



INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA

CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

TRANSPOSICIÓN DEL EPÓXIDO DE β -PINENO EN MIRTANAL USANDO CATALIZADORES ÁCIDOS ALTERNATIVOS AL EMPLEO DE ZEOLITAS BETA SUSTITUIDAS CON Zr Y Sn

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE

PRESENTADO POR:
LINA MARCELA OROZCO ARBOLEDA

DIRIGIDO POR:
Prof. AVELINO CORMA CANÓS
Dr. MICHAEL RENZ

INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
VALENCIA, ESPAÑA
JULIO DE 2012

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1 Problemática actual de procesos industriales químicos	4
1.2 Biomasa.....	5
1.2.1 Terpenos.....	6
1.2.2 Beta pineno y su epóxido	9
1.2.3 Mirtanal	9
1.3 Catalizadores sólidos ácidos.....	10
1.3.1 Zeolitas.....	11
1.3.2 Zeolitas Beta sustituidas con Sn, Zr y Ti	12
1.4 Generalidades de clústeres organometálicos	14
1.4.1 Clústeres de Ti y Zr.....	15
1.5 Generalidades de MOFs	17
1.5.1 Estructura y propiedades de diferentes MOFs UiO-66	19
2. OBJETIVOS	23
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	24
3.1 Materiales y métodos	24
3.2 Procedimiento general para la epoxidación de β -pineno con H_2O_2	24
3.3 Síntesis del clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -ácido metacrílico.....	25
3.4 Síntesis de clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -ácido acético	25
3.5 Procedimiento general para la reacción de transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal	26
3.6 Prueba de filtración en caliente de catalizador	26

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
4.1 Síntesis y caracterización del epóxido de β-pineno	27
4.2 Transposición del epóxido de β-pineno en fase líquida usando catalizadores ácidos heterogéneos y homogéneos	27
4.2.1 Transposición del epóxido de β-pineno en presencia de zeolitas Beta.....	28
4.2.2 Transposición del epóxido de β-pineno usando catalizadores ácidos de Lewis y Brönsted solubles	32
4.3 Transposición del epóxido de β-pineno usando clústeres Zr₆(OH)₄O₄-met y Zr₁₂(OH)₈O₈-acét	34
4.3.1 Caracterización de los clústeres Zr₆(OH)₄O₄-met y Zr₁₂(OH)₈O₈-acét.....	35
4.3.2 Reacciones con clúster Zr₆(OH)₄O₄-met	38
4.3.3 Reacciones con clúster Zr₁₂(OH)₈O₈-acét	45
4.4 Transposición del epóxido de β-pineno en presencia de MOFs de zirconio.....	50
4.5 Comparación de los catalizadores más activos de cada apartado.....	56
5. CONCLUSIONES.....	58
6. BIBLIOGRAFÍA.....	59
7. ANEXOS.....	61
7.1 Índice de Esquemas	61
7.2 Índice de Tablas	61
7.3 Índice de Figuras.....	62

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática actual de procesos industriales químicos

Actualmente, las sustancias químicas tienen una gran importancia en los procesos industriales a gran escala, a través de las cuales se generan productos que van desde combustibles y fertilizantes a plásticos, productos farmacéuticos y cosméticos. Para que estos productos estén ampliamente disponibles, se ha empleado una enorme cantidad de recursos fósiles y se ha incrementado el número de catalizadores y procesos catalíticos que hacen posible la eficiente transformación de estos recursos en los compuestos y materiales requeridos. Sin embargo, estos recursos fósiles son limitados y la demanda mundial está en aumento. Adicionalmente, su uso y procesamiento implica emisión de otras sustancias como gases de efecto invernadero, especialmente CO₂ y de subproductos de proceso que generan cambios ambientales perjudiciales.^[1]

Es por este motivo que el desarrollo de una industria química menos dependiente de los recursos fósiles es uno de los retos más importantes de la sociedad científica actual. Una alternativa al uso de estos materiales es el empleo de la biomasa como recurso energético y fuente de compuestos químicos de gran valor industrial.

En el pasado se usaron estas fuentes no renovables, pero la imposibilidad de mantener constante el suministro y las características de los materiales de partida en diferentes procesos, y el incremento en los costes de producción condujo a que muchas empresas reemplazaran los productos naturales por productos derivados de la petroquímica. Este ha sido el caso, por ejemplo, del citral, un terpeno (aldehído) usado en la síntesis de iononas^[2] y de la vitamina A,^[3] que se obtiene del aceite de limoncillo, el cual ha sido reemplazado por citral sintético, producido a través del isobuteno.^[4] Otros productos que fueron obtenidos a partir de plantas, como cafeína, coumarina y L-dopa son producidos actualmente a partir de rutas sintéticas.^[5]

Afortunadamente, en la actualidad se están haciendo ingentes esfuerzos en investigación de nuevos procesos catalíticos para la síntesis de productos de química fina basados en recursos renovables. Muchos de estos procesos, que han sido llevados a cabo en fase homogénea se intentan desarrollar a través de catálisis heterogénea con el fin de contribuir a resolver problemas de eliminación de desechos, además de evitar o simplificar pasos de separación, neutralización, reciclado de solventes y purificación de productos, lo que también contribuye a que el proceso sea más económico y

eficiente. Así es como la aplicación de la catálisis heterogénea en la transformación de los productos derivados de la biomasa cumple un papel importante en el reemplazo de metodologías convencionales de síntesis que emplean materias primas no renovables, generan subproductos y no son ambientalmente amigables.

1.2 Biomasa

La biomasa vegetal es generada a partir de CO₂ y H₂O usando luz solar como recurso de energía, produciendo O₂ como subproducto. Los productos primarios formados son azúcares con cinco o seis átomos de carbono que forman celulosa y hemicelulosa. Además de estos componentes, las plantas pueden almacenar energía elaborando productos como lípidos, azúcares y productos relativamente ricos en hidrógeno y carbón como los terpenos.^[6]

Aparte de proveer alimento y energía, la biomasa ha sido empleada a lo largo de la historia para extraer valiosos productos como medicinas, sabores y fragancias. Sin embargo, fue solo hasta la mitad del siglo XIX que la conversión a escala industrial de biomasa a productos químicos y materiales empezó con la producción de ésteres de celulosa (nitrato y acetato) y aceite de linaza (linoleo). Durante el último siglo los perfumes y saborizantes producidos por conversión catalítica de terpenos, lubricantes y surfactantes fueron producidos por la industria oleoquímica de aceites vegetales y un gran número de productos industriales fueron obtenidos por conversión de carbohidratos.^[7]

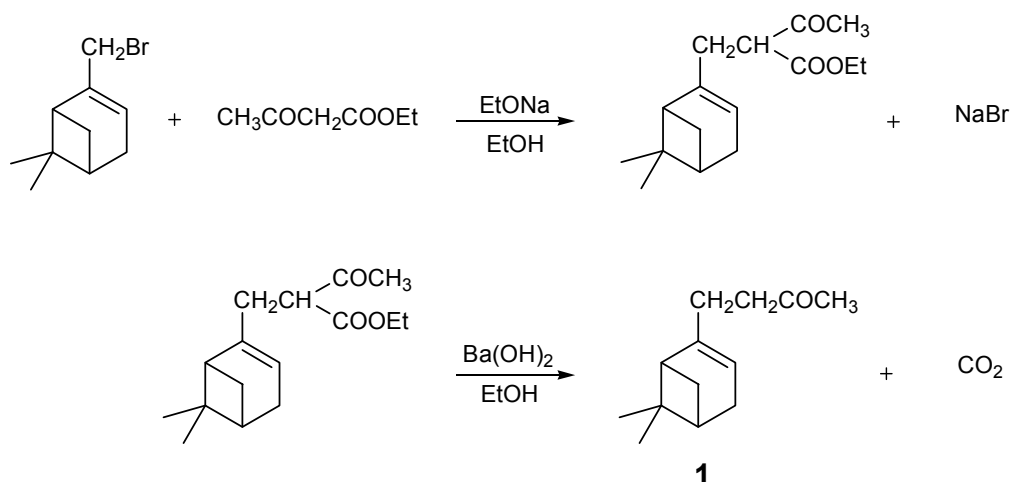
Es de esta manera, como la intensificación en la síntesis de productos químicos a partir de biomasa y de procesos catalíticos se ha incrementado, y ha hecho necesario desarrollar tecnologías competitivas en precio y calidad con respecto a los productos obtenidos por rutas tradicionales a partir de recursos fósiles.^[8] Para estos fines es importante desarrollar catalizadores fácilmente regenerables y multifuncionales, que puedan ser usados en reacciones tipo cascada permitiendo la intensificación de los procesos.^[9]

La transformación de la biomasa a través de procesos catalíticos (hidrogenación, hidrogenolisis, oxidación, entre otros) genera productos de valor industrial, no solo los que se producen actualmente a partir de recursos fósiles sino también productos nuevos y alternativos. Este es el caso de 4-(6,6-dimetil-biciclo[3,1,1]hept-2-enil)-2-butanona (**1**), un compuesto terpénico usado en perfumería que ha sido convencionalmente preparado a través de bromuro de mirtenilo y acetoacetato de etilo en presencia de cantidades estequiométricas de etóxido de sodio y luego descarboxilación con hidróxido de bario produciendo un rendimiento del 85% (Esquema 1).^[10] Esta ruta sintética genera 3.4 veces más residuos que el proceso en un solo paso, que

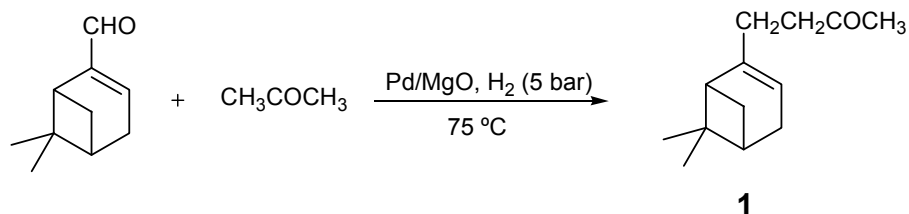
1. INTRODUCCIÓN

consiste en la reacción entre mirtenal y acetona empleando Pd soportado sobre MgO nanocristalino generando rendimiento del 95% (Esquema 2).^[11]

Es así como el uso de la catálisis está cada vez más extendido a procesos de transformación de biomasa que emplean rutas alternas en la producción de materiales de partida para la síntesis de sabores, fragancias y compuestos farmacéuticos. Uno de los grupos de compuestos que se han aprovechado con esta finalidad han sido los terpenos que son extraídos de aceites esenciales de plantas vegetales.



Esquema 1. Síntesis convencional de 4-(6,6-dimetil-biciclo[3,1,1]hept-2-enil)-2-butanona.



Esquema 2. Síntesis en un solo paso de 4-(6,6-dimetil-biciclo[3,1,1]hept-2-enil)-2-butanona.

1.2.1 Terpenos

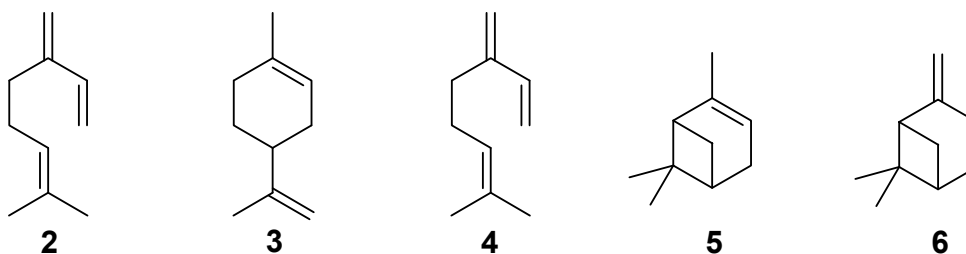
Los terpenos son una clase de productos naturales con gran diversidad estructural, presentes en aceites esenciales de muchos tipos de plantas. Todos los terpenos o terpenoides están basados en la unidad de isopreno (C₅), a partir de la cual se generan oligomerizaciones en múltiplos de cinco carbonos produciendo numerosos terpenos.

El grupo más pequeño de terpenos contiene una sola unidad de isopreno y se llaman hemiterpenos. Los terpenos C₁₀ consisten en dos unidades de

1. INTRODUCCIÓN

isopreno y son llamados monoterpenos, entre ellos se encuentran el mirceno (**2**), limoneno (**3**), linalol (**4**), α -pineno (**5**), β -pineno (**6**), entre otros. Esta clase de terpenos son componentes de las esencias volátiles y son aislados por destilación o extracción.

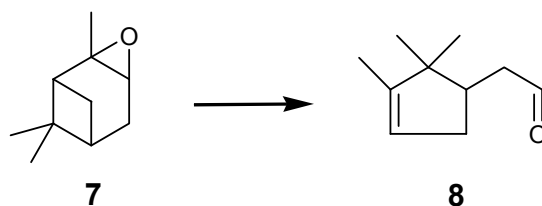
Entre otros terpenos se encuentran los derivados de tres unidades de isopreno conocidos como sesquiterpenos (C_{15}), los diterpenos (C_{20}), triterpenos (C_{30}), tetraterpenos (C_{40}) y finalmente los politerpenos que contienen más de ocho unidades de isopreno.^[12]



Los terpenos, específicamente los monoterpenos, constituyen una clase de productos naturales que pueden ser transformados en nuevos y valiosos compuestos comercialmente importantes para la producción industrial de fragancias, perfumes, sabores, compuestos farmacéuticos, además como útiles intermedios sintéticos. Sin embargo, muchos aceites naturales son hoy en día más caros que sus equivalentes sintéticos. En el campo de las fragancias existen aceites esenciales de los cuales se emplean diferentes compuestos como el limoneno extraído del aceite de aceites cítricos, del cual se producen aproximadamente 30.000 toneladas por año.^[13] Y otros aceites como el aceite de rosa y de geranio, tienen un alto valor económico y son empleados como mezcla de compuestos. También existen productos naturales, como el α - y β -pineno (**5**, **6**), que son materiales de partida económicos en síntesis.^[5]

La transformación química se ha aplicado ampliamente para darle valor añadido a algunos terpenos de fácil obtención y amplia disponibilidad como es el caso del eugenol y safrol, que a través de reacciones de isomerización de estos terpenos a sus correspondientes isómeros termodinámicamente más estables adquieren aplicación en la industria de fragancias y farmacéutica.^[14] Por ejemplo, la isomerización del epóxido de α -pineno (**7**) genera el aldehído canfolénico (**8**) (Ecuación 1.), que es un intermedio en la producción de fragancias con esencia de sándalo. Sin embargo, en este proceso la alta reactividad de este epóxido representa una desventaja, porque se transpone fácilmente en muchos otros productos.^[5] La oxidación del terpeno **5** y su transposición han sido estudiadas en detalle y se han producido industrialmente diferentes compuestos con interesantes

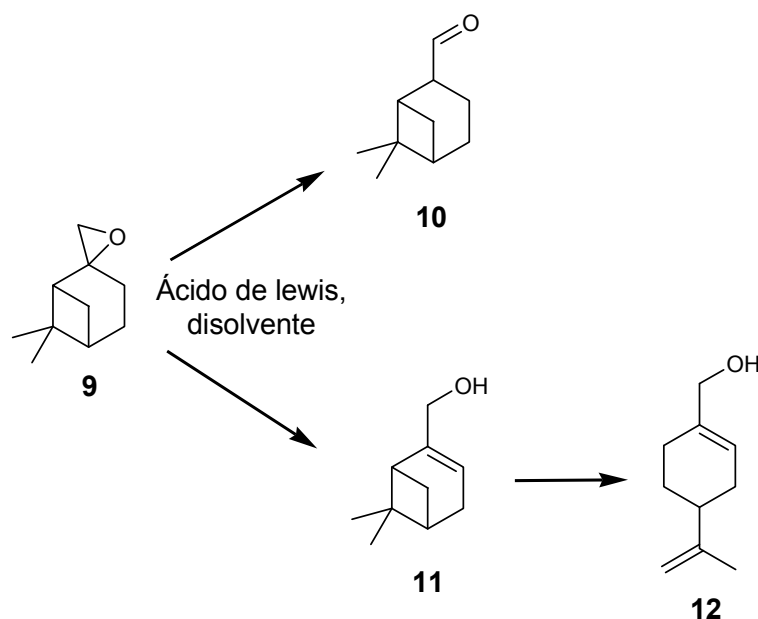
propiedades organolépticas, como levosanol, hindinol, ebanol y sandalora.^[15]



Ecuación 1.

