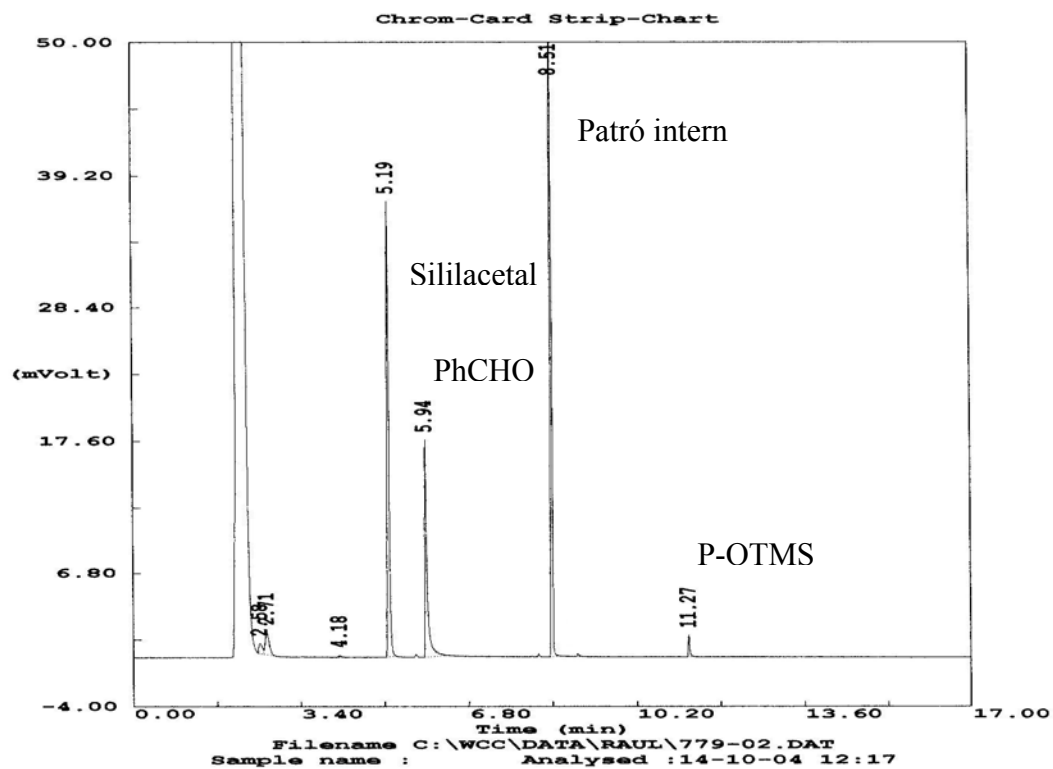
ITQ-18 (Si/Al=50).



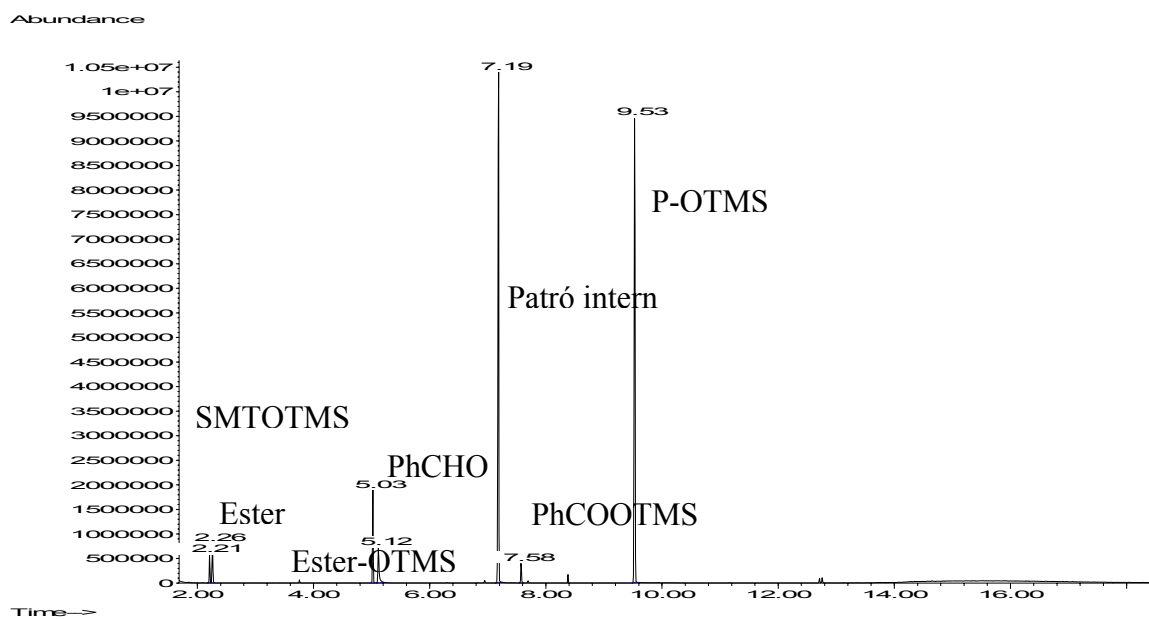
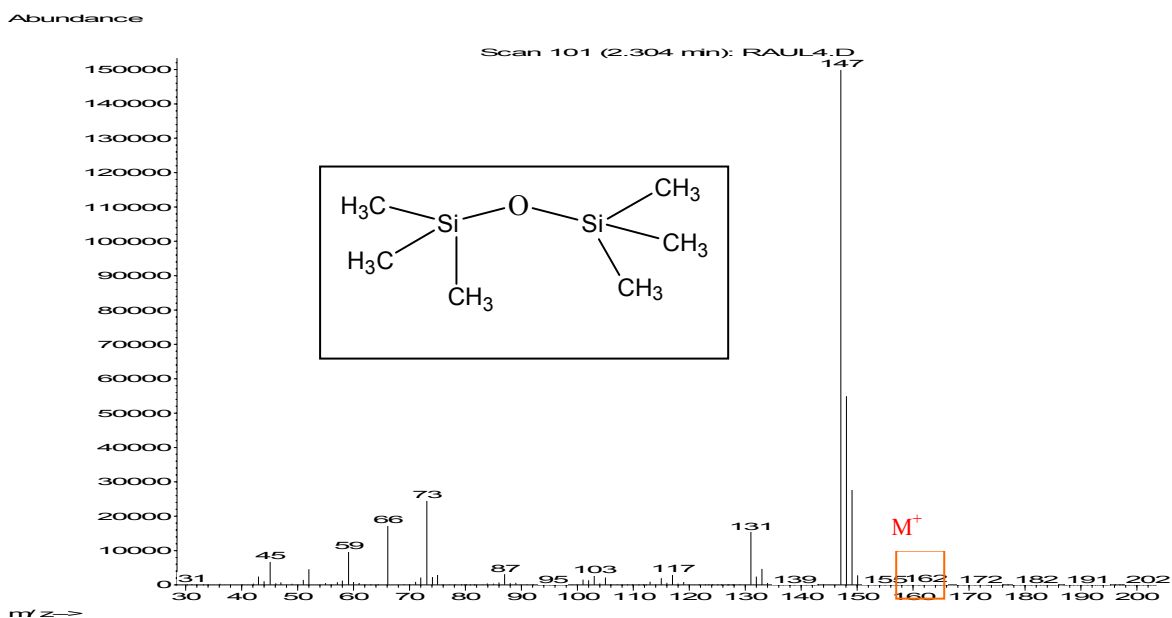
Zeolita preparada i calcinada recentment.

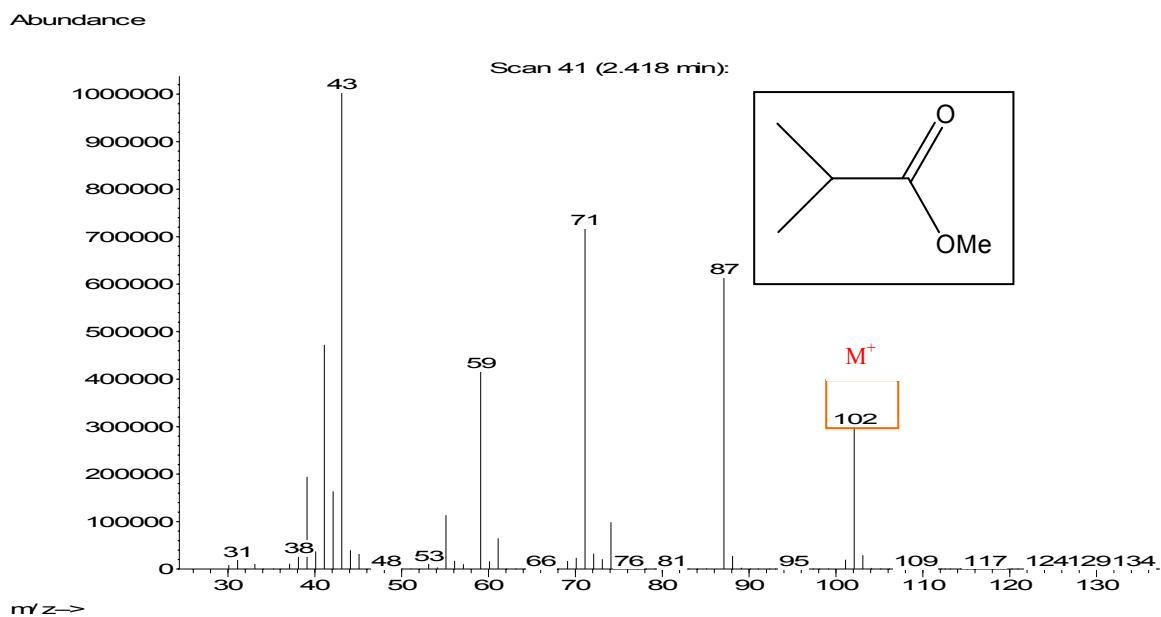
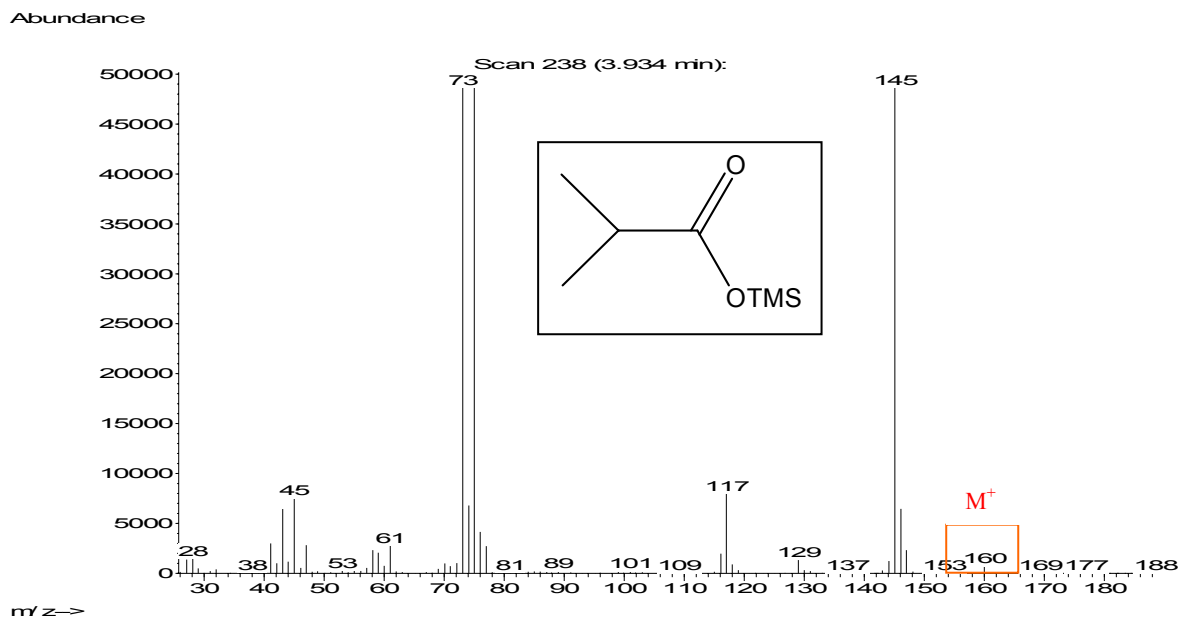