El epóxido de β -pineno (**9**) no tiene propiedades organolépticas valiosas, sin embargo, puede sufrir transposición bajo condiciones suaves de reacción a compuestos más estables como el mirtanal (**10**), el mirtenol (**11**) y el alcohol perílico (**12**), que son compuestos importantes con valiosas propiedades organolépticas y no son fácilmente accesibles en el mercado a bajo precio (Esquema 3).^[16]

En función de la alta disponibilidad del terpeno **6** y la utilidad de su epóxido en la reacción de transposición del anillo de tres miembros para producir el aldehído mirtanal **10**, un compuesto importante en la industria de la perfumería, en esta Tesis de Máster se evaluaron diferentes catalizadores en fase homogénea y heterogénea.



Esquema 3. Transposición del epóxido de β -pineno (**9**) en diferentes productos.

1.2.2 Beta pineno y su epóxido

El β -pineno (**6**) es un monoterpeno bicíclico de fórmula molecular $C_{10}H_{16}$, que se obtiene del aceite de trementina del cual se producen alrededor de 350.000 toneladas al año.^[13] Este compuesto es empleado principalmente en la producción de mirceno y geraniol, resinas terpénicas y como precursor en la producción de acetato de nopilo que se emplea en la elaboración de perfumes.^[17]

Una reacción común en la funcionalización de los monoterpenos es la epoxidación de los respectivos dobles enlaces y la transposición del anillo de tres miembros bajo la influencia de varios catalizadores. Los principales productos de transposición obtenidos son usualmente alcoholes alílicos y compuestos carbonílicos. La oxifuncionalización de terpenos produce generalmente materiales de partida para la síntesis de fragancias, sabores y sustancias activas terapéuticamente. Estos derivados oxigenados pueden mostrar propiedades organolépticas interesantes y forman uno de los grupos más importantes de compuestos como fragancias.

El epóxido de β -pineno (**9**) no tiene propiedades organolépticas valiosas, sin embargo, el anillo de este epóxido está altamente tensionado y puede transformarse bajo condiciones suaves de reacción en compuestos más estables termodinámicamente, como el mirtanal (**10**) y el mirtenol (**11**), o puede ser convertido en alcohol perílico (**12**) por abertura del epóxido y transposición del esqueleto bicíclico.

1.2.3 Mirtanal

El Mirtanal (**10**) es un compuesto de alto valor en la industria de la perfumería, aislado de productos naturales, como por ejemplo de las raíces de *Paeonia griega*^[18] y de los aceites esenciales de las raíces de *Geum urbanum* o puede ser sintetizado por transposición del epóxido de β -pineno. La síntesis ha sido llevada a cabo con un catalizador de alúmina que produce 44–48% de rendimiento a mirtanal. Se han empleado catalizadores con centros ácidos Lewis bien definidos y aislados como los materiales mesoporosos sustituidos con Sn, Ti o Zr. Los materiales Sn-MCM-41 y Ti-MCM-41 han mostrado una conversión al aldehído **10** superior a 98% con selectividades de 80 y 49%, respectivamente. Mientras que algunos catalizadores con centros ácidos Brønsted como la zeolita USY y la resina Dowex 50WX2 han mostrado no ser adecuados para la formación de mirtanal, produciendo baja conversión y selectividad.^[16]

También se ha reportado que Sn-Beta y Zr-Beta presentan actividad catalítica en la transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal. Zr-Beta ha

mostrado los mejores resultados, produciendo conversión completa y selectividad superior al 94% en acetonitrilo. Este catalizador puede ser reactivado y usado varias veces en un reactor en batch o en un reactor en flujo continuo alcanzando altos valores de TON (ciclos por centro metálico; en promedio). En esta reacción también se evaluaron otros catalizadores como Ti-Beta, Ta-Beta, Nb-Beta, Al-Beta, y Ga-Beta, pero se demostró que Zr-Beta es el catalizador más activo y selectivo en la síntesis de mirtanal a partir de β -pineno.^[19]

1.3 Catalizadores sólidos ácidos

Los ácidos son los catalizadores más empleados en la industria, incluyendo el campo de la refinería, la petroquímica y la química. Entre los catalizadores ácidos comúnmente usados se encuentra el ácido clorhídrico, el ácido fluorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido perclórico. Desde 1940 la tendencia ha sido reemplazar estos líquidos por sólidos ácidos que presentan varias ventajas como simplicidad y versatilidad en los procesos de ingeniería, regeneración del catalizador y facilidad de aislamiento de los productos de reacción. Sin embargo para mantener la viabilidad económica, un sistema heterogéneo apropiado debe no solo minimizar la producción de residuos, sino también mostrar actividades y selectividades comparables o superiores a las rutas homogéneas.^[20]

El óxido de zirconio (ZrO_2), comúnmente llamado zirconia, es un material de gran interés por su única combinación de propiedades mecánicas y electrónicas, que la convierte en un catalizador muy útil para un amplio rango de aplicaciones. En estado natural, ZrO_2 tiene una estructura cristalina monoclinica que se conserva desde temperatura ambiente hasta 1150 °C, conocida como zirconia no estabilizada. A esta temperatura se presenta una transformación a una estructura tetragonal, la cual tiene gran interés por sus propiedades ácidas y básicas.^[21] Por encima de 2370 °C, el óxido presenta una estructura cristalina cúbica estable hasta su fusión a 2650 °C; ZrO_2 también puede presentar una estructura ortorrómbica a altas presiones. Estas tres formas cristalinas del ZrO_2 mantienen una estrecha relación con la estructura fluorita.^[22]

Los catalizadores sólidos ácidos están generalmente clasificados por acidez de Brønsted y/o Lewis, la fortaleza y el número de sitios activos, y la morfología del soporte (área superficial, tamaño de poro, etc.). La síntesis de catalizadores de Brønsted y Lewis puros es de gran interés, aunque este último es difícil de alcanzar porque la acidez Brønsted frecuentemente surge del acomplejamiento ácido-base del sitio Lewis, como se ilustra en la Figura 1.

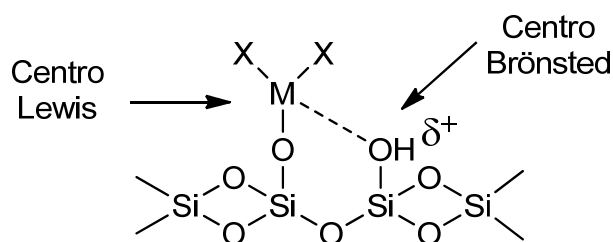


Figura 1. Acidez de Brønsted que proviene del efecto inductivo de Lewis coordinado a un soporte de sílice.

Las zeolitas son sólidos porosos con una alta superficie que pueden tener centros ácidos Brønsted y/o Lewis introducidos por sustitución isomórfica. Las zeolitas han sido ampliamente empleadas en la industria petroquímica y en química fina en procesos de catálisis ácida. En general, el tamaño de poro está alrededor de 8 Å, lo que hace que sean menos apropiadas en reacciones con sustratos voluminosos.^[23] Sin embargo, con el descubrimiento de zeolitas con tamaño de poro grande, como es el caso de la ITQ-37 se ha alcanzado el rango de mesoporosidad.^[24] También se emplean catalizadores de la familia de tamices moleculares mesoporosos ordenados y no cristalinos como M41S que tienen un tamaño de poro en el rango de 20–100 Å para catalizar diferentes reacciones. Esto abre nuevas posibilidades para la catálisis ácida en fase líquida.^[25]

A pesar de las ventajas en el campo de las zeolitas y de los materiales mesoporosos, el control y la modulación de las propiedades de los sitios activos están aún limitadas por difusión. Por el otro lado, los MOFs (metal organic frameworks), que son estructuras tridimensionales de poros grandes, son útiles cuando el control difusional por parte de reactantes y productos es indeseado. Además proporcionan alta densidad de sitios catalíticos, en particular cuando los sitios activos son metales de transición.^[24]

1.3.1 Zeolitas

Las zeolitas son materiales de estructura porosa cristalina que contienen poros de tamaño molecular (5–12 Å o 0.5–1.2 μm). Estos materiales tienen la habilidad de adsorber agua y liberarla bajo calentamiento. Las zeolitas convencionales están basadas en estructuras de silicatos en la cual se substituyen algunos átomos de Si por Al (u otros metales) confiriéndole una carga negativa en la estructura, que se compensa con cationes (usualmente Na u otros metales alcalinos o protones) dentro de la estructura del poro (Figura 2). Esto les confiere otra propiedad importante, la capacidad de intercambio iónico, donde los iones metálicos en la estructura del poro

1. INTRODUCCIÓN

pueden ser reemplazados por otros cationes (metal, amonio, amonio cuaternario).

Las zeolitas son útiles en catálisis debido a su acidez, que proviene del grupo Si-OH-Al formado por intercambio con ácidos o típicamente por descomposición térmica de iones amonio intercambiados que forman el grupo ácido y amoniaco. La acidez de las zeolitas es mucho más fuerte que la de los aluminosilicatos no cristalinos que están usualmente basados en el grupo Al-OH.^[26]

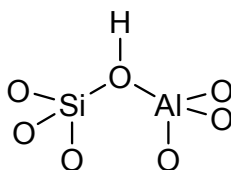


Figura 2. Centro ácido de Brønsted en zeolita.

En el caso de los catalizadores con sitios ácidos Lewis, algunos catalizadores son activos para una reacción y para otra no presentan actividad. Esto demuestra una influencia relativa de los parámetros envueltos en el fenómeno de la catálisis con centros ácido Lewis. Es así como los materiales que tienen sitios de Ti incorporados en la zeolita silícea como la silicalita de titanio-1 (TS-1) o Ti-Beta, son excelentes catalizadores para la activación del peróxido de hidrógeno en el metal para llevar a cabo reacciones de epoxidación, mientras que los sitios metálicos activos de Sn-Beta no activan el peróxido de hidrógeno, pero interactúan con un grupo carbonilo de la molécula reactante aceptando densidad electrónica.

1.3.2 Zeolitas Beta sustituidas con Sn, Zr y Ti

En procesos de química fina, las zeolitas más eficientes en reacciones catalíticas como la reducción de ciclohexanona con 2-butanol en la reacción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) son las zeolitas que contienen centros ácidos de Lewis aislados y bien definidos como las zeolitas Beta sustituidas con Sn o Zr. La zeolita Sn-Beta es un catalizador altamente activo y selectivo para un número de reacciones redox catalizadas por ácidos de Lewis, tales como la Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) para la reducción de cetonas y aldehídos,^[27] la oxidación de Bayer-Villiger (BV) de compuestos carbonilos con H₂O₂^[28] o la ciclación de citronelal a isopulegol,^[29] mientras que se ha reportado que Zr-Beta exhibe excelente actividad y selectividad en reacciones MPVO de varios sustratos y en la ciclación de citronelal a isopulegol.^[30]

1. INTRODUCCIÓN

Muy recientemente se ha descrito Sn-Beta para la isomerización de glucosa en fructosa en medio acuoso.^[31] Se encontró que este catalizador es activo en un rango de temperatura entre 343–413 K en soluciones ácidas y se demostró que aunque en general la acidez de Lewis es suprimida en presencia de agua, en este caso, con verificaciones del mecanismo se confirmó que los centros de Sn en la estructura de la zeolita actúan como ácidos de Lewis en medio acuoso.^[32]

La zeolita Ti-Beta de poro grande sintetizada en el ITQ en el año 1992 fue activa y selectiva en reacciones de epoxidación de olefinas,^[33] hidroxilación de fenol,^[34] y oxidaciones de alcoholes,^[35] alcanos,^[36] y sulfuros orgánicos,^[37] tanto con H₂O₂ como con hidroperóxidos orgánicos. La disposición tetraédrica del átomo de Ti en la red zeolítica se demostró por estudios espectroscópicos y de reactividad. La investigación metódica desarrollada sobre la influencia de la composición del catalizador en la actividad catalítica condujeron al desarrollo de diferentes métodos de síntesis, hasta que se consiguió una zeolita Ti-Beta sin Al y con un marcado carácter hidrófobo por una síntesis en medio fluoruro.^[38]

El método de síntesis de zeolita Beta libre de Al en medio fluoruro produce un material completamente libre de defectos de conectividad y con un carácter fuertemente hidrofóbico. Este método es usado para producir catalizadores de oxidación de Ti-Beta con cristalinidad mejorada en comparación a la zeolita Ti-Beta-OH con el mismo contenido de Ti. Las estabilidades térmicas e hidrotérmicas de Ti-Beta-F se mejoraron también porque su calcinación a 1223 K no muestra pérdida de cristalinidad, mientras que Ti-Beta-OH bajo el mismo tratamiento es completamente destruida. Estos efectos se atribuyen a la falta de defectos de conectividad Si-O-Si, que aparecen en alta concentración en Ti-Beta sintetizada en medio OH⁻, además de que promueven la hidratación del material.^[34]

Ti-Beta es otro catalizador que presenta alta conversión a mirtanal, aunque no superior a Zr-Beta. Sin embargo, estos catalizadores presentan la desventaja de ser necesariamente sintetizados en medio fluoruro. Es por esta razón que es necesario buscar catalizadores alternativos en la conversión de β -pineno a mirtanal, catalizadores que presenten actividad catalítica y selectividad comparables a la de Zr-Beta, que sean reusables y ambientalmente benignos. Una alternativa al uso de estos catalizadores sintetizados en medio fluoruro es el empleo de materiales heterogéneos de estructura organometálica (MOFs) en los que en su síntesis no se emplean disolventes peligrosos. A continuación se hace una breve descripción de materiales híbridos o clústeres, formados también por una estructura organometálica en fase homogénea.