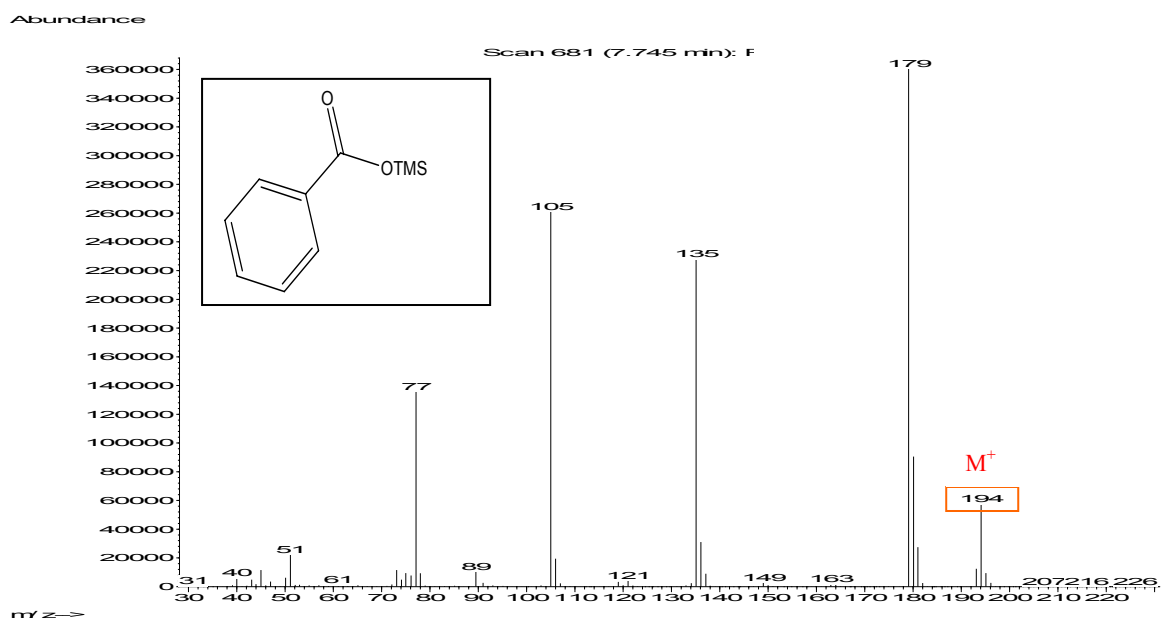
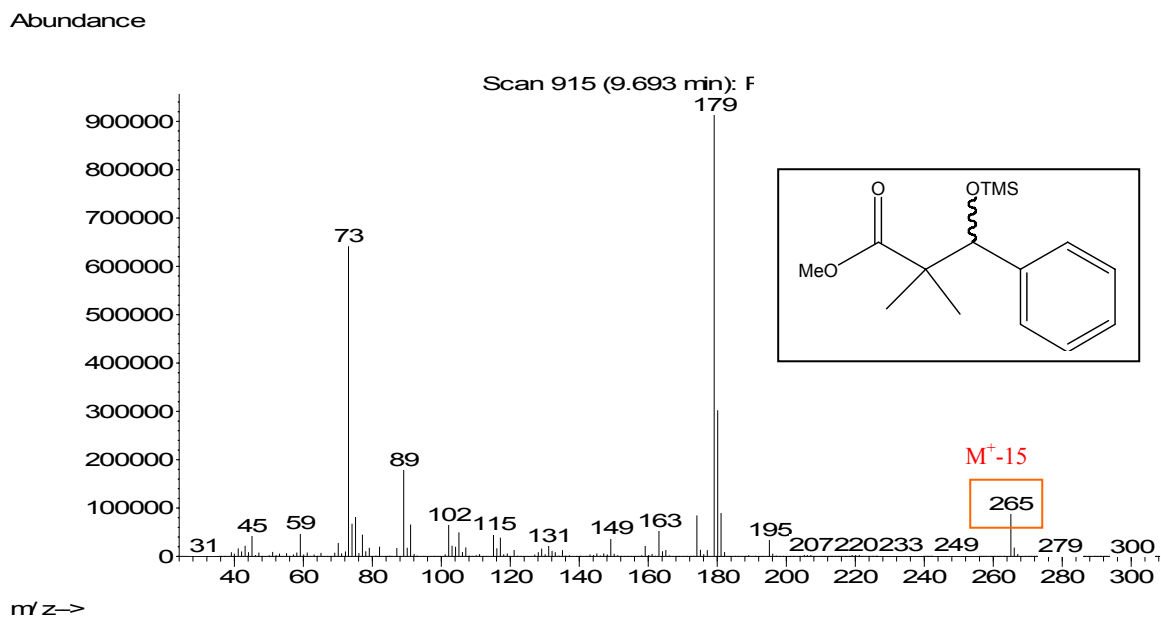
6.29- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de tipus Mukaiyama entre el benzaldehyd i el metiltrimetilsililoxiacetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C, i espectres de MS dels reactius i productes.



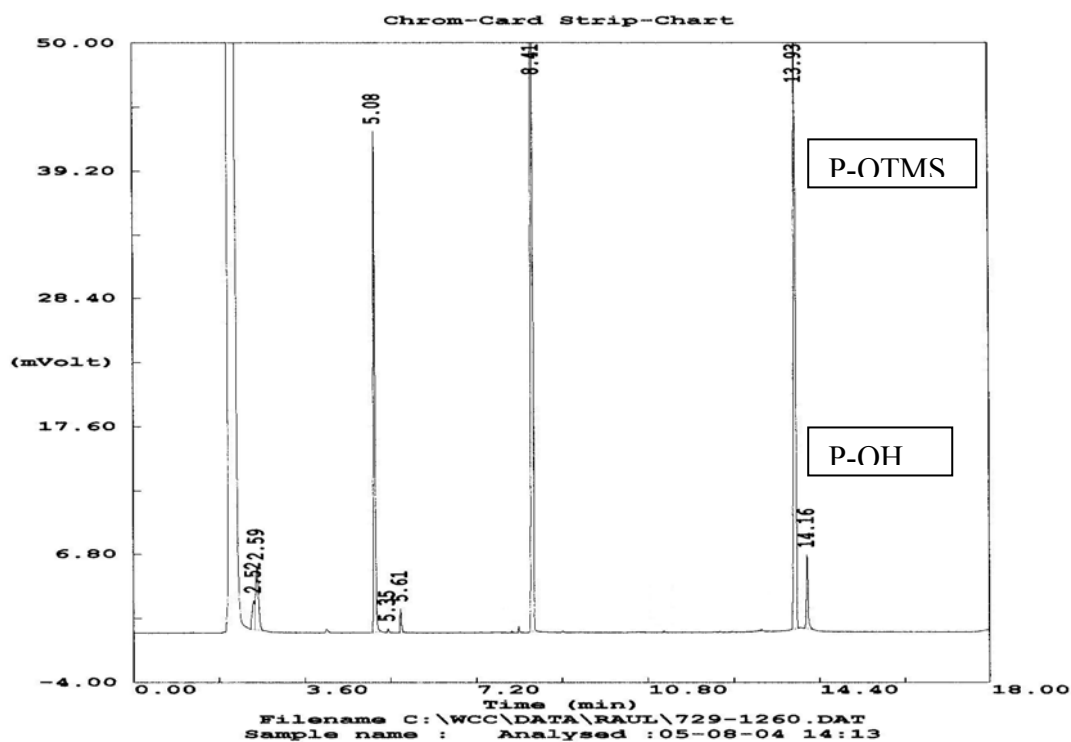
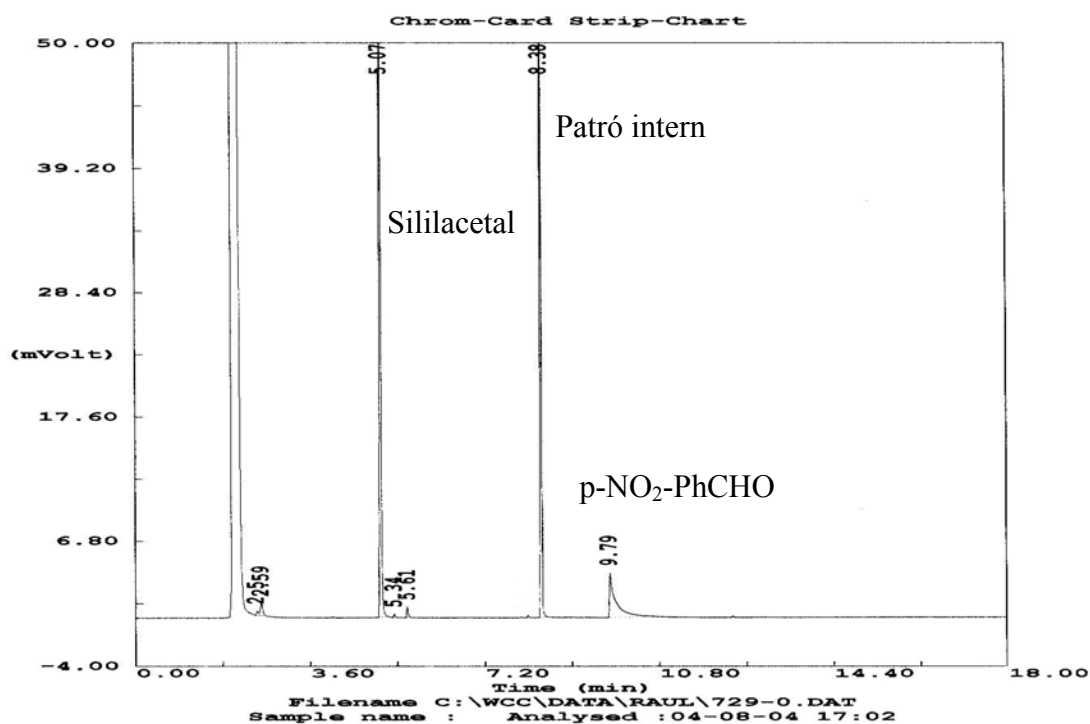
GC-MS

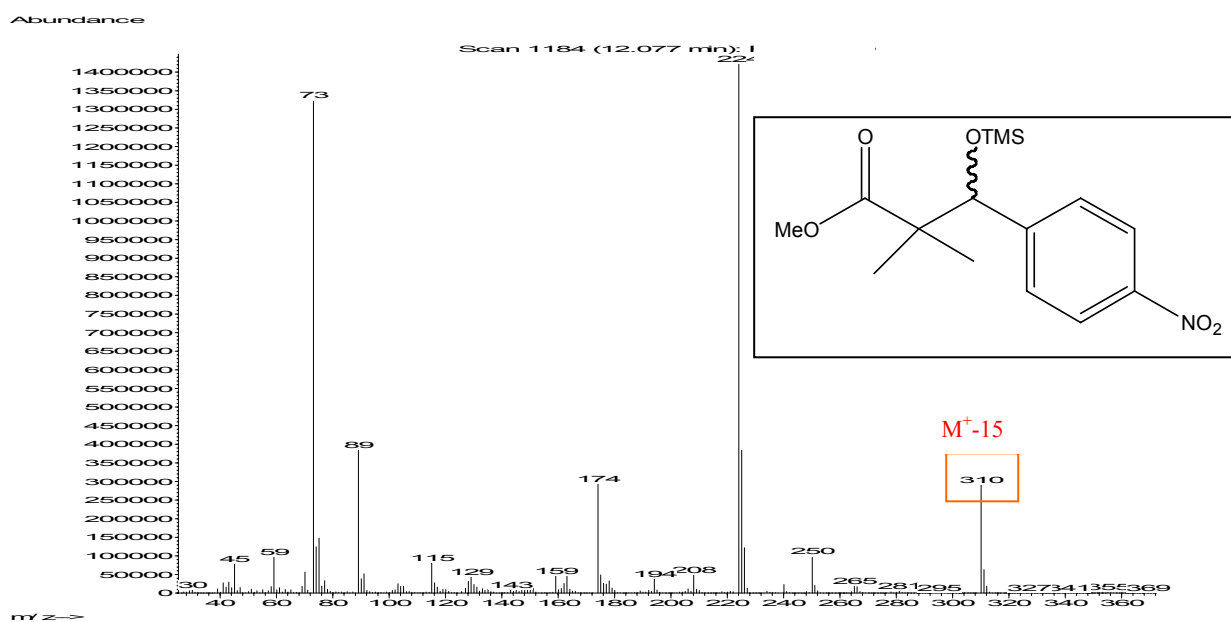
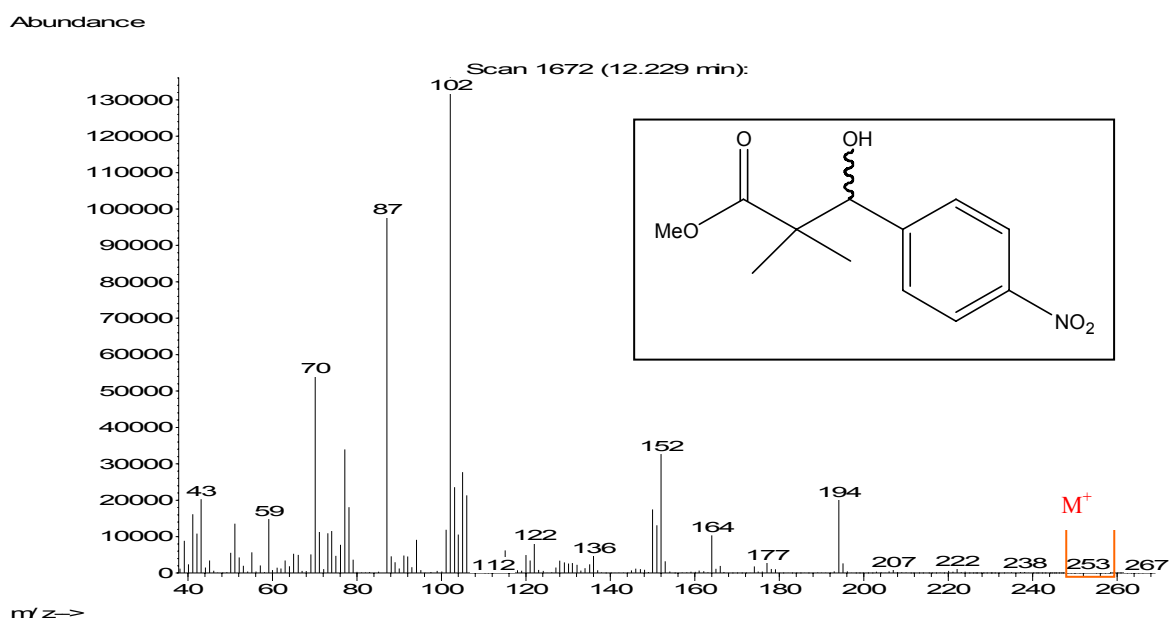
Hexametildisiloxà (SMTOTMS). ($M^+ = 162$)

2-metilpropanoat de metil (ester). ($M^+=102$)2-metilpropanoat de trimetilsilil (ester-OTMS). ($M^+=160$)