1.4 Generalidades de clústeres organometálicos

El desarrollo de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos está basado en la combinación de partes orgánicas e inorgánicas a escala molecular para generar una combinación de propiedades típicas de cada uno de los constituyentes. La unión de los grupos orgánicos no es posible a través de enlaces metal-carbono, excepto silicio-carbono, porque este tipo de enlaces son hidrolizados fácilmente. Sin embargo, la unión de un metal y un compuesto orgánico se puede lograr a través de grupos bi- ó multidentados, tales como carboxilatos, sulfonatos, fosfonatos, β -dicetonatos, entre otros.^[39]

Una gran variedad de clústeres de óxidos metálicos con ligandos carboxilatos son preparados por reacción del alcóxido metálico y el correspondiente ácido carboxílico. El clúster $Zr_6O_4(OH)_4(OOCH)_{12}$ (ligando: $OOCH =$ formiato) se obtiene de la reacción entre $Zr(OPr)_4$ o $Zr(OBu)_4$ y el ácido fórmico. Su estructura consiste en un octaedro de Zr, con caras triangulares cubiertas por grupos $-O$ y $-OH$. Los ligandos formiato están unidos a átomos de Zr de las caras triangulares (Figura 3).^[40]

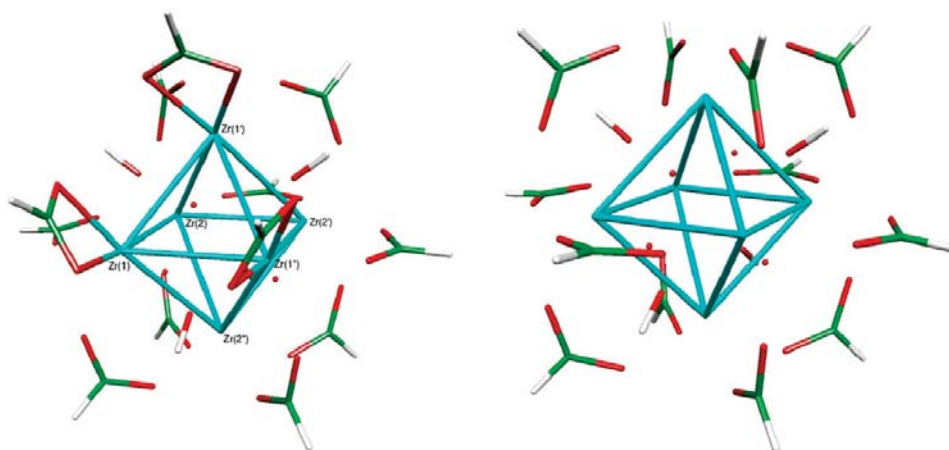


Figura 3. Estructura del clúster $Zr_6O_4(OH)_4(OOCH)_{12}$. No hay enlaces entre los átomos de Zr para visualizar el núcleo octaédrico de Zr. Todos los ligandos están unidos a átomos de Zr. (Lado derecho: ligandos separados del octaedro, lado izq: ligandos unidos a octaedro, rojo: O, verde: C, blanco: H).

La alta reactividad de los alcóxidos metálicos, $E(OR)_n$, en agua, frecuentemente necesita el uso de aditivos químicos (generalmente ligandos bidentados L, tales como acetato o acetilacetonato) para moderar su reactividad en procesos sol-gel. Por sustitución de alguno de los grupos alcóxidos, se forma un nuevo precursor, $E(OR)_{n-x}L_x$, que exhibe una reactividad diferente. Los ligandos bidentados disminuyen inevitablemente el grado de entrecruzamiento porque se obtienen óxidos del material

$E(OR)_{(n-x)/2}L_x$, y estos bloquean los sitios de condensación. El ajuste de la relación $E(OR)_n/L$ permite el control del tamaño de las unidades de construcción primarias (oxo-clústeres) y debido a esto la arquitectura del material final. Los ligandos organofuncionales L, no solo bloquean los sitios de condensación sino que también introducen funciones químicas. Estos grupos permiten modificaciones químicas de todo el sistema y el desarrollo de materiales con nuevas propiedades.^[41]

Los ligandos bidentados escogidos generalmente son carboxilatos funcionalizados porque están fácilmente disponibles. La reacción de ácidos carboxílicos con alcóxidos metálicos produce derivados $E(OR)_{n-x}[OOC-X-A]_x$ donde el grupo funcional A está unido al grupo carboxilato y el espaciador X a la parte del alcóxido metálico.

Existen dos estrategias para la preparación de clústeres modificados orgánicamente por metales de transición, una de ellas es anclar grupos multidentados en un clúster ya formado (método de modificación de superficie) o introducirlos durante la síntesis del clúster (método “*in situ*”).

En el método “*in-situ*” los clústeres se forman por la presencia de moléculas funcionales, que sirven para cubrir la superficie del clúster. La incorporación de los grupos orgánicos en la superficie del clúster está controlada por las reacciones químicas a través de las cuales se forma el clúster. La ventaja es que el proceso está basado en el auto-ensamblaje de las unidades estructurales orgánicas e inorgánicas. Por ejemplo, cuando el tetrapropóxido de Zr ($Zr(OPr)_4$) reacciona con un exceso de ácido metacrílico, un ligando bidentado, se forma el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -ácido metacrílico, en el cual el quelato ó ligando metacrilato cubre la superficie del clúster. El clúster tiene una forma esférica y un diámetro cercano a 1 nm. Si se varía la relación $Zr(OPr)_4$ /ácido metacrílico, se forman clústeres con diferente tamaño y forma y se obtiene un grado de sustitución diferente.^[39]

1.4.1 Clústeres de Ti y Zr

Los clústeres con diferentes metales de transición como Ti y Zr, están rodeados por grupos orgánicos reactivos que son interesantes unidades estructurales para la síntesis de materiales de constitución orgánica-inorgánica debido a su forma definida y tamaño en el rango nanométrico. La diferencia en el número de coordinación de cada metal y la capacidad de sustitución de grupos alcóxido por diferentes ligandos proporcionan propiedades químicas diferentes a cada material.

En la reacción de $Ti(OPr)_4$ con ácidos carboxílicos, el máximo grado de sustitución que se ha alcanzado es 1.33. Un exceso de ácido carboxílico resulta en la hidrólisis parcial, debido a la producción de agua por la

1. INTRODUCCIÓN

esterificación del ácido carboxílico con el alcohol fragmentado. En el clúster cristalino $Ti_6O_4(OR)_8[OOC-R']_8$ ($R = Et$, $R' = C(Me)=CH_2$), los átomos de Ti se coordinan octaédricamente por átomos de oxígeno y los grupos carboxilato están exclusivamente como puente de unión. Los grupos orgánicos están en la periferia del clúster, el grupo funcional $C(Me)=CH_2$ está completamente accesible para reaccionar.

A diferencia de las reacciones de $Ti(OPr)_4$ con ácidos carboxílicos, cuando se emplea $Zr(OPr)_4$ se obtiene una estructura química diferente, porque el Zr tiene número de coordinación superior a 6. Además se ha demostrado que se pueden sustituir más de 1.33 grupos OR por átomo de metal cuando se emplea $Zr(OPr)_4$ en vez de $Ti(OPr)_4$.^[42] Es por esta razón que materiales preparados a partir de mezclas de $Zr(OPr)_4$ /ácido metacrílico presentan una mayor densidad orgánica de entrecruzamiento que los materiales preparados con $Ti(OPr)_4$.

Cuando se mezcla una solución de $Zr(OPr)_4$ con un exceso de ácido metacrílico se forman dos compuestos cristalinos, con diferente constitución según la relación molar de los reactantes. En la Figura 4 se observa el clúster $Zr_6O_4(OH)_4$ - (ácido metacrílico)₁₂ en el cual el Zr tiene posición octaédrica y está unido a dos ligandos metacrílicos.^[42] Las caras triangulares de los octaedros de Zr_6 están alternativamente cubiertos por grupos $-O$ y $-OH$.

El clúster $Zr_{12}O_8(OH)_8$ - (ácido acético)₂₄ se obtiene cuando se trata una solución de $Zr(OBu)_4$ en *n*-butanol con ácido acético. Este clúster Zr_{12} consiste en 2 sub-unidades Zr_6 , que son similares a los octaedros obtenidos con ácido acético. Las subunidades Zr_6 de la estructura de Zr_{12} están conectadas por cuatro grupos carboxilatos.

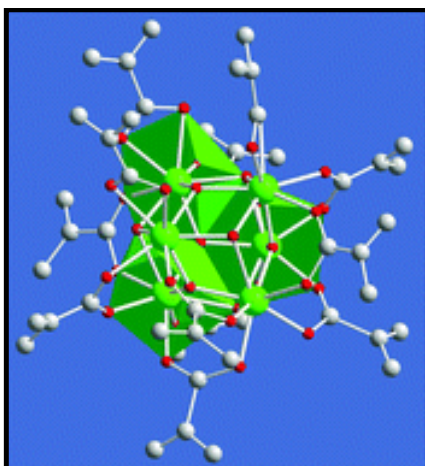


Figura 4. Estructura molecular del clúster $Zr_6O_4(OH)_4$ - (ácido metacrílico)₁₂.^[43]

1.5 Generalidades de MOFs

Los MOFs son materiales sólidos o polímeros de coordinación formados por una red extendida de iones metálicos (o clústeres) coordinados por moléculas orgánicas multidentadas. Estos compuestos son cristalinos y porosos y comprenden interacciones metal-ligando. El interés en los MOFs se debe a la presencia de tres simultáneas e importantes características: cristalinidad, porosidad y la existencia de fuertes interacciones metal-ligando. Esta única combinación de propiedades convierte a los MOFs en una clase especial de materiales. Sus estructuras microporosas les proveen un área superficial aparente superior a $5900 \text{ m}^2/\text{g}$,^[44] y un volumen de poro específico superior a $2 \text{ cm}^3/\text{g}$, junto con una gran variedad de dimensiones de poro y topologías. La presencia de fuertes interacciones metal-ligando pueden conferirle porosidad permanente al material, pues es posible eliminar completamente las moléculas del disolvente usado en la síntesis sin colapso de la estructura.

Una característica importante de los MOFs es que su tamaño de poro, forma, dimensionalidad y ambiente químico pueden estar controlados por la selección de los materiales de partida (el metal y el ligando orgánico) y la forma en que están conectados. Esto permite seleccionar las moléculas que pueden difundir dentro de los poros, actuando como tamices moleculares. La posibilidad de modificar y funcionalizar el ligando orgánico a través de estrategias de química orgánica convencional permite sintetizar materiales para aplicaciones específicas.^[24]

En la síntesis de MOFs se han empleado una gran variedad de átomos metálicos en sus estados de oxidación más estables, como es el caso de metales alcalinos y alcalinotérreos, metales de transición y elementos de tierras raras. Como componentes orgánicos, las moléculas rígidas (tales como sistemas aromáticos conjugados) son usualmente preferidos sobre las moléculas más flexibles, porque favorecen la preparación de MOFs cristalinos, porosos y estables. Algunos de los ligandos orgánicos empleados son las moléculas aromáticas policarboxílicas, bipyridinas y poliazaheterociclos (imidazoles, triazoles, tetrazoles, pirimidinas, pirazinas) y sus derivados. Se pueden emplear moléculas neutras y cargadas, aunque ligandos catiónicos son menos comunes en la síntesis de MOFs por su baja afinidad de coordinar con los cationes metálicos.^[5]

Una de las desventajas del uso de estos materiales en catálisis, en comparación con las zeolitas es su baja estabilidad a altas temperaturas, en presencia de algunas impurezas y de humedad. Esto tiene su origen en la presencia de ligandos orgánicos y en la debilidad del enlace metal-ligando comparado con los enlaces covalentes de Si-O. Además en muchos MOFs,

la esfera de coordinación alrededor del ión metálico está completamente bloqueado por el ligando orgánico, sin dejar posiciones libres para la quimisorción del sustrato.

En estos materiales, es posible diferenciar claramente tres partes: el componente metálico, el ligando orgánico y el sistema de poro. Por lo tanto, las características de los materiales obtenidos dependerán entonces de la elección de cada uno de estos tres componentes.

En los MOFs, los iones metálicos (conectores) forman octaedros y están unidos en tres dimensiones con ligandos orgánicos. Los ligandos (espaciadores) se unen a través de interacciones ácido de Lewis- base Lewis (enlaces coordinativos) o interacciones iónicas, donde los metales son centros ácidos de Lewis o cationes y los ligandos orgánicos son los centros básicos de Lewis o aniones.^[45]

Para generar interacción metal-sustrato es necesario formar vacantes de coordinación a través de la eliminación de moléculas de solvente y moléculas de agua de la estructura octaédrica del sólido. El MOF UiO-66 está formado por unidades de clúster $Zr_6O_4(OH)_4$ y bajo tratamiento térmico y vacío se puede eliminar agua del sólido para formar el clúster distorsionado y dehidroxilado Zr_6O_6 , el cual posee vacantes de coordinación con reactividad elevada (Figura 5).^[46]

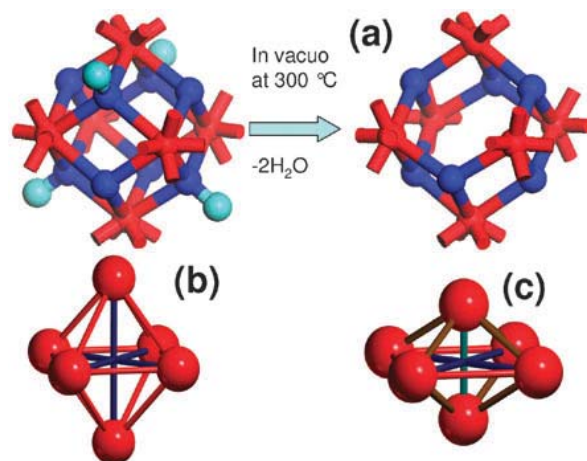


Figura 5. Parte (a): Representación de la dehidroxilación del clúster $Zr_6O_4(OH)_4$ por tratamiento térmico y vacío produciendo clúster Zr_6O_6 . Colores rojo, azul y cian se refieren a los átomos de Zr, O e H, respectivamente. Parte (b): representación de un octaedro Zr_6 perfecto. Parte (c): representación de un octaedro Zr_6 distorsionado.