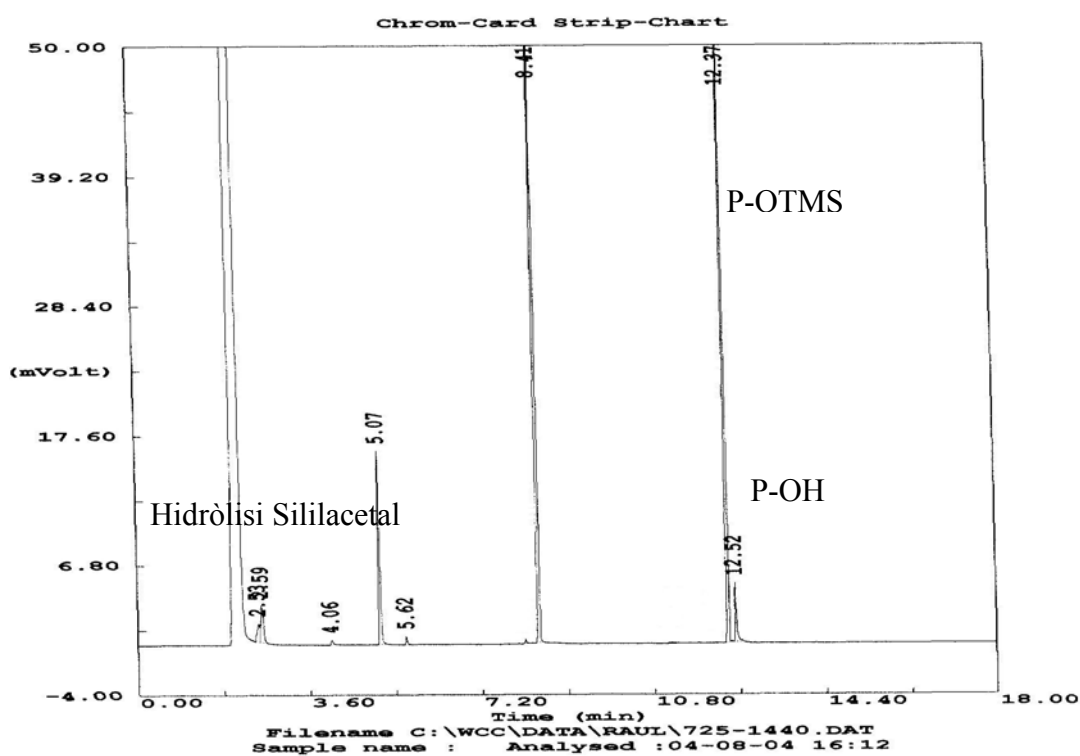
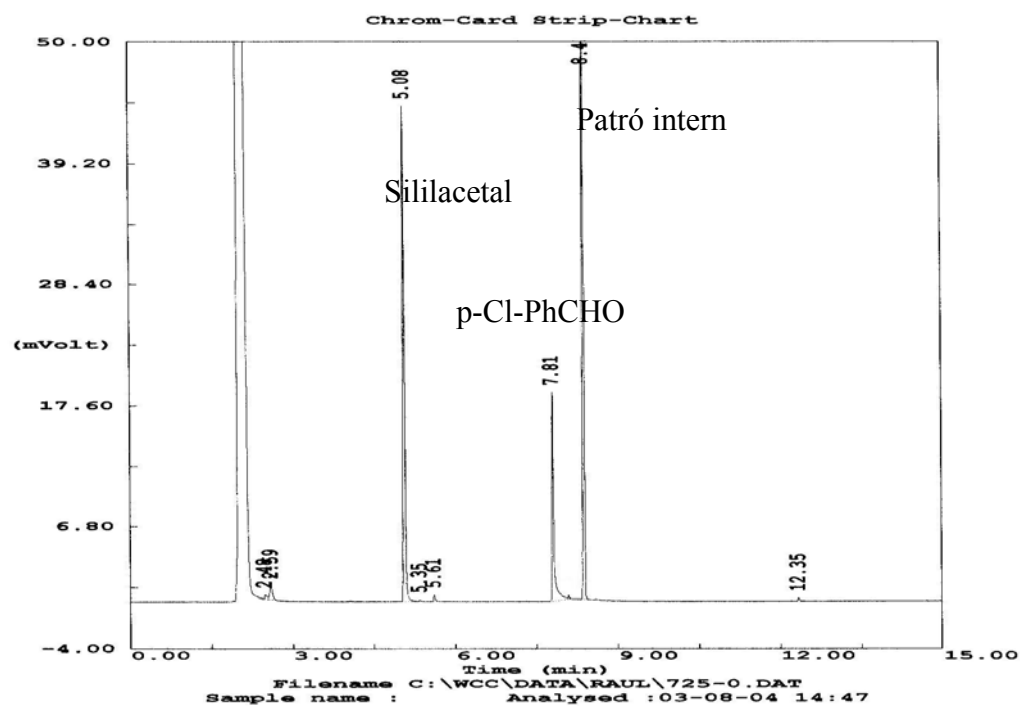
Fenilmetanoat de trimetilsilil (PhCOOTMS). ($M^+=194$)2,2-dimetil-3-fenil-3-(trimetilsililoxi)propanoat de metil (P-OTMS). ($M^+=280$)

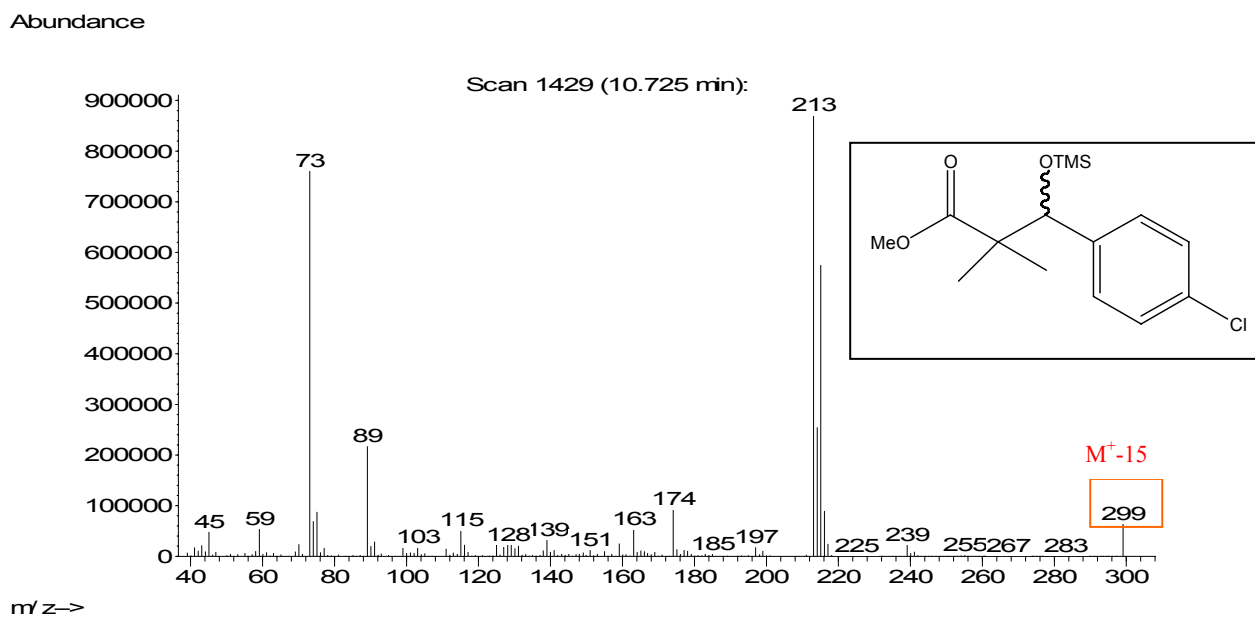
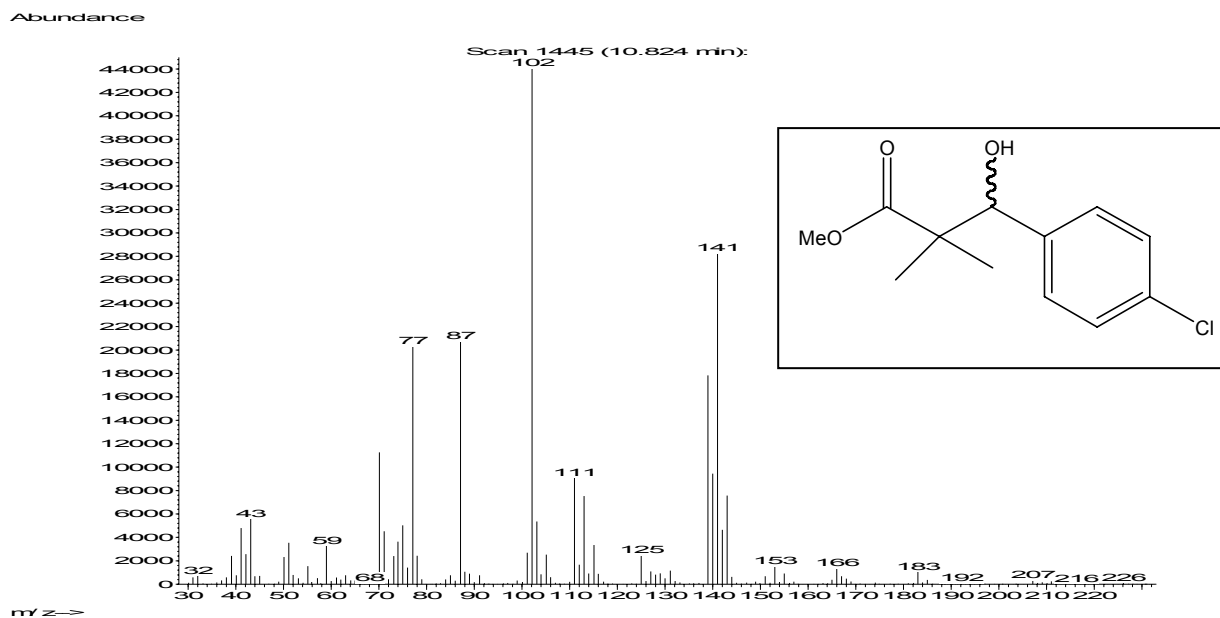
6.30- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de tipus Mukaiyama entre el para-nitrobenzaldehyd i el metiltrimetilsililoxiacetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C, i espectres de MS dels productes.



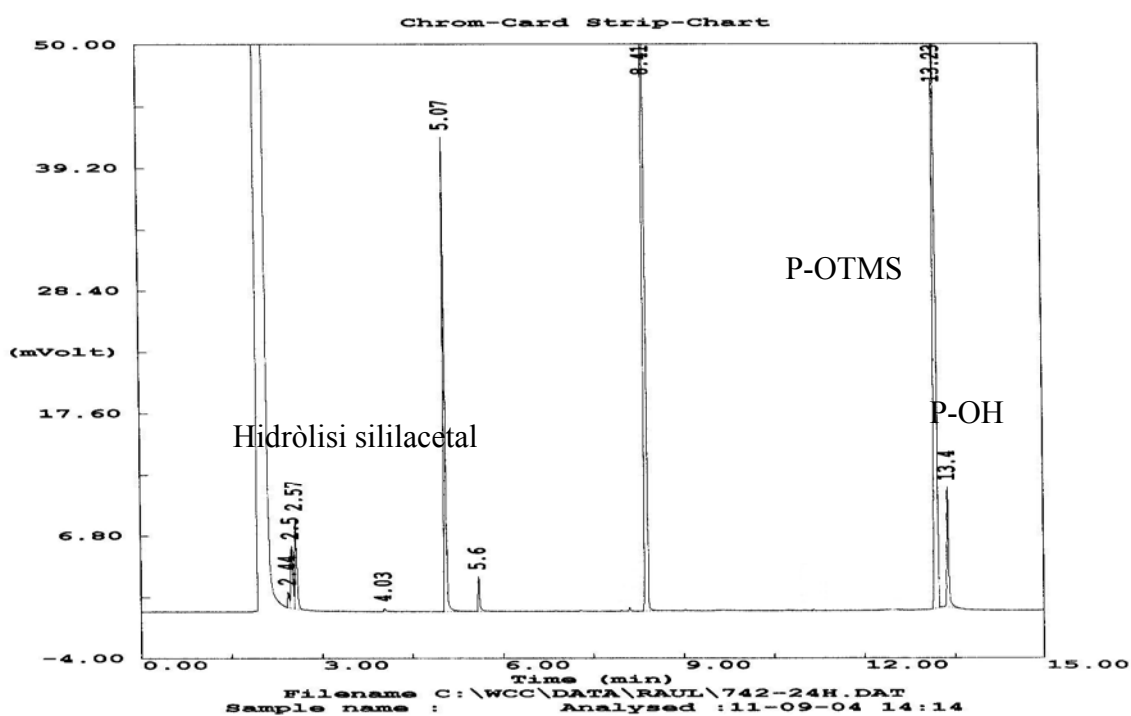
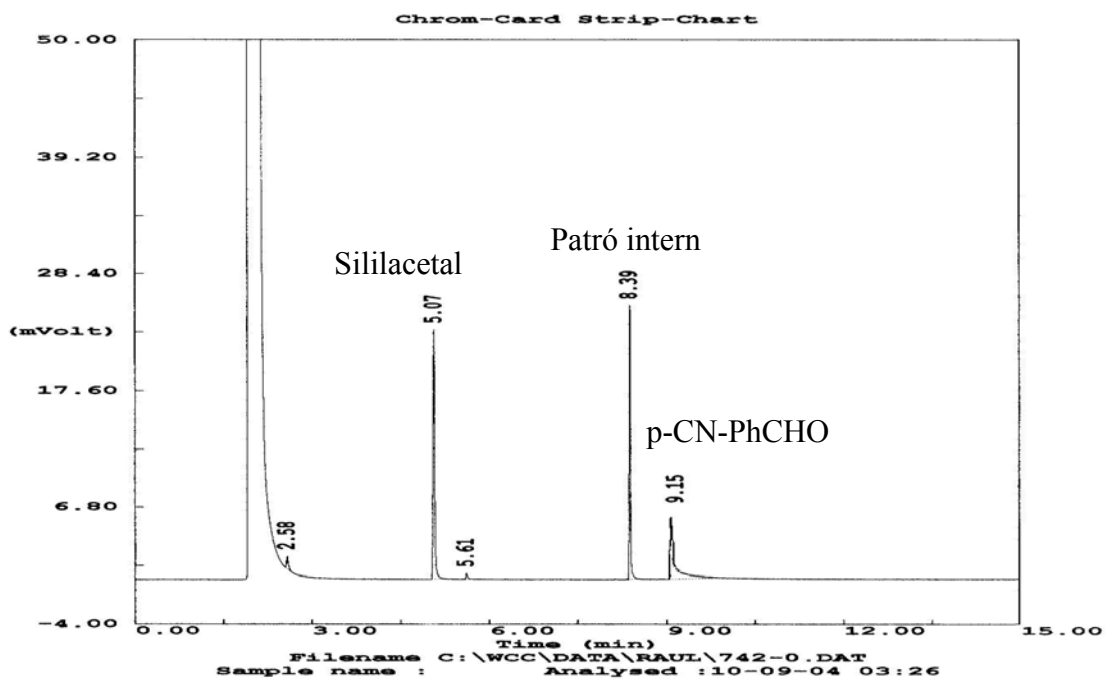
2,2-dimetil-3-(4-nitrofenil)-3-(trimetilsililoxi)propanoat de metil (P-OTMS). ($M^+=325$)2,2-dimetil-3-(4-nitrofenil)-3-hidroxiopropanoat de metil (P-OH). ($M^+=253$)