1.5.1 Estructura y propiedades de diferentes MOFs UiO-66

La catálisis con MOFs es un campo poco estudiado, en gran medida por la baja estabilidad de estos materiales comparado con las zeolitas, o por la falta de sitios activos accesibles. Se han empleado varias estrategias para introducir actividad catalítica en la estructura, como el uso de ligandos funcionalizados, post-tratamiento de los materiales, introducción de clústeres metálicos de tamaño nanométrico, entre otros. El uso de sitios activos de MOFs para la catálisis ha sido descrito solamente para un número limitado de iones metálicos estructurales, incluyendo Cr, Fe, Cu, Zn, Mn, Sc, etc.

Recientemente unos pocos MOFs altamente estables fueron sintetizados usando metales menos comunes como Ti^[47] y Zr.^[48] La estabilidad de estos MOFs es un incentivo en el uso de este tipo de materiales en catálisis.

MOF UiO-66 ha sido recientemente descubierto por el grupo de Lillerud en Oslo,^[48] su estructura está basada en un octaedro de $Zr_6O_4(OH)_4$ formando redes de 12 conexiones a través del ligando ácido 1,4-benceno-dicarboxílico (BDC) ó como carboxilato^[46] (Figura 6). La sustitución con el ligando ácido 4,4'-bifenil-dicarboxílico (BPDC) ó con ácido terfenil dicarboxílico (TPDC) dan lugar a la formación de MOFs UiO-67 y UiO-68, respectivamente. Esta serie de MOFs está caracterizada por alta área superficial y gran estabilidad. Esta estabilidad está relacionada con el hecho de que cada octaedro de Zr está conectado 12 veces a un octaedro adyacente. Esta conectividad es muy común en metales, resultando en una estructura altamente empaquetada, pero es casi única en la topología de MOFs. Actualmente, se conocen solo tres ejemplos adicionales de MOFs con 12 conexiones adyacentes: el MOF isoestructural UiO-66 sintetizado usando *trans, trans* ácido mucónico como ligando,^[49] MOF basado en aluminio CAU-1^[50] y el MOF Ni-cubano.^[48] Se ha demostrado también que UiO-66 es estable en diferentes solventes como agua, benceno, acetona, etanol, DMF y también en presencia de ácidos fuertes (HCl) y bases fuertes (NaOH). La estabilidad de estos MOFs los convierte en materiales interesantes y con potenciales aplicaciones en catálisis.

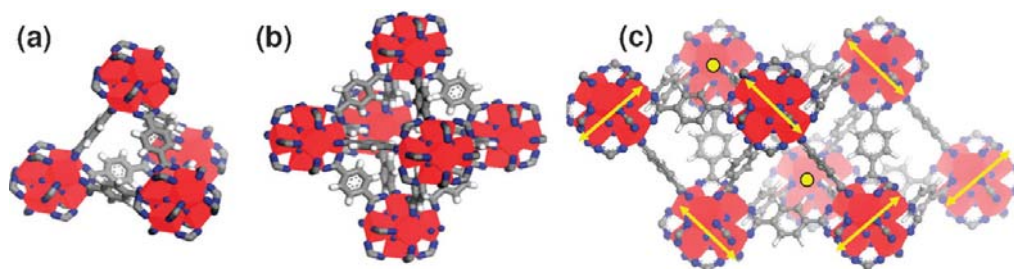


Figura 6. Estructura del MOF UiO-66. Parte (a): representación de una caja tetraédrica. Parte (b): representación de una caja octaédrica. Parte (c): combinación de una caja octaédrica y dos cajas adyacentes tetraédricas que forman una unidad cúbica de ocho unidades inorgánicas $Zr_6O_4(OH)_4$. Los átomos de zirconio, oxígeno, carbono e hidrógeno están representados en rojo, azul, gris y blanco, respectivamente.

Uno de los precursores a través del cual se ha sintetizado el MOF UiO-66 ha sido el oxoclúster $Zr_6O_4(OH)_4(\text{ácido metacrílico})_{12}$. El intercambio del ligando monocarboxílico del clúster $Zr_6O_4(OH)_4(\text{ácido metacrílico})_{12}$ con ácidos dicarboxílicos (*trans, trans* ácido mucónico y ácido tereftálico) producen el material poroso UiO-66 con Zr dicarboxílico (Figura 7).^[49]

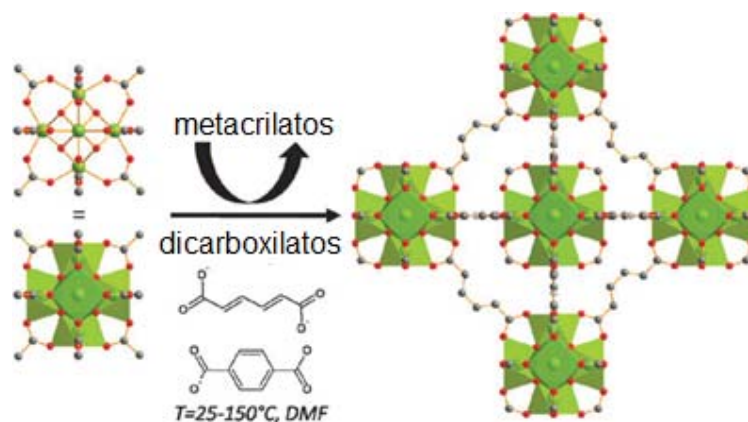


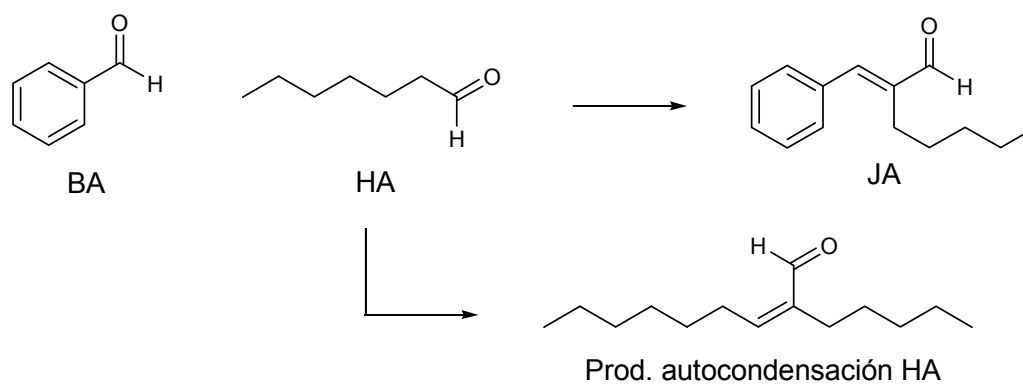
Figura 7. Esquema de la síntesis del MOF UiO-66 (derecha) a partir de oxoclúster $Zr_6O_4(OH)_4(\text{ácido metacrílico})_{12}$ (izquierda).

Este material (UiO-66) ha sido preparado previamente bajo condiciones solvotérmicas (dimetilformamida (DMF), 120°C) a partir de $ZrCl_4$ y ácido tereftálico.^[48] El reemplazo del ácido tereftálico por el ácido 2-aminotereftálico en el procedimiento produce el material altamente cristalino UiO-66(NH_2) en las mismas condiciones de solvente y temperatura. Con base en observaciones SEM ambos materiales tienen un tamaño de cristal cúbico pequeño de ~ 100 nm. Análisis de TGA confirman la alta estabilidad

1. INTRODUCCIÓN

térmica de UiO-66, el cual colapsa a temperaturas superiores a 450 °C, mientras que UiO-66(NH₂) es estable hasta 275 °C. Se ha probado por análisis termogravimétrico de muestras libres de DMF, que ambos materiales son estables a la humedad, estos tienen una alta afinidad por el agua y adsorben 16 y 22 % de agua, respectivamente, en 79% de humedad relativa.

El material UiO-66 fue evaluado como catalizador en la síntesis de jasminaldehído (JA, α -amilcinamaldehído, Esquema 4). Este compuesto de química fina es empleado en perfumería por su esencia de violeta y es comercialmente sintetizado a través de la condensación de heptanal (HA) y benzaldehído (BA) usando NaOH ó KOH como catalizador básico homogéneo. Para evitar el producto de autocondensación de HA (2-pentil-2-nonenal) se empleó una relación molar HA: BA de 1/15 (Esquema 4). La mayor conversión y selectividad se obtuvo con UiO-66(NH₂), en el que la acción cooperativa entre la estructura de los sitios activos Lewis y los grupos de ligando básico producen un alto rendimiento en la reacción aldólica cruzada.^[51]



Esquema 4. Reacción de síntesis de jasminaldehído (JA).

Recientemente, se han empleado varios MOFs UiO-66 con diferentes grupos funcionales para la adsorción preferente de CO₂ a partir de tres mezclas industriales de gases (CO₂/CH₄, CO₂/CO, CO₂/N₂). Este estudio reveló la funcionalidad de los ligandos con la temperatura, lo que provee información útil en el diseño futuro de MOFs en aplicaciones industriales, particularmente en la captura de CO₂. Es de esta manera como este tipo de materiales híbridos cada día encuentran más aplicación en proceso industriales de separación y en síntesis de química fina.^[52]

Otra aplicación importante y reciente de la síntesis de un producto de gran demanda industrial es la síntesis “one-pot” en dos pasos de (-)-mentol a partir de citronelal empleando el catalizador bifuncional de

1. INTRODUCCIÓN

hidrogenación/ácido basado en el MOF MIL-101 que contiene Cr^{+3} , produciendo excelente actividad y selectividad al producto principal.^[53]

En esta tesis de máster se estudia la síntesis de mirtanal, un compuesto de gran valor en la industria de la perfumería, a partir de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos como los oxoclústeres de Zr solubles y el MOF UiO-66 como catalizador insoluble.

2. OBJETIVOS

Objetivo general

- Encontrar un catalizador con centros activos de zirconio, preferiblemente un catalizador sólido insoluble, fácilmente obtenible a gran escala, para la conversión selectiva del epóxido de β -pineno en mirtanal.

Objetivos específicos

- Estudiar centros catalíticos alternativos, no basados en Zr, para la obtención de mirtanal a partir del epóxido de β -pineno.
- Estudiar clústeres de Zr que catalicen la conversión del epóxido de β -pineno a mirtanal.
- Estudiar MOFs con centros de Zr en la transformación del epóxido de β -pineno a mirtanal.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1 Materiales y métodos

Los reactivos químicos empleados fueron de grado analítico y fueron usados sin previa purificación. El β -pineno fue proporcionado por la compañía IFF (International Flavors & Fragrances), con una pureza del 99% por cromatografía de gases (CG). Todos los catalizadores empleados han sido sintetizados por el servicio de síntesis del ITQ (Instituto de Tecnología Química), excepto los clústeres que han sido preparados siguiendo procedimientos de literatura.

Los análisis de CG fueron llevados a cabo en un instrumento Agilent 7693, usando una columna HP-5 (30 m longitud, 0.320 mm diámetro interno, 0.25 μm espesor de fase), y en un equipo Varian 3900 equipado con una columna Carbowax (30 m longitud, 0.25 mm diámetro interno, 0.25 μm espesor de fase). Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) fueron hechos en un equipo de Bruker 300 MHz. Los datos de difracción de rayos X fueron obtenidos en un equipo Cubix XRD PANalytica usando radiación de Cu- $K\alpha$. Las reacciones fueron monitorizadas por CG.

3.2 Procedimiento general para la epoxidación de β -pineno con H_2O_2 .

La reacción de epoxidación fue llevada a cabo en un matraz de tres bocas de 2 L equipado con agitador mecánico y condensador. En el matraz se añadió β -pineno (120 g, 0.88 mol), acetonitrilo (84.0 mL, 1.61 mol), metanol (600 mL, 14.8 mol) y bicarbonato de potasio (15.4 g, 2.76 mol). A temperatura ambiente y manteniendo un pH de 9 se adicionó una solución acuosa al 35% de H_2O_2 (306 mL, 3.5 mol) con un flujo de 1 mL/min. La temperatura se mantuvo entre 25–30 °C. La presencia de H_2O_2 se comprobó con un indicador con almidón y yoduro de potasio. El progreso de la reacción se monitorizó por CG durante 4 días.

Al final de la reacción, el exceso de H_2O_2 se descompuso con dióxido de manganeso.

Para purificar el epóxido obtenido se destiló el MeOH a presión reducida y se extrajo el residuo con diclorometano (200 mL). En la fase acuosa se extrajo la amida formada mientras que el epóxido de β -pineno se encontró en la fase orgánica.

La fase orgánica se lavó con H_2O (30 mL), solución saturada de NaHCO_3 (30 mL) y solución saturada de NaCl (30 mL) hasta alcanzar pH 7. Finalmente, se secó sobre MgSO_4 .^[54]

La mezcla final se destiló a presión reducida, obteniéndose el epóxido de β -pineno (42 g, 0.276 mol, 31.3% rendimiento) con 90% de pureza por CG. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.93$ (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.65–2.29 (m, 8H), 2.61 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 2.77 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H) (Ver espectro sección 4.1).

3.3 Síntesis del clúster $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -ácido metacrílico

Síntesis de $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -met-1:^[42] En un tubo Schlenk se mezcló bajo atmósfera de Ar una solución al 70% de tetrapropóxido de Zr (1.00 mL, 2.23 mmol) en *n*-propanol y ácido metacrílico (1.00 mL, 11.8 mmol). La mezcla se dejó cristalizar a temperatura ambiente durante 7 días y posteriormente se filtró y se secó a 60 °C durante 2 horas. Se obtuvo el clúster $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -met-1 como cristales incoloros (0.66 g, 0.39 mmol).

Síntesis de $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -met-2: En un tubo Schlenk se mezcló bajo atmósfera de Ar una solución al 70% de tetrapropóxido de Zr (1.00 mL, 2.23 mmol) en *n*-propanol y ácido metacrílico (1.70 mL, 20.0 mmol). La mezcla se dejó cristalizar durante 11 días y posteriormente se filtró y secó a temperatura ambiente y vacío (10 mbar) durante 20 horas. Se obtuvo el clúster $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -met-2 como cristales incoloros (0.49 g, 0.29 mmol).

Síntesis de $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -met-3: La síntesis de este clúster se realizó escalando 10 veces las cantidades de la síntesis de $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -met-1. Los cristales obtenidos se secaron a temperatura ambiente y vacío (10 mbar) durante 20 horas. Se obtuvo el clúster $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -met-3 como cristales incoloros (2.41 g, 1,43 mmol).

3.4 Síntesis de clúster $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8$ -ácido acético

Síntesis de $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8$ -acét-1:^[55] En un tubo Schlenk se adicionó bajo atmósfera de Ar una solución al 70% de tetrapropóxido de Zr (2.00 mL, 4.55 mmol) en *n*-propanol y se adicionó gota a gota ácido acético (2.50 mL, 43.7 mmol) mientras se agitaba manualmente. La mezcla se guardó a temperatura ambiente durante 1 día y se secó a 40 °C y vacío (10 mbar) durante 7 horas para facilitar la cristalización. El clúster $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8$ -acét-1 fue obtenido como cristales incoloros (0.78 g, 0.28 mmol).

Síntesis de $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8$ -acét-2: La síntesis de este clúster se realizó empleando el mismo procedimiento y las mismas cantidades descritas en la síntesis del clúster $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8$ -acét-1, pero empleando como precursor una solución al 80% de tetrabutóxido de Zr en *n*-butanol.

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

El clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2 fue obtenido como cristales incoloros (0.86 g, 0.31 mmol).

Síntesis de $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-3: La síntesis de este clúster se realizó escalando 10 veces las cantidades de la síntesis $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2. La cristalización se hizo durante 13 días.

El clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-3 fue obtenido como cristales incoloros (12.4 g, 4,47 mmol).

Para eliminar las moléculas de disolvente de todos los clústeres, los cristales fueron disueltos en CH_2Cl_2 y secados a presión reducida. Este proceso fue repetido una vez más con tolueno y CH_2Cl_2 .

Todos los clústeres fueron caracterizados por difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear protónica (1H -RMN) (Ver sección 4.3.1).

3.5 Procedimiento general para la reacción de transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal

Las reacciones se llevaron a cabo en un matraz de vidrio de 10 mL con dos bocas, equipado con refrigerante. El epóxido de β -pineno (0.600 g, 3.9 mmol) fue disuelto en MeCN (3.0 g) y se adicionó el catalizador (50 mg). La mezcla fue agitada a 80 °C durante 120 min. La reacción se monitorizó por CG a 0, 5, 10, 15, 30, 60 y 120 min. Algunas reacciones fueron llevadas a cabo con otras cantidades de catalizador, a otras temperaturas, diferentes disolventes, lo que se especifica en cada caso en la sección de resultados.

3.6 Prueba de filtración en caliente de catalizador

La filtración en caliente del catalizador se realizó a 2 ó 5 min de tiempo de reacción con un filtro de papel. El producto filtrado se recogió en un matraz nuevo y se continuó la reacción enseguida a 80 °C durante 120 min.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis y caracterización del epóxido de β -pineno

Se sintetizó el epóxido de β -pineno por epoxidación de β -pineno con agua oxigenada y acetonitrilo en condiciones básicas. La estructura del epóxido de β -pineno se confirmó con los datos espectrales de $^1\text{H-RMN}$ (Figura 8) reportados en la literatura.^[56]

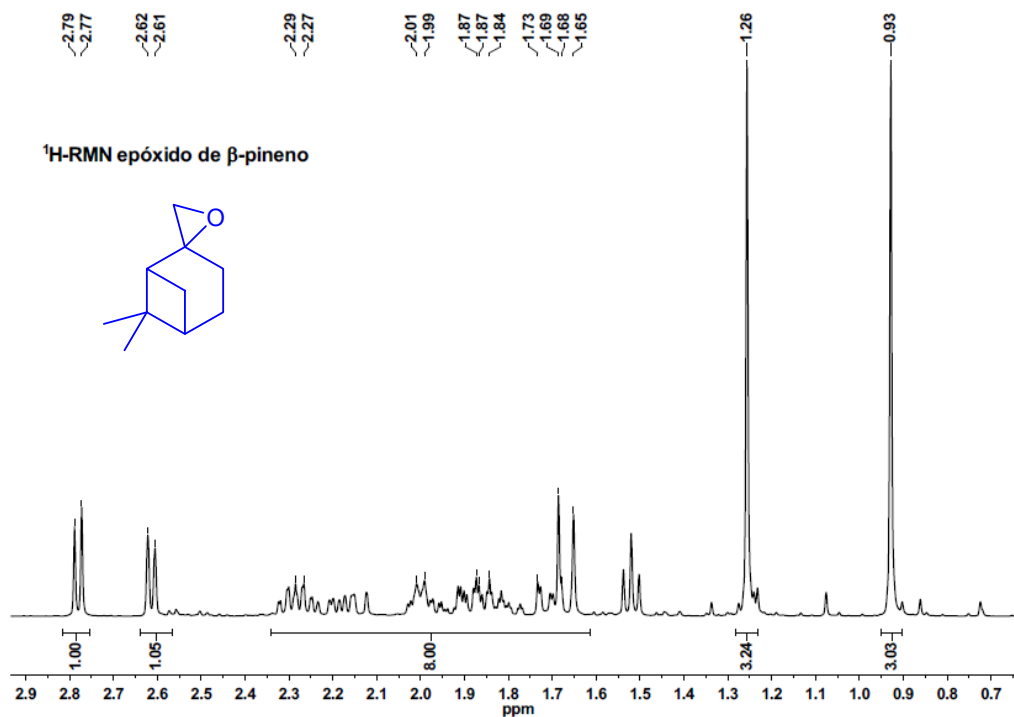


Figura 8. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del epóxido de β -pineno.

4.2 Transposición del epóxido de β -pineno en fase líquida usando catalizadores ácidos heterogéneos y homogéneos

Las reacciones de transposición del epóxido de β -pineno que se mencionan a continuación han sido llevadas a cabo con diferentes catalizadores, como son: zeolitas Beta sustituidas con Zr, Sn y Ti, óxidos de Zr, un material mesoporoso de Zr, ácidos de Lewis y Brönsted solubles y clústeres y MOFs de Zr.

4.2.1 Transposición del epóxido de β -pineno en presencia de zeolitas Beta.

El empleo de las zeolitas Beta sustituidas con metales como Zr, Sn y Ti tienen gran aplicación e interés en el área de la química fina, por la posibilidad de sintetizar productos voluminosos de gran interés, los cuales requieren disponer de centros activos formados por estructuras tetraédricas con poros y canales de diámetro grande.

Para la síntesis de mirtanal a partir del epóxido de β -pineno se han empleado catalizadores muy eficientes como Zr-Beta, Sn-Beta y Ti-Beta (Figura 9) sintetizados en medio fluoruro. Sin embargo, como alternativa al empleo de aniones F^- como agente mineralizante se ha sintetizado la zeolita Ti-Beta en presencia de iones OH^- , pero específicamente en esta reacción los resultados de conversión y selectividad no son comparables a los obtenidos con el catalizador sintetizado en medio fluoruro (Figura 9). La reacción con Zr-Beta y Sn-Beta con centros ácido Lewis en medio básico no se ha llevado a cabo.

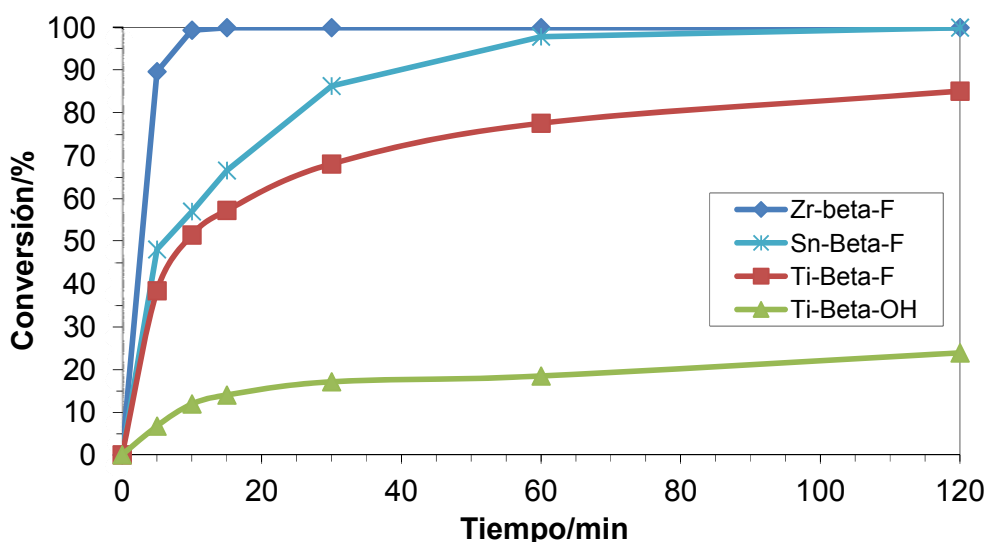


Figura 9. Conversión del epóxido de β -pineno usando zeolitas Beta sintetizadas en diferentes medios, F: medio de iones fluoruro y OH: medio básico.

Como se observa en la Figura 9, cuando se emplea Zr-Beta-F en acetonitrilo como solvente la conversión es completa a 10 min y el producto deseado mirtanal, se obtiene con una selectividad del 99% (Tabla 1). Con Sn-Beta-F y Ti-Beta-F la velocidad inicial de reacción es inferior, aunque a 120 min Sn-Beta-F alcanza conversión de 100% y Ti-Beta-F de 85% y selectividades

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

superiores al 98%. Mientras que Ti-Beta-OH, sintetizada en medio OH solo alcanza conversión del 24% a 120 min (Tabla 1).

Tabla 1. Comparación de valores de TON de zeolitas Beta.

Catalizador	Cantidad [mg]	Metal [mmol]	Conv. ^a [%]	Select. ^a [%]	TON ^b [mol/mol]
Zr-Beta-F	50	0.0062	100	99	689
Sn-Beta-F	50	0.0059	100	98	578
Ti-Beta-F	50	0.0134	85	99	264
Ti-Beta-OH	50	0.0141	24	83	127

^a conversión y selectividad fueron determinados por CG a 120 min.

^b moles de sustrato convertido por mol de centros metálicos a 120 min.

La principal propiedad de Ti-Beta-F es su carácter hidrofóbico. Aunque la incorporación de Ti a una zeolita Beta, le da al material una ligera capacidad de adsorber agua, esta es mucho más baja para el catalizador Ti-Beta-F que para Ti-Beta-OH. La hidrofiliidad de Ti-Beta-OH es causada por la presencia de defectos estructurales (=Si-OH y/o =Ti-OH) o grupos silanoles libres que generan acidez Lewis, mientras que la síntesis de Ti-Beta en medio F⁻ genera un material sin defectos estructurales y moderada acidez Lewis, incrementando en algunas reacciones de modo eficaz la actividad catalítica y la selectividad al producto deseado.

Según los resultados de la reacción puede observarse que Ti-Beta-OH es mucho menos activa en la transposición del epóxido de β -pineno que Ti-Beta-F aunque el contenido de Ti en ambas sea similar. Comparando los dos tipos de Ti-Beta, una hidrofílica y con mayor acidez Lewis sintetizada en medio básico (Ti-Beta-OH) y otra hidrofóbica preparada en medio de iones fluoruro (Ti-Beta-F), la conversión y selectividad es mayor para esta última, lo cual indica que la fuerza ácida de Lewis es la responsable de la mayor o menor actividad catalítica en la transposición del epóxido de β -pineno.

Se ha demostrado también que la epoxidación de metil oleato con H₂O₂ en presencia de Ti-Beta-OH presenta conversión al epóxido del 27.6%, mientras que Ti-Beta-F promueve una conversión del 81.2%,^[34] con lo cual se comprueba que el método de preparación de las zeolitas que define su fortaleza ácida es responsable de la actividad catalítica. Este comportamiento de la zeolita Ti-Beta-F puede extenderse también para las zeolitas Beta sustituidas con Sn y Zr. Cabe esperar que las zeolitas con Sn y

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Zr sintetizadas en medio básico, tengan una actividad catalítica menor que los homólogos sintetizados en medio fluoruro.

Dada la alta actividad catalítica de Zr-Beta, en la Figura 10 se ilustra como el TOF (mmol producto/mmol centros activos/h) medido a 5 min de reacción, se ve afectada por el contenido de metal en la reacción. A medida que se incrementa el contenido de metal en la mezcla de reacción la velocidad inicial es menor. En una parte este resultado es debido a las conversiones más altas que se alcanzan con una cantidad más grande de catalizador.

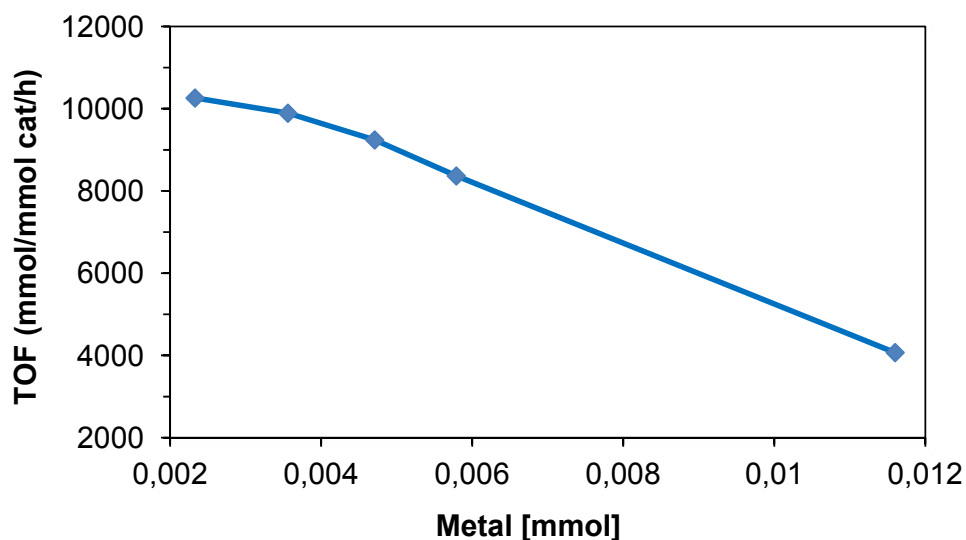


Figura 10. Valores de TOF de zeolita Zr-Beta vs diferentes cantidades de metal a 5 min de reacción.