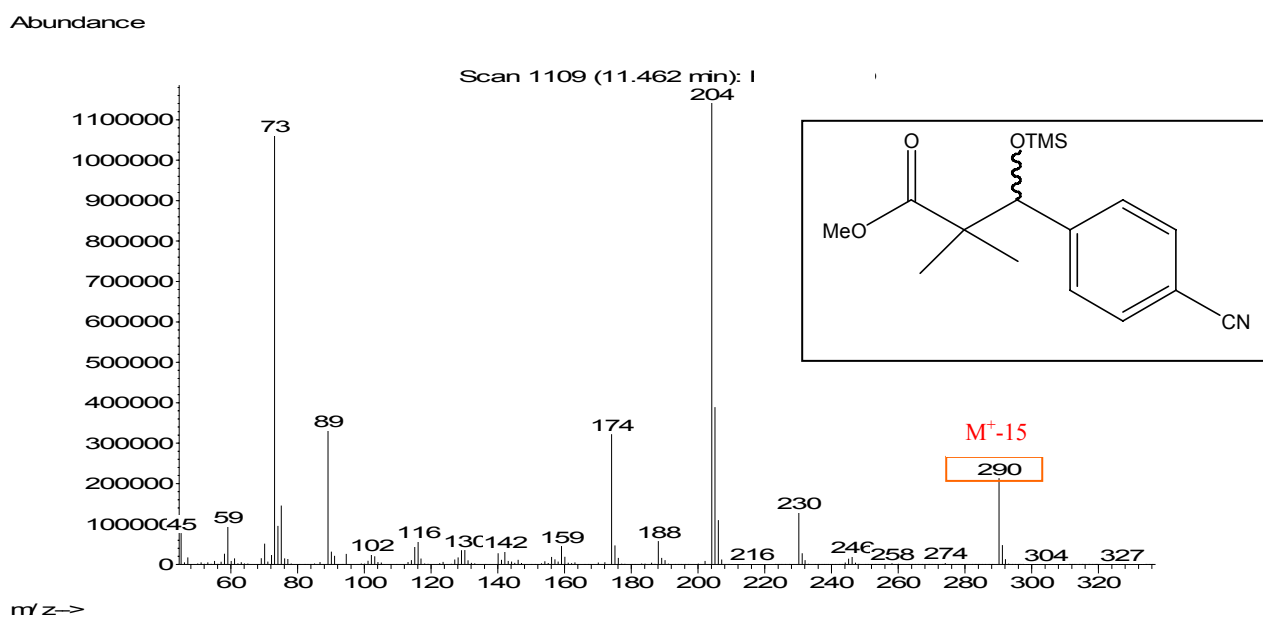
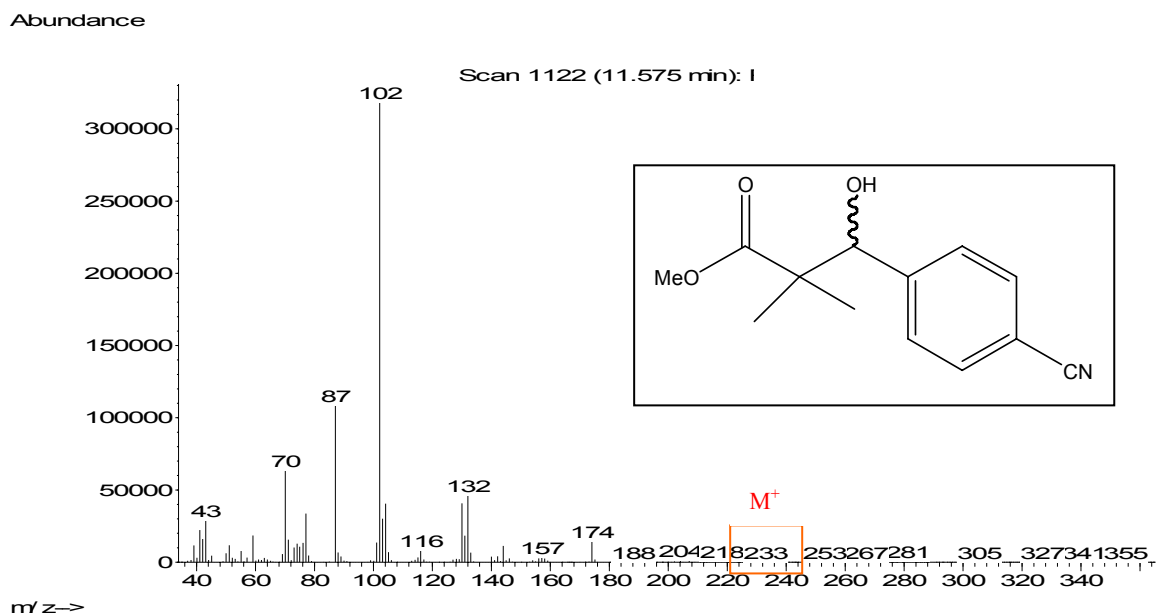
6.31- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de tipus Mukaiyama entre el para-clorobenzaldehyd i el metiltrimetilsililoxiacetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C, i espectres de MS dels productes.



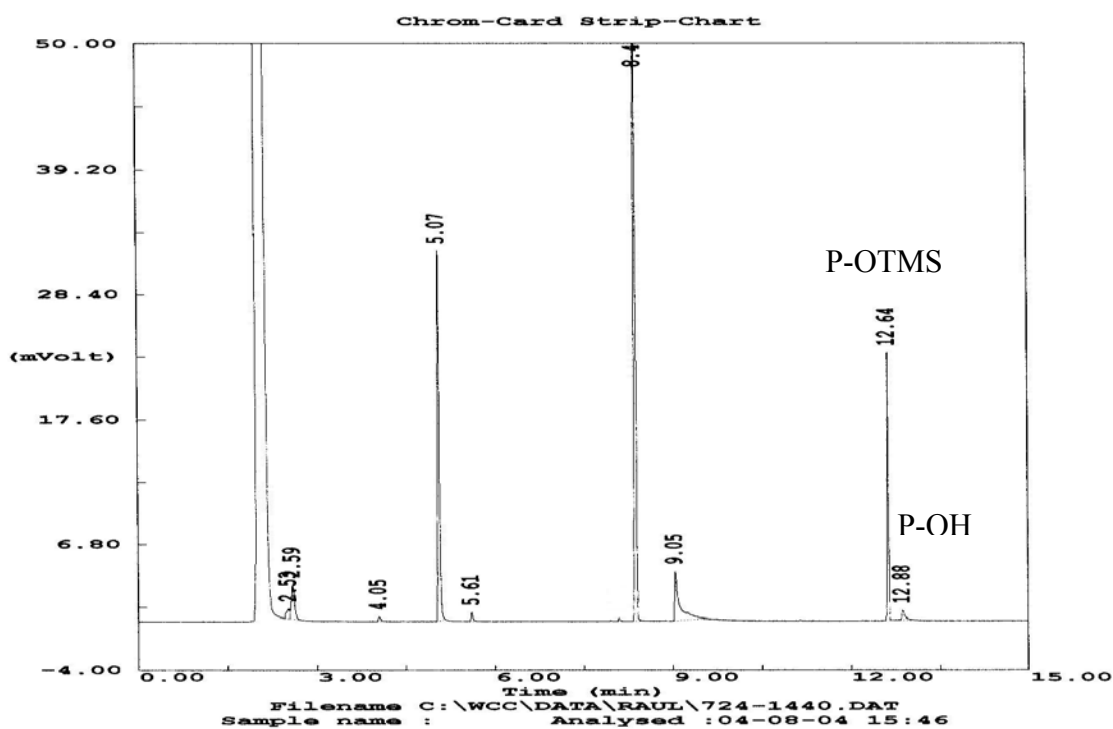
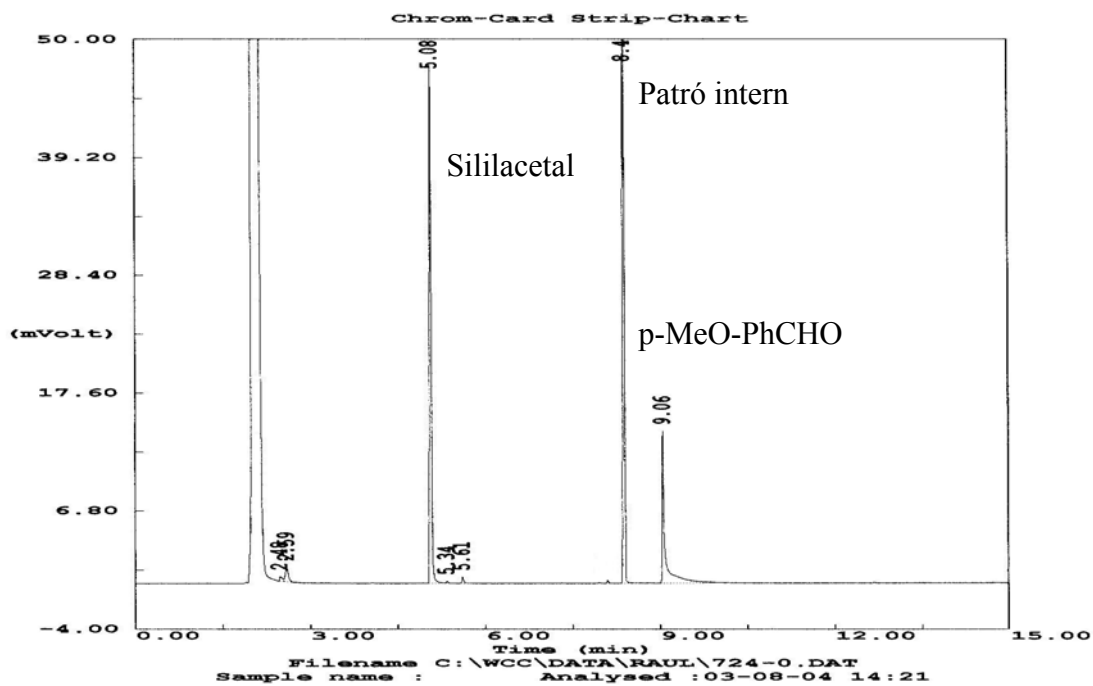
2,2-dimetil-3-(4-clorofenil)-3-(trimetilsililoxi)propanoat de metil (P-OTMS). ($M^+=314$)2,2-dimetil-3-(4-clorofenil)-3-hidroxiopropanoat de metil (P-OH). ($M^+=242$)

6.32- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de tipus Mukaiyama entre el para-cianobenzalhid i el metiltrimetilsililoxiacetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C, i espectres de MS dels productes.



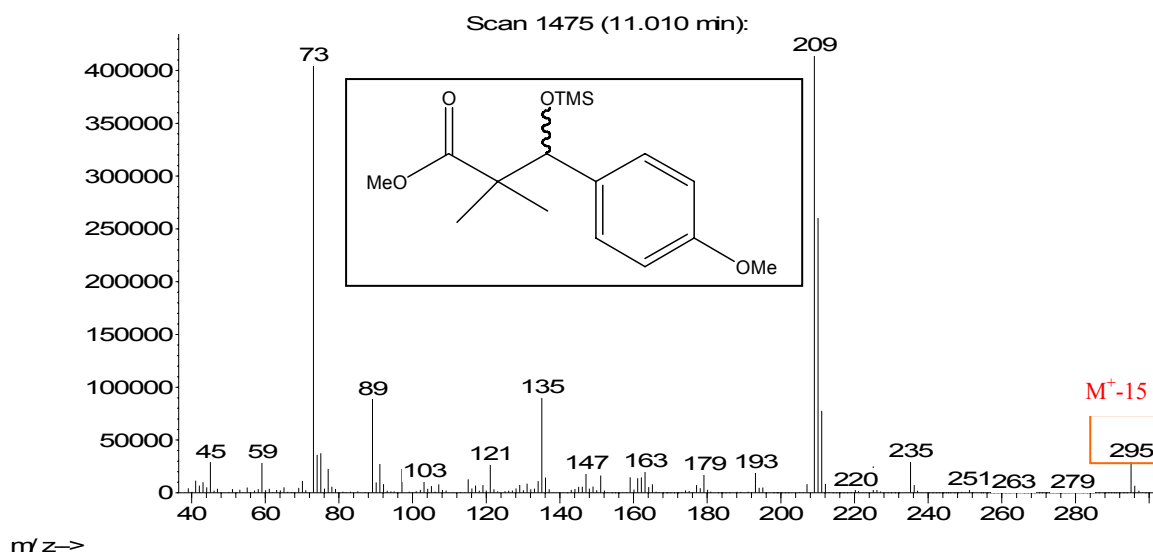
2,2-dimetil-3-(4-cianofenil)-3-(trimetilsililoxi)propanoat de metil (P-OTMS). ($M^+=305$)2,2-dimetil-3-(4-cianofenil)-3-hidroxiopropanoat de metil (P-OH). ($M^+=233$)

6.33- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de tipus Mukaiyama entre el para-metoxibenzaldehyd i el metiltrimetilsililoxiacetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C, i espectres de MS dels productes.

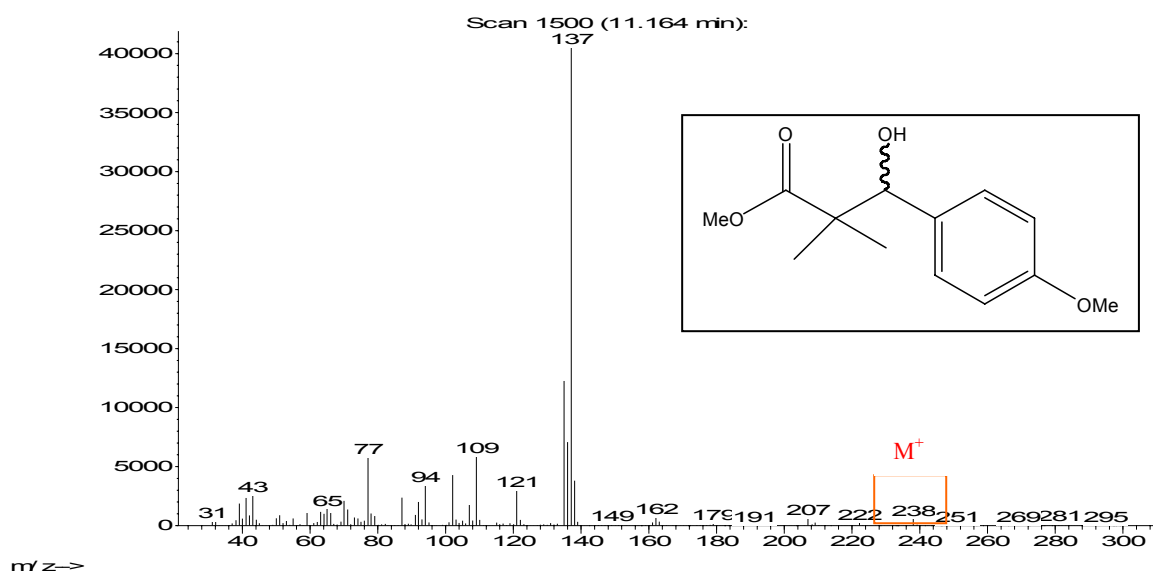


2,2-dimetil-3-(4-metoxifenil)-3-(trimetilsililoxi)propanoat de metil (P-OTMS). ($M^+=310$)

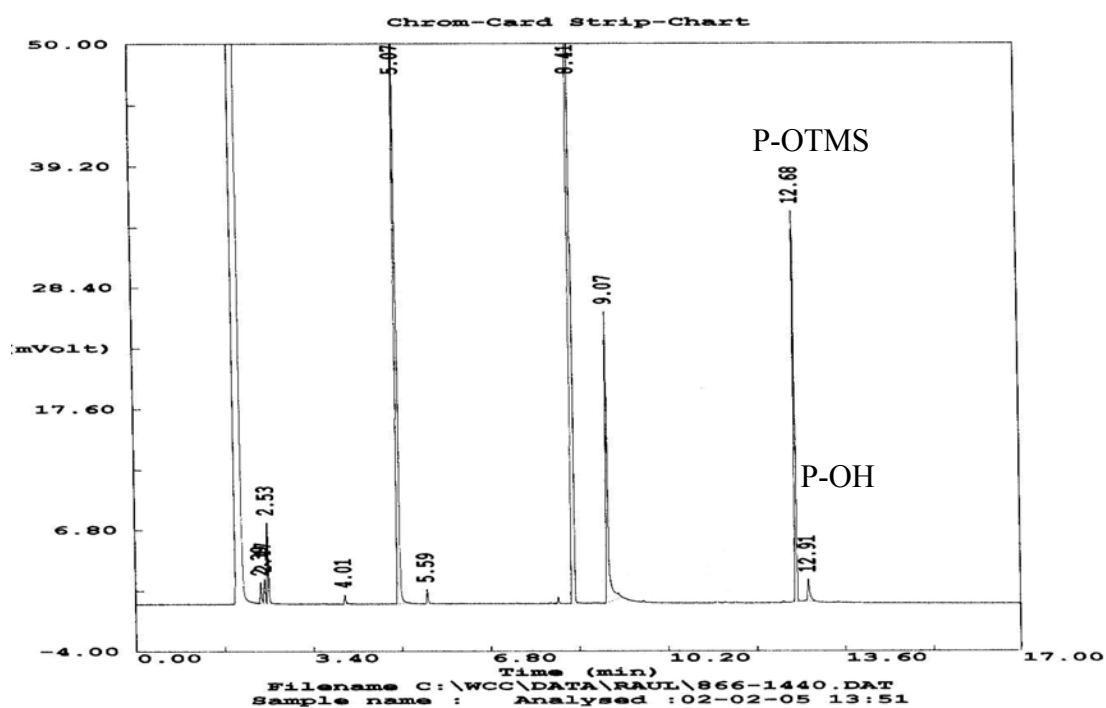
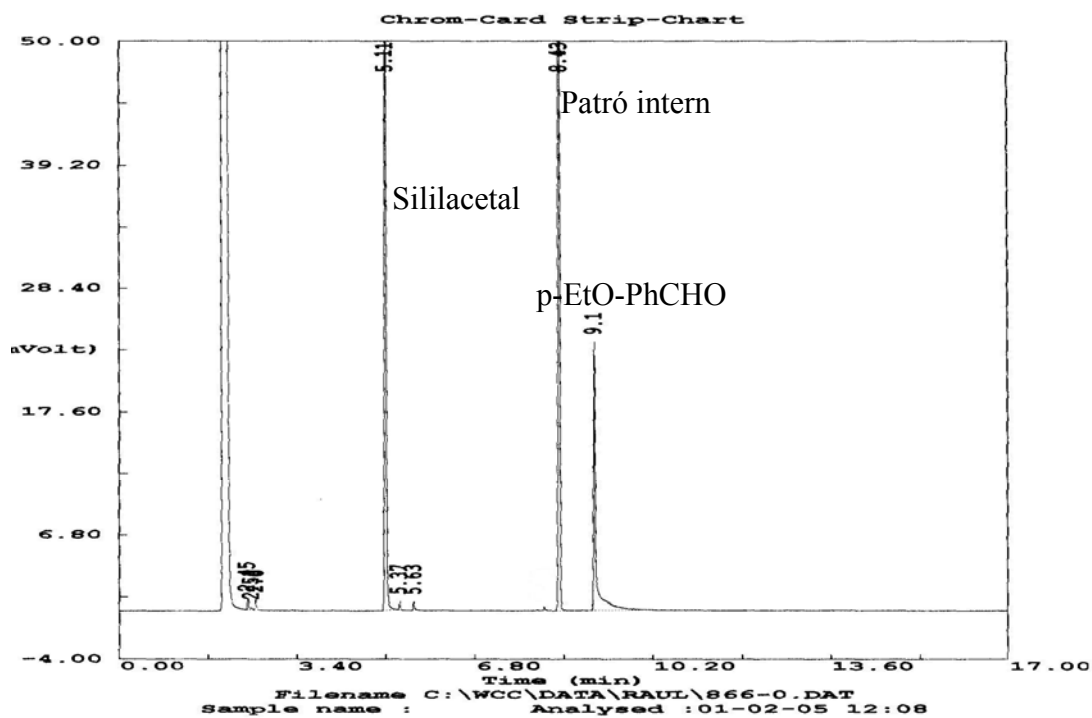
Abundance

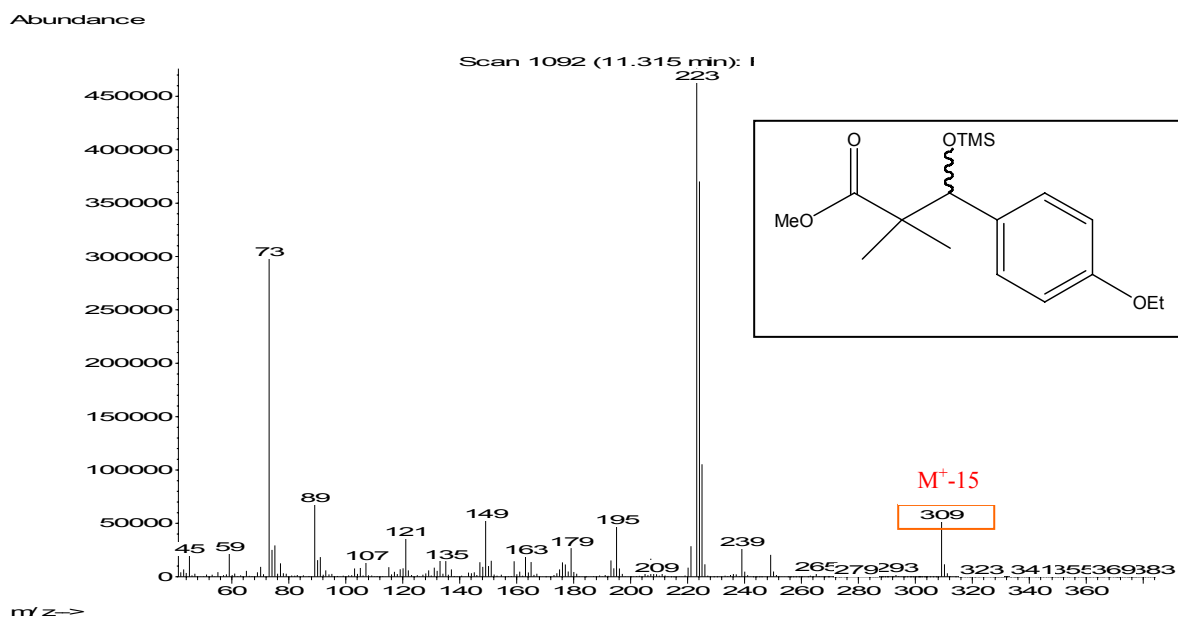
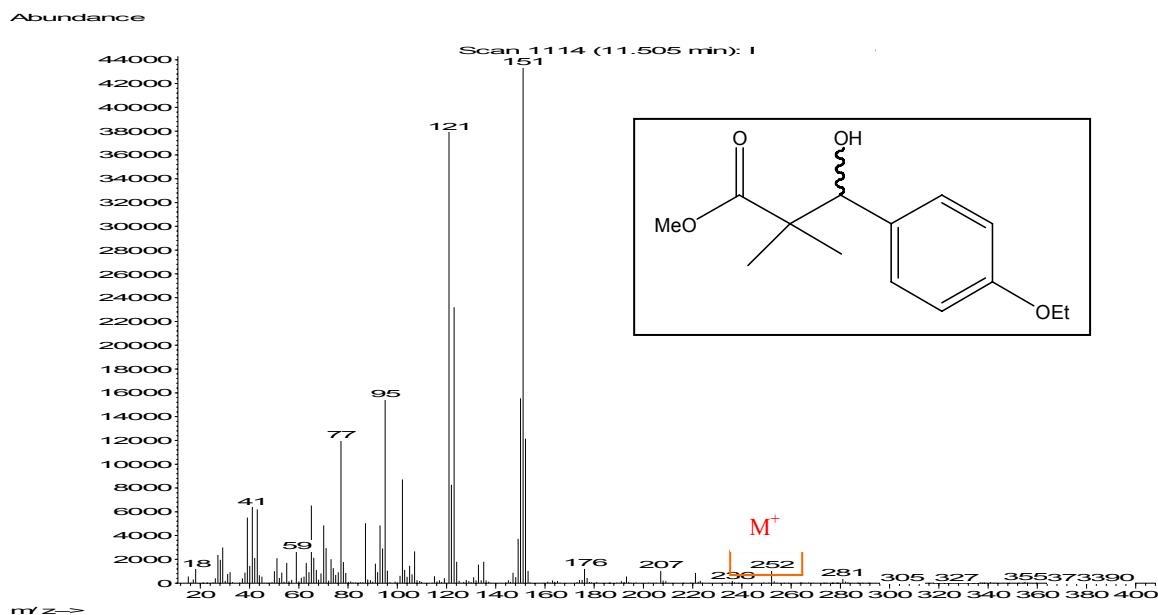
2,2-dimetil-3-(4-metoxifenil)-3-hidroxiopropanoat de metil (P-OH). ($M^+=238$)