Otros catalizadores que han sido empleados en la reacción de transposición del epóxido de β -pineno son los óxidos de zirconio (ZrO_2) con diferentes fases cristalinas como la monoclinica que es la fase cristalina de zirconio a baja temperatura, la fase tetragonal que es usualmente la primera clase cristalina formada por tratamiento con calor y la fase cúbica. También se empleó el material mesoporoso de Zr MT405. Todas las reacciones se llevaron a cabo en acetonitrilo como solvente.

En algunas reacciones, todos los sitios activos, a pesar de su fortaleza y naturaleza pueden intervenir en catálisis, pero específicamente como se observa en la Figura 11, la reacción de transposición del epóxido de β -pineno requiere el empleo de un material con alta acidez Lewis como la zeolita Zr-beta que presenta una alta conversión y selectividad al mirtanal, mientras que ninguna de las tres estructuras cristalinas de ZrO_2 ni el material mesoporoso Zr-MT405 producen alta conversión al producto esperado. Cuando se emplea de ZrO_2 cúbica la misma cantidad que de Zr-beta (50 mg)

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la conversión tampoco supera el 30%. Este resultado indica que los óxidos de zirconio no tienen actividad catalítica para promover la reacción.

En la Tabla 2 se comparan los valores de TON y la cantidad de metal en el catalizador de la zeolita Zr-Beta respecto a las diferentes fases cristalinas de ZrO_2 y el material MT-405.

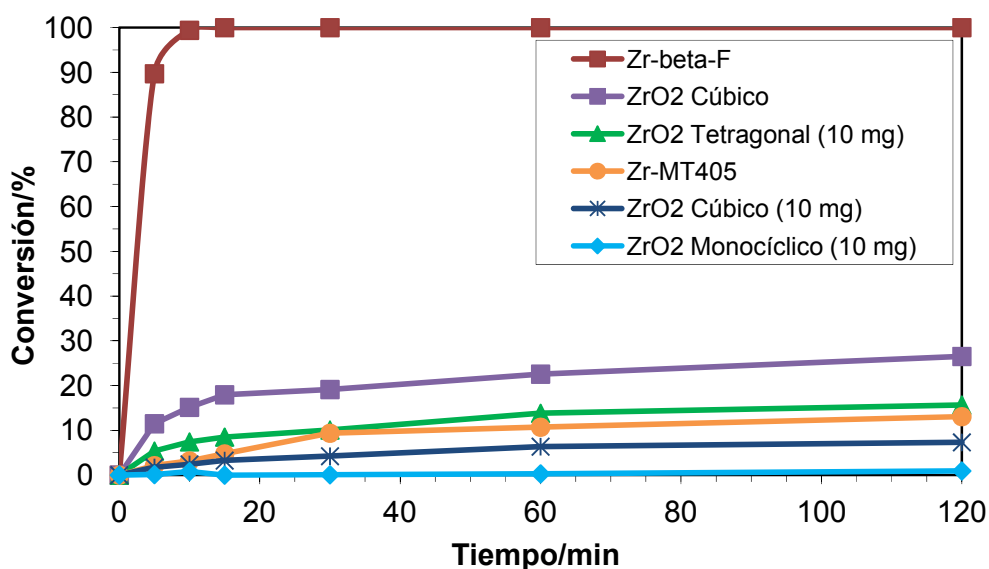


Figura 11. Conversión del epóxido de β -pineno usando diferentes estructuras de ZrO_2 y Zr-MT405.

Tabla 2. Comparación de valores de conversión y de TON de zeolita Zr-Beta, diferentes estructuras de ZrO_2 y material mesoporoso MT-405.

Catalizador	Cantidad [mg]	Metal [mmol]	Conversión ^a [%]	TON ^b [mol/mol]
Zr-Beta-F	50	0.0062	100	689
Zr-MT-405	50	0.0008	13	85
ZrO_2 Cúbico	50	0.4090	27	4
ZrO_2 Cúbico	10	0.0820	7	6
ZrO_2 Tetragonal	10	0.0820	16	10
ZrO_2 Monocíclico	10	0.0820	1	3

^a conversión determinada por CG a 120 min

^b moles de sustrato convertido por mol de sitios metálicos a 120 min.

4.2.2 Transposición del epóxido de β -pineno usando catalizadores ácidos de Lewis y Brønsted solubles

Se probaron catalizadores de Zr como $ZrOCl_2$ y $ZrO(NO_3)_2$ disueltos, HNO_3 y $Sc(SO_3CF_3)_3$ en la reacción de transposición del epóxido de β -pineno. En la Figura 12 se observan las curvas de conversión del epóxido de β -pineno empleando $ZrO(NO_3)_2$ en presencia de diferentes disolventes y HNO_3 en acetonitrilo.

Se observa que en la reacción con $ZrO(NO_3)_2$, el disolvente ejerce un efecto importante en la conversión del epóxido y la selectividad al mirtanal. El $ZrO(NO_3)_2$ disuelto en MeCN proporciona un efecto favorable en la reacción, cuando se emplean 60 mg de catalizador se genera una conversión completa del epóxido y una selectividad del 96% al mirtanal a 120 min (Tabla 3, entrada 2), mientras que cuando el catalizador se disuelve en nitrometano y tolueno la conversión y selectividad disminuyen drásticamente (Figura 12). Es probable que se necesite un disolvente polar para disolver el nitrato de zirconilo y “crear” los centros o hacerlos accesibles.

En trabajos previos se ha visto que $ZrO(NO_3)_2$ puede ser utilizado eficientemente en la apertura de anillos de epóxidos y aziridinas para formar β -nitrato-alcoholes y sulfonamidas respectivamente en presencia de acetonitrilo como solvente.^[57] Sin embargo, en esta reacción el catalizador lleva a cabo la transposición del epóxido a un grupo carbonilo en presencia de acetonitrilo. Considerando la posibilidad de que en disolución el $ZrO(NO_3)_2$ genere ácido nítrico por hidrólisis, se llevó a cabo la transposición del epóxido de β -pineno con HNO_3 . En la Figura 12 se observa que a 5 min la conversión del epóxido es completa pero la selectividad a mirtanal es muy baja (Tabla 3, entrada 5). Por lo tanto puede considerarse que la especie que cataliza la reacción en presencia de $ZrO(NO_3)_2$ no proviene de su hidrólisis y la formación de ácido nítrico.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

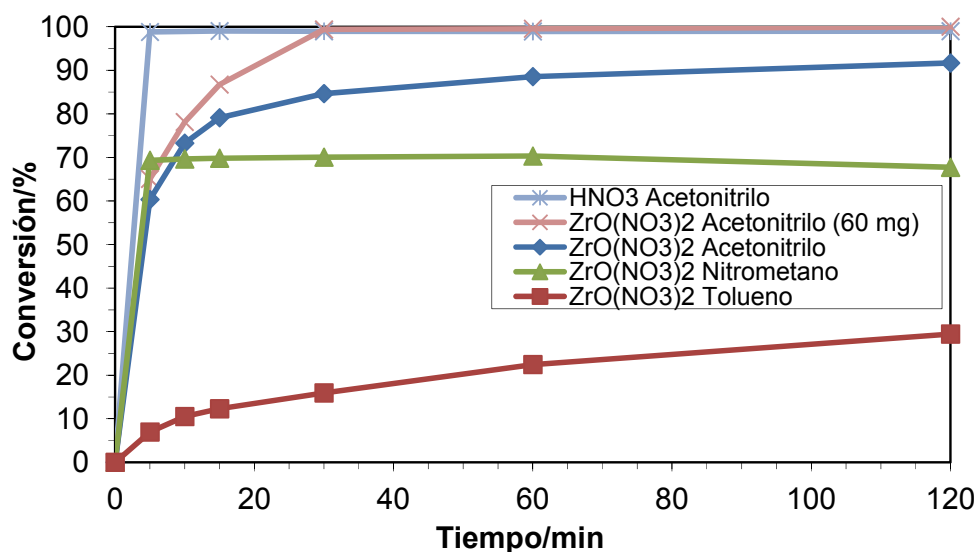


Figura 12. Conversión del epóxido de β -pineno usando $ZrO(NO_3)_2 \cdot XH_2O$ en diferentes disolventes y la cantidad equivalente de HNO_3 .

Tabla 3. Transposición de β -pineno a mirtanal usando $ZrO(NO_3)_2$ y HNO_3 en diferentes disolventes.

Entrada	Catalizador	Solvente	Tiempo [min]	Conv. ^b [%]	Select. ^b [%]	TON ^c [mol/mol]
1	$ZrO(NO_3)_2$	Acetonitrilo	120	92	77	16
2	$ZrO(NO_3)_2^a$	Acetonitrilo	120	100	96	15
3	$ZrO(NO_3)_2$	Nitrometano	5	69	38	14
4	$ZrO(NO_3)_2$	Tolueno	120	29	36	8
5	HNO_3	Acetonitrilo	5	99	4.5	5

^a masa catalizador 60 mg.

^b conversión y selectividad fueron determinados por CG al tiempo especificado.

^c moles de sustrato convertido por mol de centros metálicos al tiempo especificado.

El triflato de escandio, $Sc(SO_3CF_3)_3$, y el $ZrOCl_2$ han sido probados en la transposición del epóxido de β -pineno, pero se observa en la Figura 13 que se requieren cantidades superiores a 50 mg para alcanzar una conversión del epóxido mayor al 50%. En la Tabla 4 se resumen los valores de conversión, selectividad y TON para cada reacción. Ninguno de estos catalizadores es efectivo en la transposición del epóxido de β -pineno. El

$\text{Sc}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ es un ácido de Lewis resistente al agua, pero es probable que su actividad catalítica se vea disminuida en acetonitrilo.

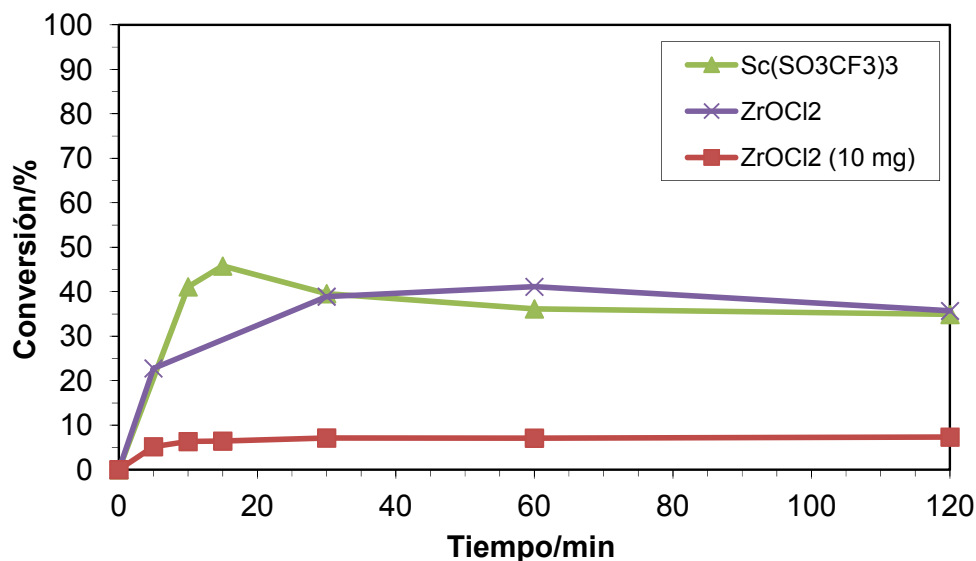


Figura 13. Conversión del epóxido de β -pineno usando $\text{Sc}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ y ZrOCl_2 .

Tabla 4. Transposición de β -pineno a mirtanal usando $\text{Sc}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ y ZrOCl_2 .

Catalizador	Solvente	Cantidad [mg]	Conv. ^a [%]	Select. ^a [%]	TON ^b [mol/mol]
$\text{Sc}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$	Acetonitrilo	50	35	77	16
ZrOCl_2	Acetonitrilo	10	7	30	15
ZrOCl_2	Acetonitrilo	50	36	26	6

^a conversión y selectividad fueron determinados por CG a 120 min.

^b moles de sustrato convertido por mol de sitios metálicos a 120 min.

4.3 Transposición del epóxido de β -pineno usando clústeres $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4\text{-met}$ y $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8\text{-acét}$

Como alternativa al empleo de los catalizadores homogéneos mencionados anteriormente se probaron en la transposición del epóxido de β -pineno los clústeres $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4\text{-met}$ y $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8\text{-acét}$. Se hicieron algunas variaciones en los parámetros de reacción para optimizar el conjunto de condiciones que proporcionan los mejores resultados de conversión y selectividad. De ambos clústeres no se tiene conocimiento de que hayan sido probados en reacciones catalíticas con algún sustrato.

Se hicieron tres síntesis de cada uno de los clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -met y $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét y se caracterizaron por 1H -RMN y difracción de rayos X. En la Tabla 5 se resumen las diferencias de síntesis de todos ellos.

Tabla 5. Nombres de clústeres de Zr sintetizados y diferencias en las condiciones de síntesis.

Precursor de Zr	Ácido	Relación molar Zr : ácido	Nombre
$Zr(OPr)_4$	metacrílico	1:5	$Zr_6O_4(OH)_4$ -met-1
$Zr(OPr)_4$	metacrílico	1:9	$Zr_6O_4(OH)_4$ -met-2
$Zr(OPr)_4$	metacrílico	1:9	$Zr_6O_4(OH)_4$ -met-3
$Zr(OPr)_4$	acético	1:9	$Zr_{12}O_8(OH)_8$ -acét-1
$Zr(OBu)_4$	acético	1:9	$Zr_{12}O_8(OH)_8$ -acét-2
$Zr(OBu)_4$	acético	1:9	$Zr_{12}O_8(OH)_8$ -acét-3

4.3.1 Caracterización de los clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -met y $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét

El clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met está formado por un octaedro de Zr_6 y doce ligandos metacrilatos. Tres ligandos carboxilatos quelantes a átomos de Zr cubiertos en una cara por átomos de oxígeno, mientras que los otros nueve ligandos unen los átomos de Zr del octaedro de Zr_6 . En el espectro de 1H -RMN a temperatura ambiente pueden asignarse tres posiciones no equivalentes de ligando (un quelato y dos posiciones diferentes de puente), de acuerdo a la simetría C_3 del clúster en estado cristalino (Figura 14).

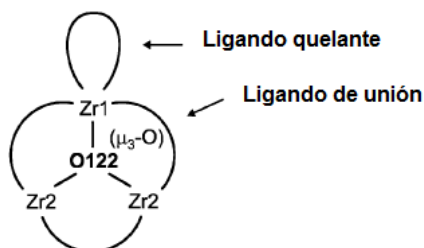


Figura 14. Ligandos quelante y de unión en simetría C_3 .

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las asignaciones de $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) de los tres diferentes ligandos del clúster $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4\text{-met}$ son consistentes con las reportadas en la literatura.^[43] Las señales de los protones de todos los grupo metilo están solapados y se observan a $\delta = 1.80$ ppm. Las señales de los protones olefínicos en posición *cis* se observan a $\delta = 5.78\text{--}6.08$ ppm y en posición *trans* a $\delta = 5.23\text{--}5.46$ ppm (Figura 15).

En el clúster $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8\text{-acét}$, seis de los veinticuatro ligandos son ligandos quelantes, catorce son ligandos de unión dentro de la subunidad Zr_6 y cuatro ligandos están como puente de unión entre clústeres. La simetría del clúster en estado cristalino es C_i con doce posiciones de ligandos no equivalentes. Debido a ligeras perturbaciones de la simetría por empaquetamiento cristalino o diferentes conformaciones del ligando acetato, la simetría molecular es C_{2h} , que resulta en siete posiciones no equivalentes de ligando, dos ligandos quelantes, cuatro ligandos de unión y un ligando de unión entre clústeres. Las señales del espectro de $^1\text{H-RMN}$ dependen de la temperatura. Sin embargo, tal y como se reporta en la literatura^[55] en el espectro de $^1\text{H-RMN}$ a $20\text{ }^\circ\text{C}$, se observan cinco señales de protones de los grupos metilo a $\delta = 1.96, 1.91, 1.89, 1.83, 1.75$ ppm (Figura 16). Los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de todos los batch preparados fueron consistentes con las asignaciones mencionadas anteriormente.

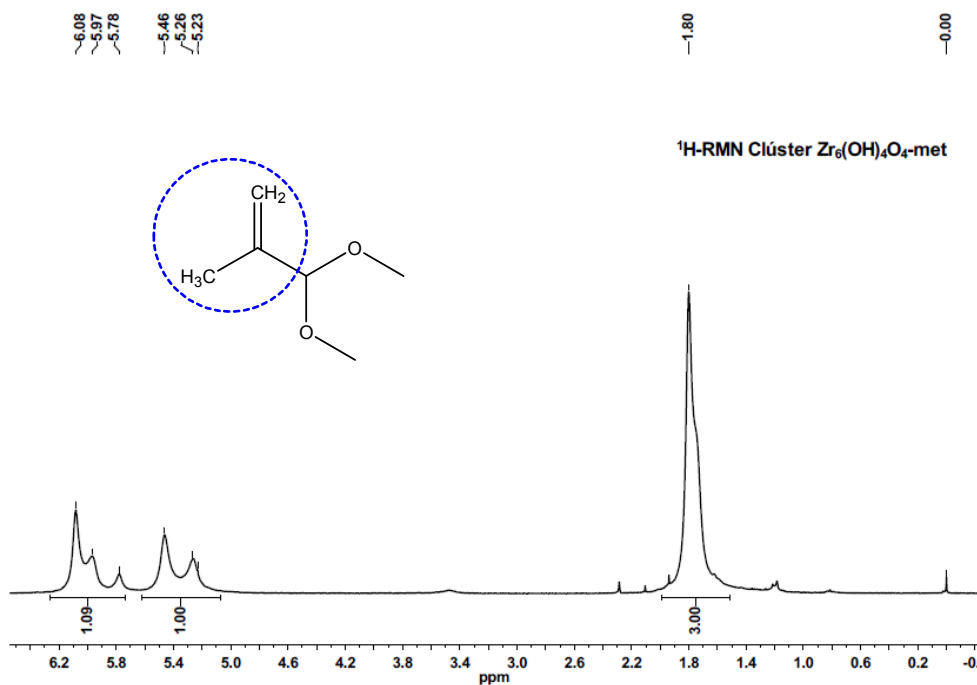


Figura 15. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de clúster $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4\text{-met}$.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

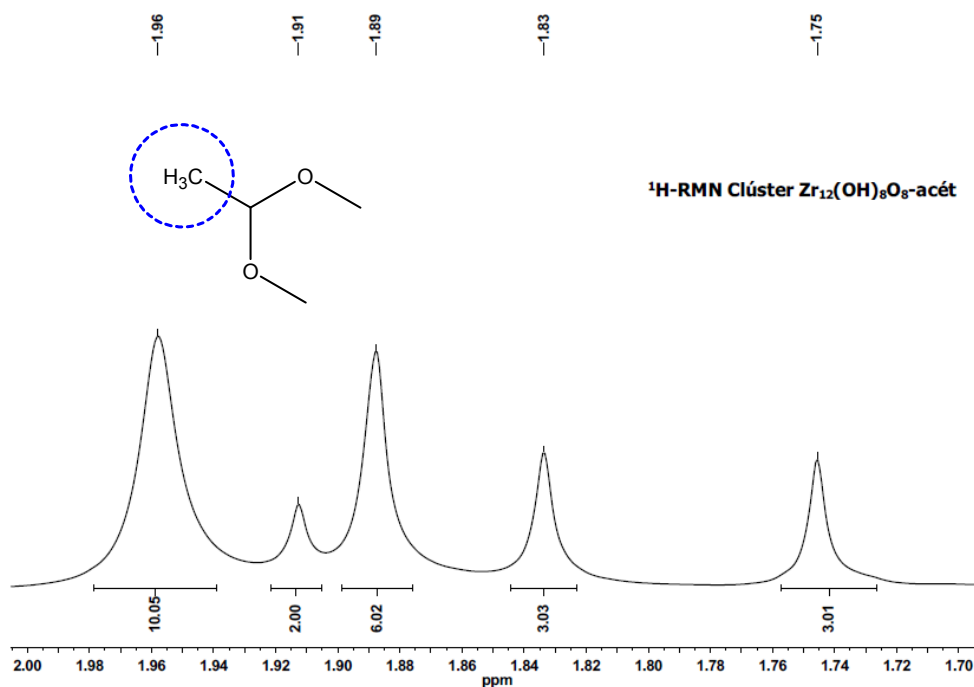


Figura 16. Espectro de ^1H -RMN de clúster $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8$ -acét.

Los datos de difracción de rayos X medidos para los clústeres $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -met (Figura 17) y $\text{Zr}_{12}(\text{OH})_8\text{O}_8$ -acét (Figura 18) son consistentes con los reportados en la literatura.^[43, 55]

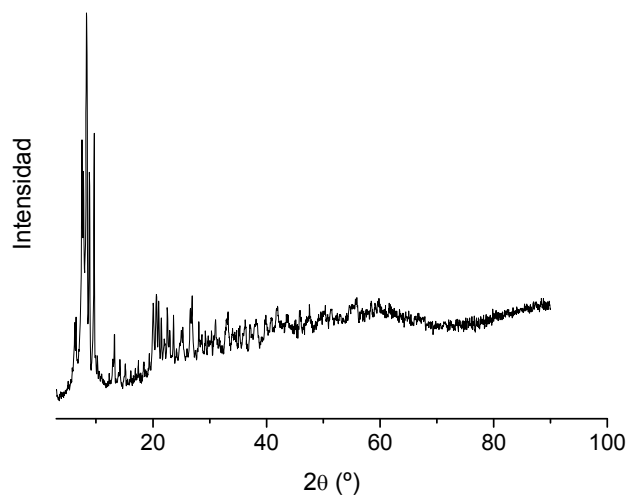


Figura 17. Espectro de rayos X del clúster $\text{Zr}_6(\text{OH})_4\text{O}_4$ -met.

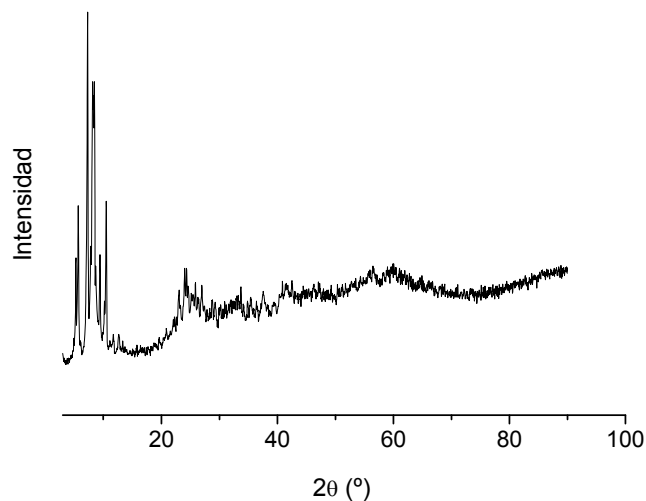


Figura 18. Espectro de rayos X de clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét.

4.3.2 Reacciones con clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met

En la Figura 19 se muestran la conversión frente al tiempo del epóxido de β -pineno empleando diferentes síntesis del clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met. Los clústeres met-1 y met-2 proporcionan una actividad similar, sin embargo el met-3 presenta mayor conversión y selectividad (Tabla 6). Con estos resultados se observa que se ha mejorado la síntesis y se obtiene un material con más actividad catalítica. Estas diferencias en la actividad catalítica son debidas a la variación de la relación alcóxido/ácido carboxílico en la síntesis del clúster. Una posible explicación de la diferente actividad puede ser una mayor o menor concentración de los clústeres con diferentes cantidades de moléculas de disolvente cristalizado. De esta manera en algunas reacciones se introduce más especies activas con el mismo peso y en otras menos.

Como prueba de que los clústeres son los catalizadores de la reacción y no el ácido metacrílico formado por hidrólisis del clúster, se llevó a cabo la reacción con ácido metacrílico y se observó que este no cataliza por sí solo la conversión del epóxido. Solo se alcanza una conversión cercana al 30 % a 120 min (Figura 19, Tabla 6).

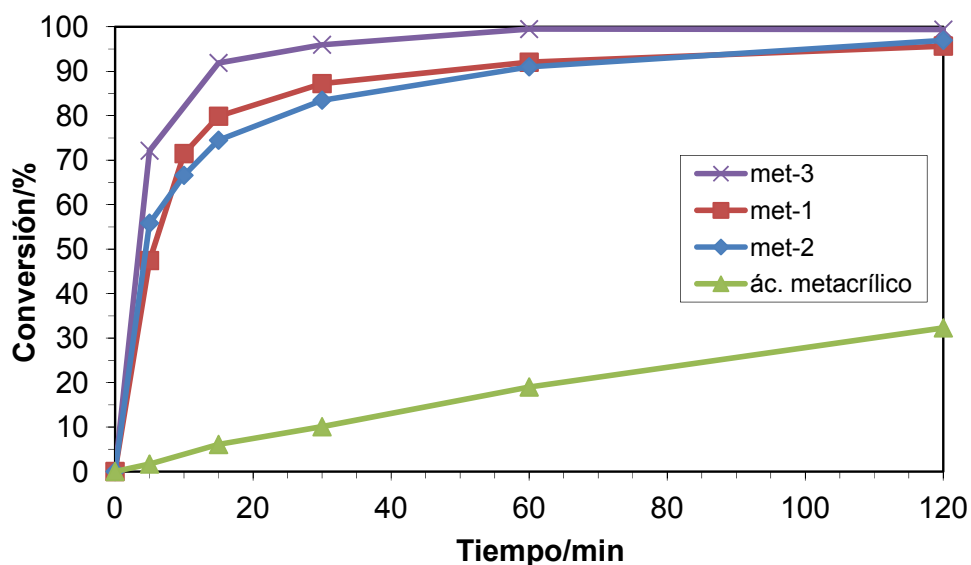


Figura 19. Conversión del epóxido de β -pineno catalizada por clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -met sintetizados empleando diferentes métodos (met-1,2,3: diferentes síntesis de $Zr_6(OH)_4O_4$ -met) y ácido metacrílico.

Tabla 6. Transposición de β -pineno a mirtanal usando clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -met y ácido metacrílico.

Catalizador	Conversión ^a [%]	Selectividad ^a [%]
$Zr_6(OH)_4O_4$.met-3	99	90
$Zr_6(OH)_4O_4$.met-1	96	91
$Zr_6(OH)_4O_4$.met-2	97	89
Ácido metacrílico	32	22

^a conversión y selectividad fueron determinados por CG a 120 min.

Como se ilustra en la Figura 20, el TOF a 5 min de reacción se ve afectado por el contenido de metal. A medida que se incrementa el contenido de metal en la mezcla de reacción la velocidad inicial es mayor, pero disminuye al referirse a la cantidad del metal presente en la disolución.

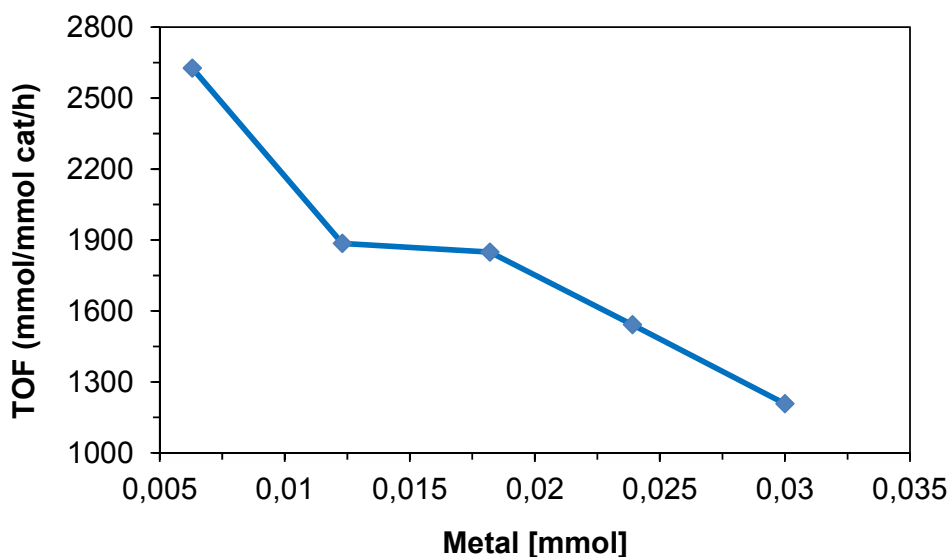


Figura 20. Valores de TOF de clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-3 frente a diferentes cantidades de metal medido a 5 min de reacción.

En la Figura 21 se comparan diferentes procedimientos de activación del clúster. Se observa que el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-1 pierde su actividad catalítica cuando se somete a calentamiento y alto vacío, la actividad disminuye gradualmente en la medida que se aumenta la temperatura. Este resultado indica que este material es sensible a aumentos bruscos de temperatura, provocando la desintegración del material y la pérdida de la actividad catalítica. Se ha comprobado por análisis termogravimétrico (TG) que los oxoclústeres sufren degradación térmica por encima de $110\text{ }^\circ\text{C}$ convirtiendo el material híbrido en ZrO_2 ,^[58] y como se observó en la Figura 11, el ZrO_2 no cataliza la reacción.