Abundance

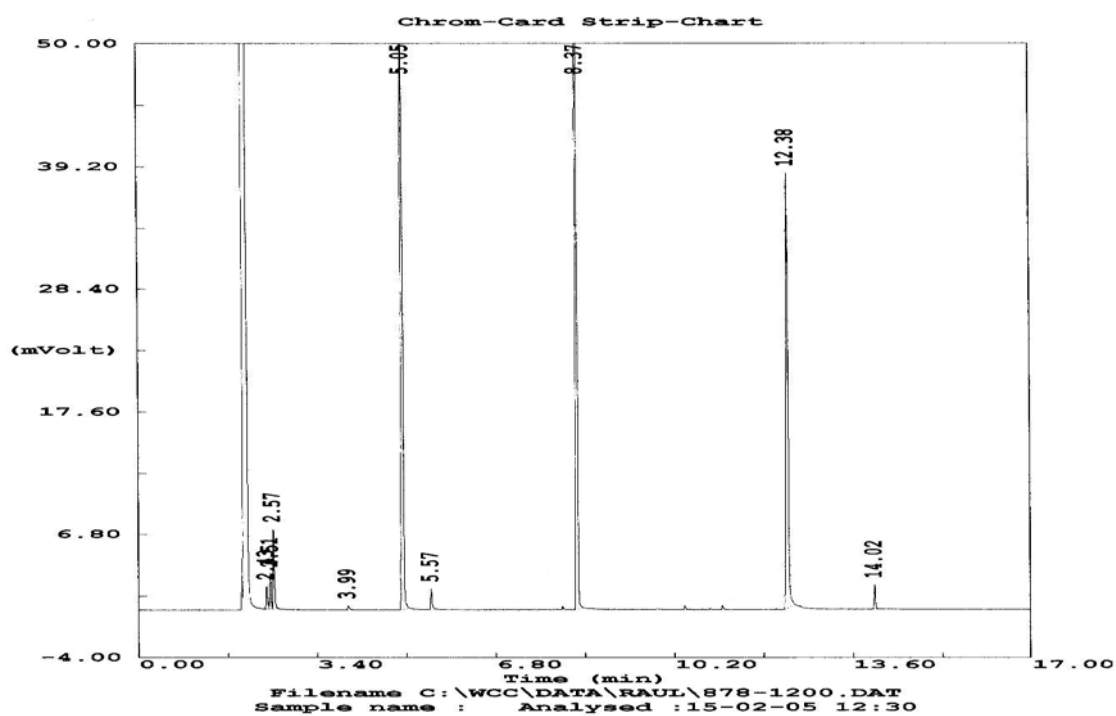
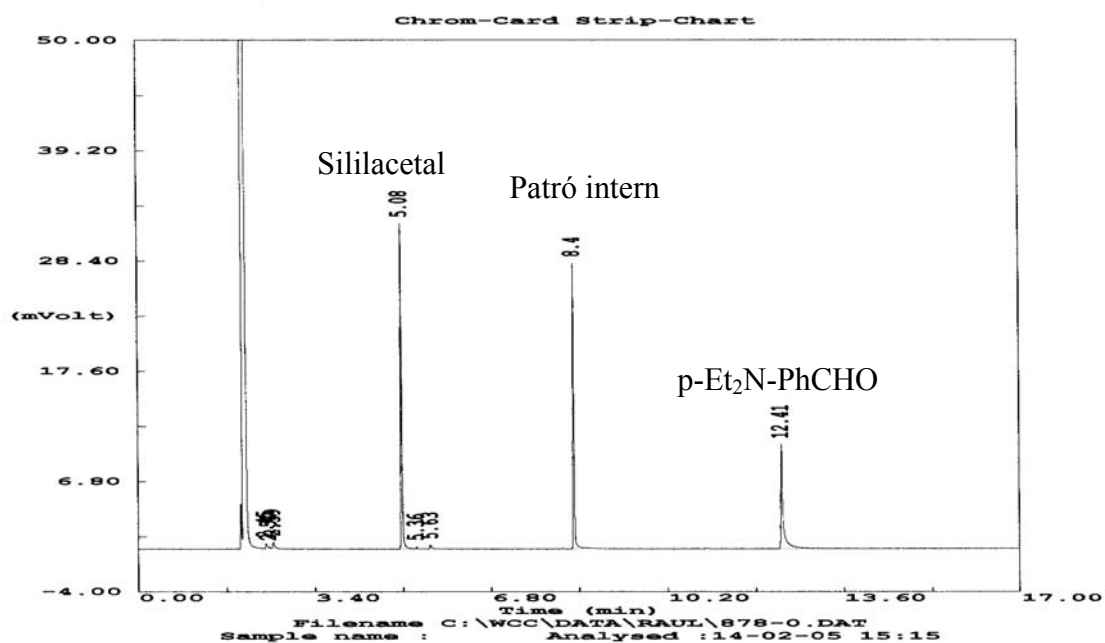


6.34- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de tipus Mukaiyama entre el para-etoxibenzaldehyd i el metiltrimetilsililoxiacetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C, i espectres de MS dels productes.

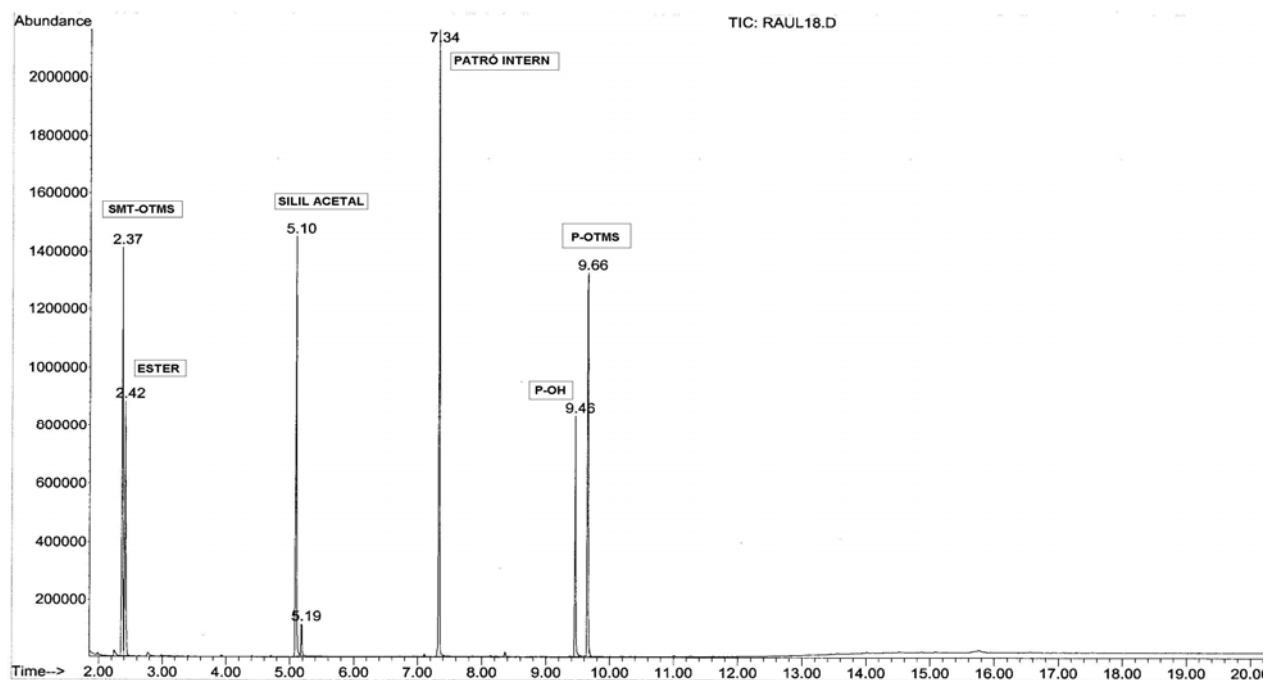


2,2-dimetil-3-(4-etoxifenil)-3-(trimetilsililoxi)propanoat de metil (P-OTMS). ($M^+=324$)2,2-dimetil-3-(4-etoxifenil)-3-hidroxiopropanoat de metil (P-OH). ($M^+=252$)

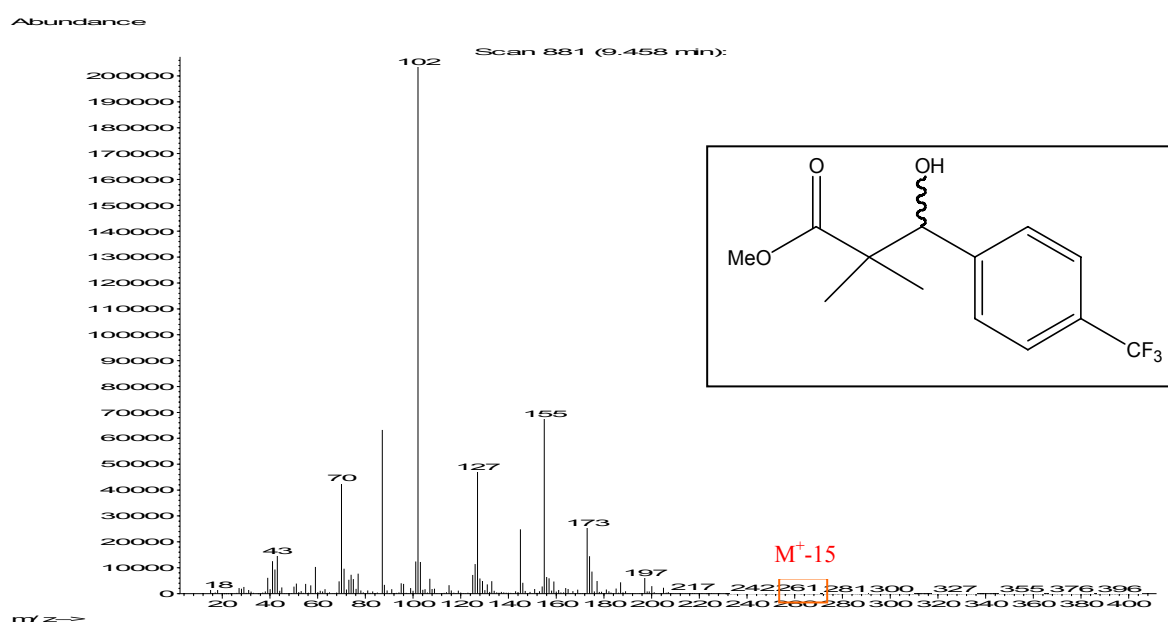
6.35- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de tipus Mukaiyama entre el para-dietilaminobenzaldehyd i el metiltrimetilsililoxiacetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C.



6.36- Cromatogrames de GC de la reacció de condensació de tipus Mukaiyama entre el para-trifluorometilbenzalhid i el metiltrimetilsililoxi acetal de dimetilcetena catalitzada pel tamís molecular Ti-MCM-41 a 40°C, i espectres de MS dels productes.

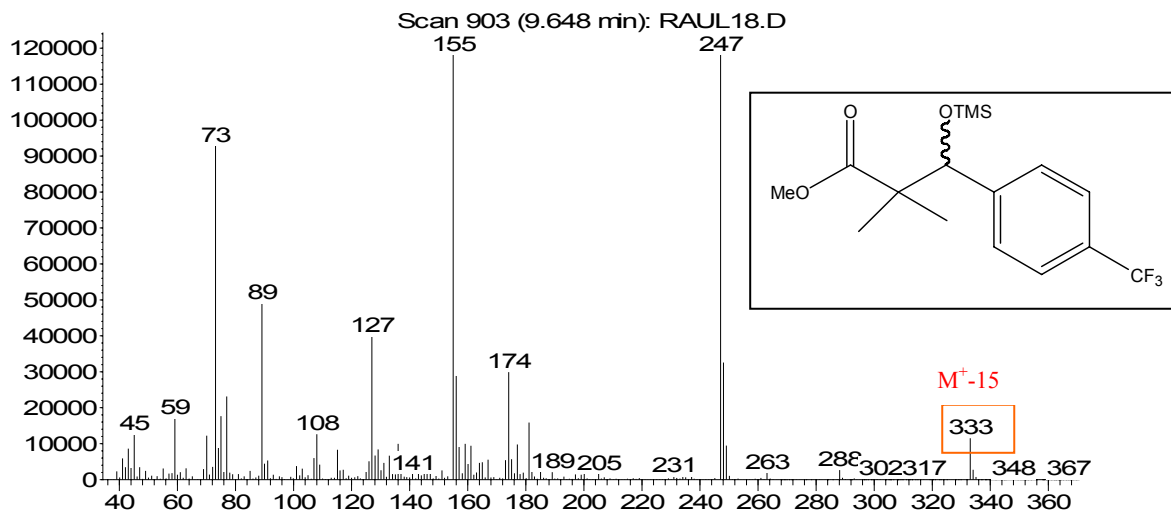


2,2-dimetil-3-(4-trifluorometilfenil)-3-hidroxioproanoat de metil (P-OH). ($M^+ = 276$)



2,2-dimetil-3-(4-trifluorometilfenil)-3-(trimetilsililoxi)propanoat de metil (P-OTMS).
($M^+ = 348$)

Abundance



$m/z \rightarrow$

7- Bibliografia per ordre alfabètic.

- ¹⁹⁷ Aguiar, E. F. S., Valle, M. L. M., Silva, M. P., Silva, D. F., *Zeolites*, **1995**, *15*, 620.
- ⁸ Anastas, P. T., Warner, J. C., "*Green chemistry: Theory and Practice*", *Oxford Univ Press: New York*, **1998**, 30.
- ²⁰⁴ Aramendia, M.A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, J.M., Ruiz, J.R., Urbano, F.J., *Appl. Catal. A*, **2003**, *255*, 301.
- ¹⁷ Arrhenius, S.Z., *Physik. Chem.*, **1887**, *1*, 631.
- ⁷¹ Banno, K., Mukaiyama, T., *Chem. Lett.*, **1975**, 741.
- ⁵⁴ Barriault, L., Ang, P. J. A., Lavigne, R. M. A., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 1317.
- ¹ Berzelius, J.J., *Ann. Chim. Phys.*, **1836**, *61*, 146.
- ¹⁴⁹ Beck, J.S., Vartulli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10834.
- ²²⁶ Bellusi, G., Zambelli, L., Corma, A., Domine, M.E., *Eur. Patent Appl.*, *1403358*, **2004**, *EniTecnologie*.
- ¹⁷⁸ Blasco, T., Cambor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Guil, J. M., Martínez, J. A., Perdigón-Melón, J. A., Valencia, S., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 75.
- ¹⁸⁰ Blasco, T., Cambor, M. A., Corma, A., Esteve, P., Martínez, A., Prieto, C., Valencia, S., *Chem. Commun.*, **1996**, 2367.
- ¹⁵³ Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T., Perez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1995**, *156*, 65.
- ⁶ Bosnich, B., Whelan, J., Odenkirk, W., Hollis, T. K., *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 5415.
- ⁵⁰ Brindaban, C. R., Manika, S., Sanjay, B., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 1989.
- ¹⁹ Brönsred, J.N., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1923**, *42*, 718.
- ¹¹² Brownbridge, P., *Synthesis*, **1983**, *1*, 85.
- ¹⁸⁴ Cambor, M. A., Corma, A., Valencia, S., *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2137.
- ¹⁸¹ Cambor, M. A., Constantini, M., Corma, A., Gilbert, L., Esteve, P., Martínez, A., Valencia, S., *Chem. Commun.*, **1996**, 1339.
- ¹⁷⁹ Cambor, M. A., Corma, A., Pérez-Pariente, J., *Zeolites*, **1993**, *13*, 82.
- ⁶⁸ Carreira, E. M., *Comprehensive Asymm. Cat. I-III*, **1999**, *3*, 997.
- ¹²⁸ Chan, T.H., Brook, M.A., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 2943.
- ¹³⁷ Charleux, B., Pichot, C., *Polymer.*, **1993**, *34*, 195.

- ⁴ Clark, J. H., Wilson, K., *Pure and Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1313.
- ¹⁶⁰ Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Navarro, M.C., Primo, J., *J. Catal.*, **1996**, 161, 783.
- ¹⁴² Climent, M.J., Corma, A., Velty, A., *Appl. Catal. A:General*, **2004**, 263, 155.
- ¹⁴³ Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Velty, A., *J. Catal.*, **2004**, 221, 474.
- ²⁰⁸ Climent, M. J., Corma, A., Iborra, S., Epping, K., Velty, A., *J. Catal.*, **2004**, 225, 316.
- ²¹⁰ Climent, M. J., Corma, A., García, H., Guil-López, R., Iborra, S., Fornés, V., *J. Catal.*, **2001**, 197, 385.
- ⁵⁷ Corma, A.; Iborra, S.; Mifsud, M.; Renz, M., *Arkivoc*, **2005**, 9, 124.
- ¹³⁸ Corma, A., Iborra, S., Mifsud, M., Renz, M., *J. Catal.*, **2005**, 234, 96.
- ¹⁴¹ Corma, A., Hamid, S.B.A., Iborra, S., Velty, A., *J. Catal.*, **2005**, 234, 340.
- ¹⁴⁰ Corma, A., Iborra, S., Mifsud, M., Renz, M., Susarte, M., *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, 346, 257.
- ⁵⁸ Corma, A.; Fornés, V.; Iborra, S.; Mifsud, M.; Renz, M., *J. Catal.*, **2004**, 22, 67.
- ¹⁴⁶ Corma, A., Garcia, H., Leyva, A., Primo, A., *Appl. Catal. A:General*, **2004**, 257, 77.
- ⁷ Corma, A., Garcia, H., *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 4307.
- ¹⁴⁴ Corma, A., Domine, M.E., Valencia, S., *J. Catal.*, **2003**, 215, 294.
- ¹⁴⁵ Corma, A., Garcia, H., Leyva, A., Primo, A., *Appl. Catal. A:General*, **2003**, 247, 41.
- ²⁰² Corma, A., *J. Catal.*, **2003**, 216, 298.
- ³⁵ Corma, A., Garcia, H., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3837.
- ¹⁶⁶ Corma, A., Fornés, V., Díaz, U., *Chem. Commun.*, **2001**, 2642.
- ¹⁷⁶ Corma, A., Fornés, V., Diaz, U., *PCT Int. Appl.*, CODEN:PIXXD2 WO 2001005705, **2001**, 21.
- ¹⁸⁶ Corma, A., Navarro, M.T., Rey, F., Rius, J., Valencia, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2277.
- ¹⁸⁸ Corma, A., Navarro, M.T., Rey, F., Valencia, S., *Chem. Commun.*, **2001**, 1486.
- ¹⁹¹ Corma, A., Navarro, M. T., Nemeth, L. T., Renz, M., *Chem. Commun.*, **2001**, 412, 423.
- ¹⁷⁵ Corma, A., Fornés, V., Díaz, U., *Chem. Commun.*, **2001**, 2642.
- ²²¹ Corma, A., Jordá, J.L., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J., Rey, F., Tsuji, J., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2000**, 129, 169.
- ¹⁸² Corma, A., Valencia, S., (*UOP LLC.*) *US Pat.*, 5,968,473, **1999**.
- ¹⁷² Corma, A., Fornés, V., Perguer, S.B.C., Maesen, Th.L., *Nature*, **1998**, 396, 353.

- ¹⁹² Corma, A., Fornés, V., Perguer, S. B., Maesen, Th. L. M., Buglass, J. G., *Nature*, **1998**, 396, 353.
- ²²² Corma, A., Domine, M.E., Gaona, J.A., Jorda, J.L., Navarro, M.T., Rey, F., Pérez-Pariente, J., Tsuji, J., McCulloch, B., Nemeth, L.T., *Chem. Commun.*, **1998**, 2211.
- ¹⁵¹ Corma, A., Jordá, J.L., Navarro, M.T., Rey, F., *Chem. Commun.*, **1998**, 1899.
- ¹⁶² Corma, A., Fornés, V., Perguer, S.B.C., *WO 9717290 A1*, **1997**.
- ¹⁶⁸ Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F., *Catal. Lett.*, **1996**, 39, 153.
- ³⁴ Corma, A., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 559.
- ¹⁷⁰ Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F., *Chem. Commun.*, **1995**, 1635.
- ¹⁵⁰ Corma, A., Fornés, V., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J., *J. Catal.*, **1994**, 148, 569.
- ¹⁵² Corma, A., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J., *Chem. Commun.*, **1994**, 147.
- ¹⁹⁰ Corma, A., Corell, C., Llopis, F., Martínez, A., Pérez-Pariente, J., *Appl. Catal. A: General*, **1994**, 115, 121.
- ⁷³ Danishefsky, S., Vaughan, K., Gadwood, R. C., Tsuzuki, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4262.
- ¹¹⁸ Denmark, S. E., Stavenger, R. A., *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 432.
- ²⁰⁹ Delsarte, S., Florea, M., Grange, P., *Silicates Industriels* **2004**, 69, 69.
- ¹⁷⁴ Díaz-Morales, U., *Tesi Doctoral, Institut de Tecnologia Química, Univ. Politècnica de València*, **2001**.
- ²¹⁹ Doménech, A., Corma, A., García, H., Valencia, S., *Topics in Catal.*, **2000**, 11, 401.
- ¹⁹³ Domine, M. E., Corma, A., Fornés, V., Díaz, U., Jordá, J. L., Rey, F., *WO 0034181 A1*, **2000**.
- ²⁰⁶ Drezdon, M. A., *Inorg. Chem.*, **1998**, 27, 4628.
- ¹³¹ Dubac, J., Gaspard-Iloughmane, H., Le Roux, C., *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 1835.
- ⁷⁰ Effenberger, F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1969**, 8, 295.
- ¹²⁷ Evans, D.A., Kim, A.S., Metternich, R., Novack, V.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5921.
- ¹³⁶ Evans, D.A., Murry, J.A., Kozlowski, M.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 5814.
- ¹¹⁴ Evans, D. A., Dart, M. J., Duffy, J. L., Yang, M. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 4322.
- ¹¹¹ Evans, D. A., Gage, J. R., Leighton, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 9334.

- ⁴² Evans, D. A., Nelson, J. V., Taber, T. R., "Stereoselective Aldol Condensations", *Topics in Stereochemistry, New York*, **1982**, 13, 2.
- ¹²⁴ Ewing, W.R., Harris, B.D., Li, W.R., Joullie, M.M., *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3757.
- ¹⁸ Franklin, E.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, 274.
- ¹⁶ Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)*, **1815**, 95, 136.
- ¹⁵ Gay-Lussac, *Ann. Chim. (Paris)*, **1814**, 91, 5.
- ¹²⁹ Gennari, C., Moresca, D., Vieth, S., Vulpetti, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1618.
- ¹¹⁷ Gennari, C., Beretta, M. G., Bernardi, A., Moro, G., Scolastico, C., Todeschini, R., *Tetrahedron*, **1986**, 42, 893.
- ²²⁵ Gianotti, E., Frache, A., Coluccia, S., Thomas, J.M., Maschmeyer, T., Marchese, L., *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2003**, 204-205, 483.
- ²⁶ Gillespie, R.J., Peel, T.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 5173.
- ²⁵ Gillespie, R.J., Peel, T.E., *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1972**, 9, 1.
- ¹² Gin, D.L., Zhou, W.J., Gu, W., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1949.
- ⁴⁷ Godet, T., Bonvin, Yannick; Vincent, G., Merle, D., Thozet, A., Ciufolini, M. A., *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3281.
- ²¹⁷ Gröger, H., Vogel, E.M., Shibasaki, M., *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 1137.
- ¹¹³ Gung, B. W., Zhu, Z., Fouch, R. A., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 2860.
- ¹⁶³ Gunnewgh, E.A., Gopie, S.S., Van Bekkum, H., *J. Mol. Catal.*, **1996**, 106, 151.
- ¹³⁰ Hagiwara, H., Kimura, K., Uda, H., *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, **1992**, 1, 693.
- ¹³⁹ Hamid, S.B.A., Abdullah, F.Z., Ariyanchira, S., Mifsud, M., Iborra, S., Corma, A., *Catal. Today*, **2004**, 97, 271.
- ¹¹⁰ Hassfeld, J., Kalesse, M., *Synlett.*, **2002**, 12, 2007.
- ¹³² Hayashi, T., Sawamura, M., Ito, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 6405.
- ¹²⁶ Heathcock, C.H., Davidsen, S.K., Hug, K.T., Flippin, L.A., *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 3027.
- ⁷⁴ Heathcock, C. H., Norman, M. H., Uehling, D. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2797.
- ¹²⁵ Heathcock, C.H., Hug, K.T., Flippin, L.A., *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 5973.
- ⁶³ Heathcock, C.H., "Asymmetric syntheses" Vol. 3, J.D. Morrison(Ed.), *Academic Press, New York*, **1984**, cap. 2.

- ³ Hinshelwood, C.N., “*The structure of Physical Chemistry*” Oxford Univ. Press, New York, **1951**, 369.
- ⁴⁸ Hiroi, K., Kaneko, M., Ishii, M., Kato, F., *Tetrahedron: Asym.*, **2003**, *14*, 2875.
- ¹²⁰ Hollis, T. K., Bosnich, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *117*, 4570.
- ⁹⁶ Hosomi, A., Nakagawa, T., Miura, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 536.
- ⁵³ Ikemoto, T., Ito, T., Nishiguchi, A., Tomimatsu, K., *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10851.
- ²¹⁸ Ikeue, K., Yamashita, H., Takewaki, T., Davis, M.E., Anpo, M., *J. Synchrotron Rad.*, **2001**, *8*, 602.
- ⁶⁹ Isler, O., Schudel, P., *Adv. Org. Chem.*, **1963**, *14*, 115.
- ⁷⁵ Ishitani, H., Ueno, M., Kobayashi, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 8180.
- ⁸⁷ Itsuno, S., Komura, K., *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 8237.
- ¹⁰⁸ Iwamoto, M., Ishitani, M., *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *44*, 299.
- ⁶⁵ Iwasawa, N., Mukaiyama, T., *Chem. Lett.*, **1982**, 1441.
- ¹⁸³ Jacquot, R., Corma, A., Domine, M. E., *FR Demande*, 2835251, **2003**.
- ¹⁹⁹ Jia, C., Beaunier, P., Massiani, P., *Microp. Mesop. Mater.* **1998**, *24*, 69.
- ¹⁵⁷ Jordà-Moret, J.L., *Tesi Institut de Tecnologia Química, Universitat Politècnica de València*, **2001**.
- ¹⁹⁵ Karge, H. C., Zhang, Y., Beyer, H. K., *Catal. Lett.*, **1992**, *12*, 147.
- ¹⁹⁴ Karge, H. G., Beyer, H. K., “*Zeolite chemistry and catalysis*”, P. A. Jacobs et al. (Eds), Elsevier Science Publishers, B. V. Amsterdam, **1991**, 547,.
- ¹⁹⁸ Karge, H. G., Maurodinova, V., Zheng, Z., Beyer, H. K., *Appl. Catal.*, **1991**, *75*, 343.
- ¹³³ Kita, Y., Yasuda, H., Tamura, O., Itoh, F., Ke, Y.Y., Tamura, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1985**, *26*, 5777.
- ¹⁰⁹ Kiyooka, S., Shahid, K. A., Goto, F., Okazaki, M., Shuto, Y., *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 7967.
- ¹⁶² Kloestra, K.R., Van Bekkum, H.J., *J. Chem. Res.*, **1995**, 26.
- ¹⁶⁵ Kloestra, K.R., Van Bekkum, H., *Chem. Commun.*, **1995**, 1005.
- ⁸⁸ Kobayashi, S., Manabe, K., Iimura, S., *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 7673.
- ²⁰¹ Kobayashi, S., Manabe, K., Iimura, S., *Chem. Commun.* **2002**, 94.
- ²⁰³ Kobayashi, S., Mori, Y., Manabe, K., *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 2537.
- ¹¹ Kobayashi, S., Manabe, K., Mori, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2815.

- ⁸⁶ Kobayashi, S., Nagayama, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 567.
- ⁹² Kobayashi, S., Nagayama, S., Wakabayashi, T., Mori, Y., Manabe, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7202.
- ⁷⁹ Kobayashi, S., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, *1*, 15.
- ⁹¹ Kobayashi, S., Manabe, K., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 3773.
- ⁵⁶ Kobayashi, S., *Pure and Appl. Chem.*, **1998**, *70*, 1019.
- ⁸⁵ Kobayashi, S., Nagayama, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2985.
- ⁹⁰ Kobayashi, S., Wakabayashi, T., *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 5389.
- ²¹⁵ Kobayashi, S., Nagayama, S., Busujima, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8287.
- ⁸⁴ Kobayashi, S., Wakabayashi, T., Nagayama, S., Oyamada, H., *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 4559.
- ⁷⁸ Kobayashi, S., Hachiya, I., *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 3590.
- ⁴⁴ Kobayashi, S., Uchiri, H., Shiina, I., Mukaiyama, T., *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 1761.
- ¹²² Kobayashi, S., Horibe, M., *Synlett.*, **1993**, 855.
- ⁴⁶ Koltunov, K. Y., Walspurger, S., Sommer, J., *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, *19*, 4039.
- ¹⁶⁴ Kpzheunikov, I.V., Sinnema, A., Jansen, R.J.J., Pamin, K., Van Bekkum, H., *Catal. Lett.*, **1995**, *30*, 241.
- ¹⁴⁷ Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartulli, J.C., *US Pat. 5,098,684*, **1992**.
- ¹⁴⁸ Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartulli, J.C., Beck, J.S., *Nature*, **1992**, *359*, 710.
- ¹⁰² Kumar, R., Sasidharan, M., *J. Catal.*, **2003**, *220*, 326.
- ¹⁰¹ Kumar, R., Paul, V., Srinivasan, K.V., Raju, S., Sasidaran, M., *Chem. Commun.*, **1996**, *2*, 129.
- ⁹⁷ Landau, M. V., Herskowitz, M., Kaliya, M. L., Jyothi, T. M, *Chem. Commun.*, **2001**, 992.
- ¹⁴ Le Grand, H.E., *Ann. Sci.*, **1974**, *31*, 213.
- ¹⁰⁶ Lemaire, M., Rechavi, D., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3467.
- ²⁴ Lewis, G.N., *J. Franklin Inst.*, **1938**, *226*, 293.
- ²³ Lewis, G.N., *"Valence and structure of atoms and molecules"*, New York: The Catalog Company, **1923**.
- ²² Lewis, G.N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, *38*, 762.
- ⁹ Lindstroem, U. M., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 2751.

- ⁴⁰ Liu, H. J., Freng, W. M., Kim, J. B., Browne, E. N. C., *Can. J. Chem.*, **1994**, 72, 2163.
- ⁹³ Li, C-J., Wang, D., Bu, Y-P., Chen, Y-J., Tian, H-Y., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 1803.
- ¹⁰⁰ Loh, T-P., Ji, S-J., Chen, S-L., *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 375.
- ⁹⁴ Loh, T-P., Li, X-R., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 10789.
- ²⁰ Lowry, T., *Chem. Ind. (London)*, **1923**, 42, 1048.
- ⁵⁵ Ma, J.A., Cahard, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4566.
- ²²² Manabe, K., Kobayashi, S., *Tet. Lett.*, **1999**, 40, 3773.
- ²²³ Manabe, K., Mori, Y., Nagayama, S., Odashima, K., Kobayashi, S., *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 296, 158.
- ⁶⁰ Mahrwald, R., *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1095.
- ²¹⁴ Matsushashi, H., Tanaka, M., Nakamura, H., Arata, K., *Appl. Catal. A*, **2001**, 208, 1.
- ¹⁵⁴ Maschmeyer, T., Rey, F., Sankar, G., Thomas, J.M., *Nature*, **1995**, 378, 159.
- ³⁶ Mikami, K., Shimizu, M., *Chem Rev.*, **1992**, 92, 1021.
- ⁴⁵ Miyashita, M., Shiina, I., Miyoshi, S., Mukaiyama, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66, 1516.
- ¹¹⁹ Miura, K., Nakagawa, T., Hosomi, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 536.
- ²²¹ Mori, Y., Kobayashi, J., Manabe, K., Kobayashi, S., *Tetrahedron*, **2002**, 58, 8263.
- ²²⁰ Mori, Y., Manabe, K., Kobayashi, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2816.
- ²²⁴ Morohashi, N., Hattori, T., Yokomakura, K., Kabuto, C., Miyano, S., *Tet. Lett.*, **2002**, 43, 7769.
- ³⁸ Mukaiyama, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5590.
- ³⁷ Mukaiyama, T., *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8609.
- ²¹² Mukaiyama, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 16, 817.
- ⁷⁶ Mukaiyama, T., Kobayashi, S., Shina, I., Uchiro, H., *Tetrahedron*, **1993**, 49, 1761.
- ⁴³ Mukaiyama, T., "The Directed Aldol Reaction", *Org. React.*, New York, **1982**, 28, 203.
- ⁶⁷ Mukaiyama, T., Banno, K., Narasaka, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 7503.
- ⁷² Mukaiyama, T., Hayashi, M., *Chem. Lett.*, **1974**, 15.
- ⁶⁶ Mukaiyama, T., Inomata, K., Muraki, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 967.
- ⁶⁴ Mukaiyama, T., Inamata, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 3215.
- ¹¹⁶ Myers, A.G., Widdowson, K.L.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 9672.
- ¹²³ Naruse, Y., Ukai, J., Ikeda, N., Yamamoto, H., *Chem. Lett.*, **1995**, 1451.

- ¹⁸⁹ Nicolopoulos, S., González-Calbet, J.M., Vallet-Regí, M., Corma, A., Corell, C., Guil, J.M., Pérez-Pariente, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8947.
- ¹³⁴ Odenkirk, W., Whelan, J., Bosnich, B., *Tetrahedron Lett.*, **1992**, *33*, 5729.
- ¹⁰ Okuhara, T., *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 3641.
- ² Ostwald, W., *Physik. Z.*, **1902**, *3*, 313.
- ¹¹⁵ Otera, J., Fujita, Y., Sakuta, N., Fujita, M., Fukuzumi, S., *J. Org. Chem.*, **1996**, *61*, 2951.
- ⁶² Palomo, C., Oiarbide, M., Garcia, J. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, *33*, 65.
- ⁶¹ Palomo, C., Oiarbide, M., Garcia, J. M., *Chem. A. Eur. Jour.*, **2002**, *8*, 36.
- ²⁰⁵ Parker, L.M., Milestone, N.B., Newman, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, *34*, 1196.
- ³¹ Pearson, R. G., *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 403.
- ³⁰ Pearson, R. G., *J. Chem. Educ.*, **1987**, *64*, 561.
- ³³ Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 6801;
- ³² Pearson, R.G., "*Hard and soft acids and basis*", Strondsburg, P.A:Hutchinson and R., **1973**.
- ²⁹ Pearson, R. G., *J. Chem.*, **1968**, *45*, 643.
- ²⁸ Pearson, R. G., *Chem. Br.*, **1967**, *3*, 103.
- ²⁷ Pearson, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3533.
- ¹⁵⁶ Peña, M. L., Dellarocca, V., Rey, F., Corma, A., Coluccia, S., Marchese, L., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, *44-45*, 345.
- ¹⁵⁸ Peña-Lopez, M.L., *Tesi Doctoral, Institut de Tecnologia Química, Universitat Politècnica de València*, **2002**.
- ¹⁷³ Perguer, S.B.C., *Tesi Doctoral, Institut de Tecnologia Química, Universitat Politècnica de València*, **1997**.
- ³⁹ Pivsa-Art, S., Okuro, K., Miura, M., Murata, S., Nomura, M., *J. Chem. Perkin Trans.*, **1994**, *1*, 1703.
- ⁴¹ Pindur, U., Lutz, G., Otto, C., *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 741.
- ⁹⁹ Prajapati, D., Gohain, M., *Tetrahedron*, **2004**, *60*, 815.
- ¹⁶¹ Reddy, K.M., Song, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *210*, 137.
- ¹⁰⁷ Reetz, M. T., Giebel, D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2498.
- ⁷⁷ Reetz, M. T., Fox, D. N. A., *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, 1119.
- ¹²¹ Reetz, M.T., Kyung, S.H., Bolm, C., Zierke, T., *Chem. Ind.*, **1986**, 824.

- ¹⁵⁵ Rey, F., Sankar, G., Maschmeyer, T., Thomas, J. M., Bell, R. G., *Topics Catal.*, **1996**, *3*, 121.
- ¹³ Riedman, S.R., "Antoine Lavoisier: scientist and citizen", *Abelard-Schuman*, **1957**.
- ¹⁰⁵ Salvadori, P., Pini, D., Mandoli, A., Orlandi, S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2519.
- ¹⁸⁷ Sastre, G., Vidal-Moya, J.A., Blasco, T., Rius, J., Jordá, J.L., Navarro, M.T., Rey, F., Corma, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4722.
- ⁴⁹ Sato, T., Wakahara, Y., Otera, J., Nozaki, H., *Tetrahedron*, **1991**, *47*, 9773.
- ¹³⁵ Sato, S., Matsuda, I., Izumi, Y., *Tetrahedron Lett.*, **1986**, *27*, 5517.
- ¹⁷¹ Sayari, A., Karra, V., Reddy, J.S., Moudrakovski, I., *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 16376.
- ⁸⁰ Sawamoto, M., Kamigaito, M., Satoh, K., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4660.
- ¹⁷⁷ Serrano, D. P., Uguima, M. A., Ovejero, G., Van Grieken, R., Camacho, M., *Microporous materials*, **1995**, *4*, 273.
- ¹⁹⁶ Scherzer, J., Ritter, R. E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **1978**, *17*, 219.
- ⁸² Shibasaki, M., Yamada, K., Yoshikawa, N., *Org. Synth.*, **2000**, *2*, 911.
- ⁸¹ Shibasaki, M., Ohrai, K., Sodeoka, M., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 2648.
- ⁵² Stevens, B. D., Nelson, S. G., *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 4375.
- ⁵ Sheldon, R. A., Dakka, J., *Catal. Today*, **1994**, *19*, 215.
- ¹⁰³ Schuchardt, U., Sheldon, R. A., Vargas, R. M., Sercheli, R., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *148*, 173.
- ¹⁰⁴ Sreedhar, B., Sateesh, M., Sridhar, C., Choudary, B. M., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, *212*, 237.
- ¹⁸⁵ Takewaki, T., Beck, L. W., Davis, M. E., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2674.
- ⁹⁸ Tanabe, Y., Matsumoto, N., Higashi, T., Misaki, T., Itoh, T., Yamamoto, M., Mitarai, K., *Tetrahdron*, **2002**, *58*, 8269.
- ¹⁶⁹ Tanev, P.T., Chibwe, M., Pinnavaia, T.J., *Nature*, **1994**, *368*, 321.
- ²¹³ Teck-Peng, L., Xu-Ran, L., *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 10789.
- ²⁰⁷ Tichit, D., Coq, B., *Cat. Tech.*, **2003**, *7*, 206.
- ¹⁸² Thomas, J. M., Sankar, G., Rey, F., Maschmeyer, T., *Nature*, **1995**, *378*, 159.
- ¹⁷² Ulagappan, N., Rao, C.N.R., *Chem. Commun.*, **1996**, 1047.
- ²¹ Usanovich, M., *Zh. Obsch. Khim.* **1939**, *9*, 182.
- ⁹⁵ Vandkar, Y.D., Gopal Reddy, B., Kumareswaran, R., *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 7493.

- ¹⁵⁹ Vartulli, J.C., Schmitt, K.D., Kresge, C.T., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., McCullen, S.B., Hellring, S.D., Beck, J.S., Schlenker, J.L., Olson, D.H., Sheppard, E.W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 84, 53.
- ⁸³ Wang, P.J., Li, J., Chen, D., Yu, L., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 3575.
- ⁵⁹ Wurtz, C. A., "Elements of modern chemistry." Fifth American edition. Revisat per Greene, Wm., Keller, H. F., **1895**, 778.
- ²¹⁶ Yamada, Y.M.A., Yoshikawa, N., Sasai, H., Shibasaki, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1996**, 36, 1871.
- ²⁰⁰ Yamamoto, H., Hasegawa, A., Ishihara, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4077.
- ⁸⁹ Yamamoto, H., Asakawa, K., Nakashima, H., Matsumoto, Y., Yanagisawa, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9319.
- ²²⁰ Yamamoto, H., Kaneeda, M., Nakamura, S., Ishihara, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 12854.
- ²¹¹ Yamamoto, Y., Maruyama, K., Matsumoto, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6963.