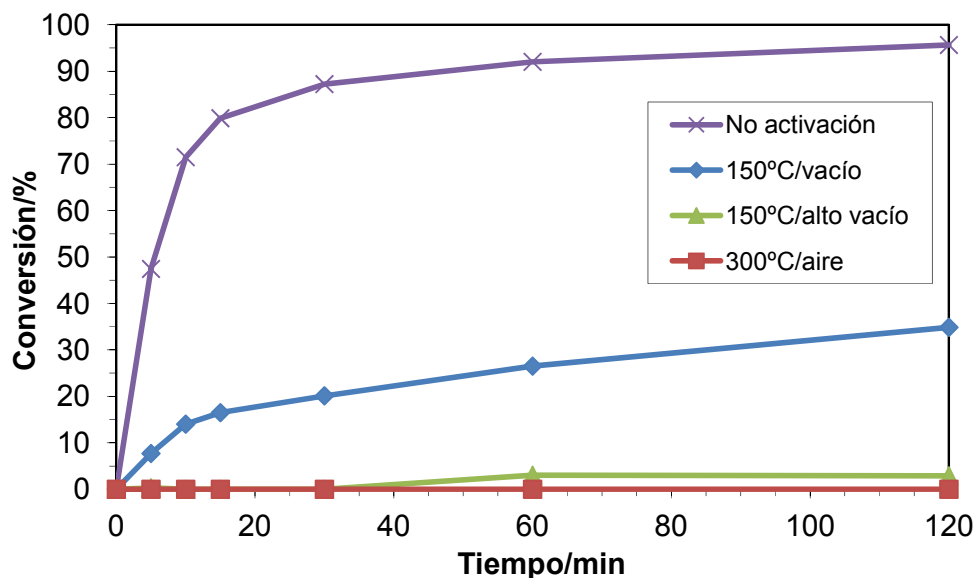


Figura 21. Comparación de la conversión del epóxido de β-pineno usando el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-1 activado bajo diferentes condiciones (tiempo de activación: 6 horas, vacío: 0.5 bar, alto vacío: 5×10^{-5} bar).

Una vez establecido que la mayor actividad catalítica del clúster se obtiene sin previa activación, se realizó la prueba de filtración en caliente (80 °C) del material a 2 y 5 min (Figura 22). Se observa que después de la filtración la conversión del epóxido sigue aumentando a lo largo del tiempo, lo que indica que hay una porción de catalizador que se disuelve en la mezcla y continúa catalizando la reacción. Sin embargo, se observa una reducción significativa después de la filtración del clúster y probablemente esta reducción en la conversión es debida a que no toda la cantidad de catalizador se haya disuelto a este tiempo. Se elimina el catalizador que se disuelve lentamente liberando más especies activas. Otra posibilidad es que al presentarse temporalmente una disminución de la temperatura cuando se filtra se reduce la conversión.

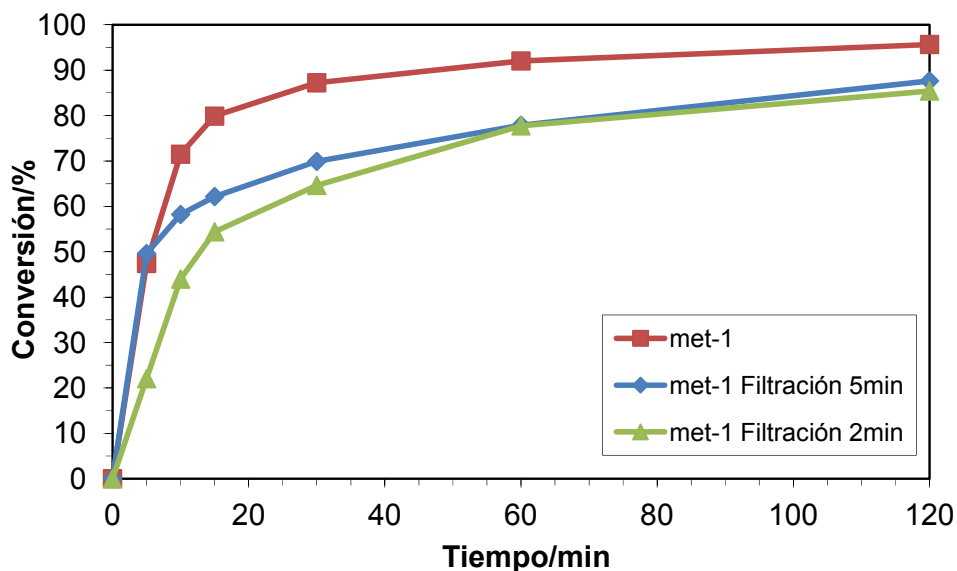


Figura 22. Conversión del epóxido de β -pineno usando clúster met-1 y prueba de homogeneidad (met-1: $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-1).

Considerando que la actividad catalítica del material es notablemente alta a 80 °C, se hicieron reacciones a 25 y 60 °C para evaluar el efecto de la temperatura en la reacción de transposición del epóxido. En la Figura 23 se observa que la reacción es completamente dependiente de la temperatura y la máxima actividad se produce a 80 °C. A temperaturas inferiores la conversión disminuye significativamente. Es probable que la temperatura favorezca la disolución del material en el disolvente, aumente el número de las especies activas y acelere la velocidad de reacción.

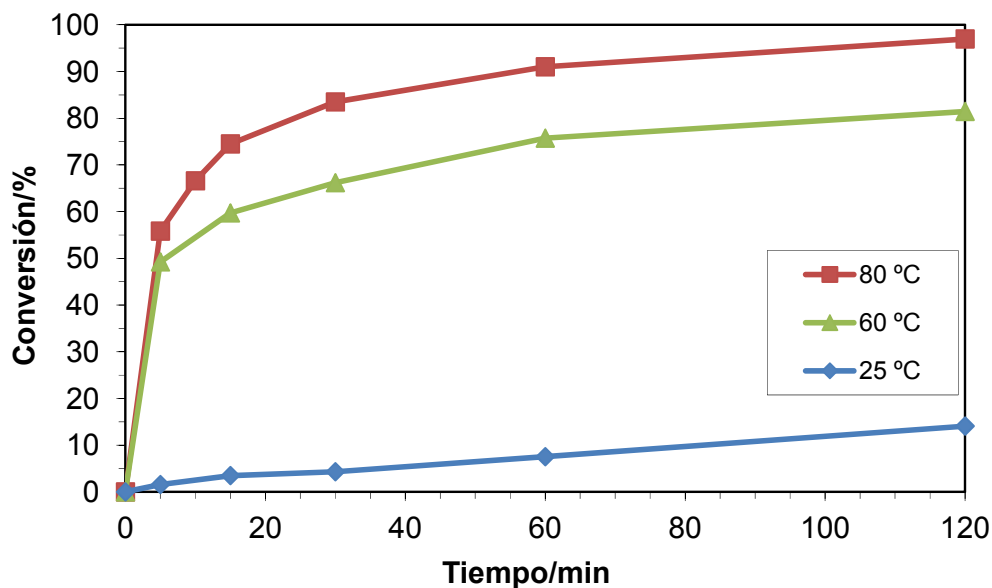


Figura 23. Conversión del epóxido de β-pineno usando clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-2 a diferentes temperaturas de reacción.

Según se mencionó anteriormente, la máxima actividad del clúster se produce a 80 °C. Con el fin de estudiar la estabilidad del material híbrido a esta temperatura se agitó el material en reflujo con acetonitrilo a 80 °C durante 60 min y se inició la reacción. Como se observa en la Figura 24, la velocidad inicial de la reacción disminuye significativamente en comparación con la velocidad en el caso que se emplea el clúster sin este tratamiento. Sin embargo, a 120 min se alcanza conversión del 100%. Es posible que la actividad inicial se disminuya por un efecto de coordinación del Zr del clúster con el acetonitrilo, que es una base de Lewis. Al final, a un tiempo más largo se alcanza conversión completa (Figura 24).

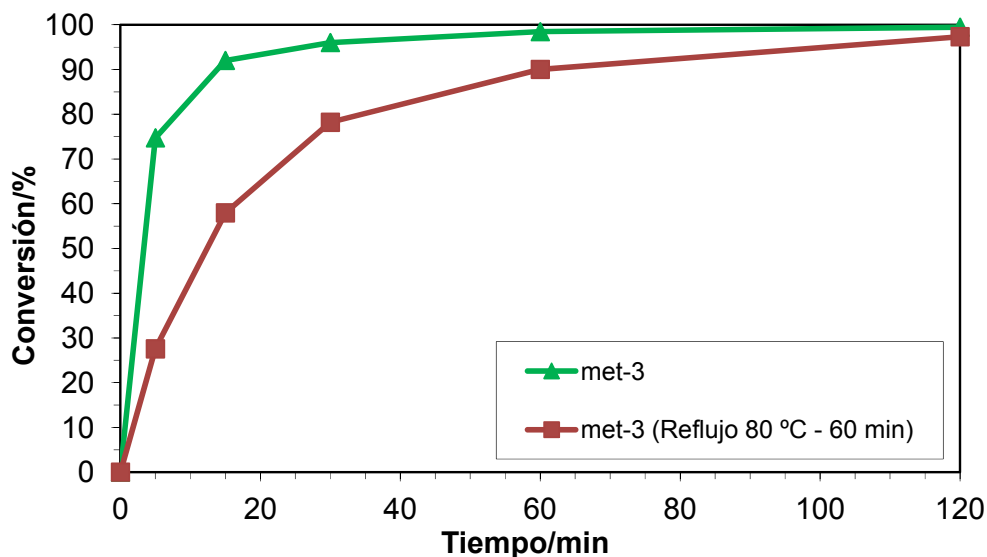


Figura 24. Efecto de la temperatura y el tiempo de reflujo del clúster met-3 en la conversión del epóxido de β -pineno (met-3: $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-3).

Con el fin de estudiar el efecto del disolvente en la conversión del epóxido de β -pineno, se llevó a cabo la reacción en acetonitrilo, nitrometano y tolueno. En la Tabla 7, se observa que usando el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-2 en nitrometano se obtiene conversión completa del epóxido a 30 min y una selectividad del 82%. Mientras que en acetonitrilo se alcanza una conversión cercana al 100% y selectividad del 87% a 120 min. La reacción en tolueno no alcanza una conversión superior al 50%. Con estos resultados se puede concluir que es posible obtener resultados similares de conversión y selectividad con acetonitrilo y nitrometano como disolventes pero un disolvente apolar como el tolueno no es adecuado para la transposición del epóxido.

Tabla 7. Conversión y selectividad a mirtanal en la transposición del epóxido de β -pineno catalizada por el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-2 en diferentes disolventes.

Entrada	Disolvente	Tiempo (min)	Conversión ^a [%]	Selectividad ^a [%]
1	Acetonitrilo	120	97	87
2	Nitrometano	30	100	82
3	Tolueno	120	49	71

^a Conversión y selectividad fueron determinados por CG a tiempo especificado.

4.3.3 Reacciones con clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét

El clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét se sintetizó tres veces modificando ligeramente el procedimiento como se describió en la Tabla 5. La Figura 25 muestra que bajo las mismas condiciones de reacción la actividad catalítica de los tres clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -acét es similar, lo que confirma la reproducibilidad de síntesis de los catalizadores aunque se hayan realizado cambios en los precursores. Sin embargo, como se describe en la Tabla 8 los materiales acét-1 y acét-2 muestran los mejores resultados de conversión y selectividad.

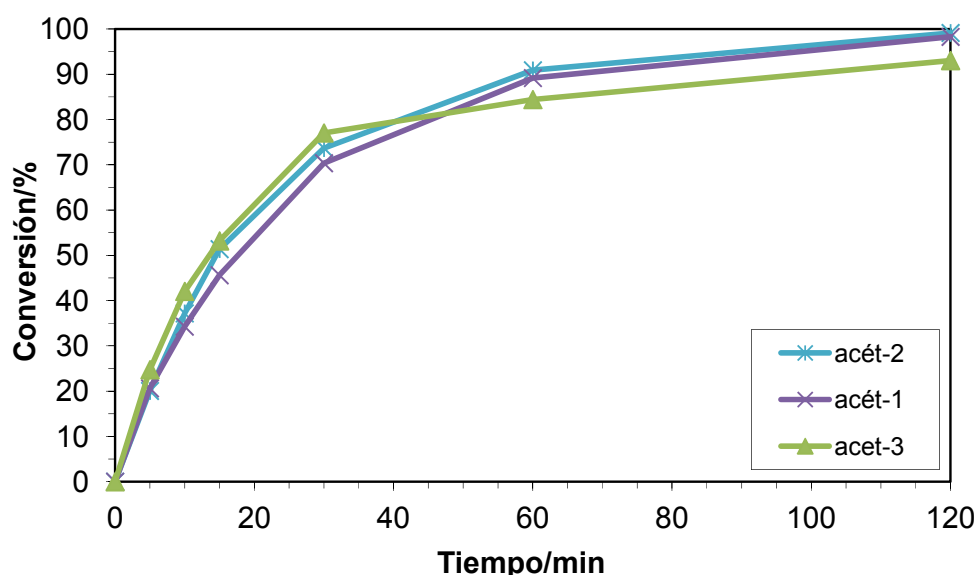


Figura 25. Conversión del epóxido de β -pineno catalizada por clústeres $Zr_{12}(OH)_8O_8$ sintetizados empleando diferentes métodos (acét-1,2,3: diferentes síntesis de $Zr_{12}(OH)_8O_8$).

Tabla 8. Transposición de β -pineno a mirtanal catalizada por clústeres $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét.

Catalizador	Conversión ^a [%]	Selectividad ^a [%]
$Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2	99	80
$Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-1	98	83
$Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-3	93	72

^a conversión y selectividad fueron determinados por CG a 120 min.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el caso del clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met se monitorizó la variación de la conversión del epóxido cuando se dejaron diferentes muestras del material a reflujo con acetonitrilo a 80 °C durante 10, 30 y 60 min anteriormente a la reacción. Finalizado este tiempo se adicionó el sustrato y se inició la reacción. Esta prueba se realizó también con el clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét. Como se observa en la Figura 26 la conversión disminuye gradualmente en la medida en que se alarga el tiempo del tratamiento anterior a la reacción. Es posible que la conversión disminuya por un efecto de coordinación del Zr del clúster con el acetonitrilo o porque el tratamiento prolongado del clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét a 80 °C cause lentamente la desactivación de las especies activas y la desintegración de los clústeres, produciendo ZrO_2 que no cataliza la reacción.

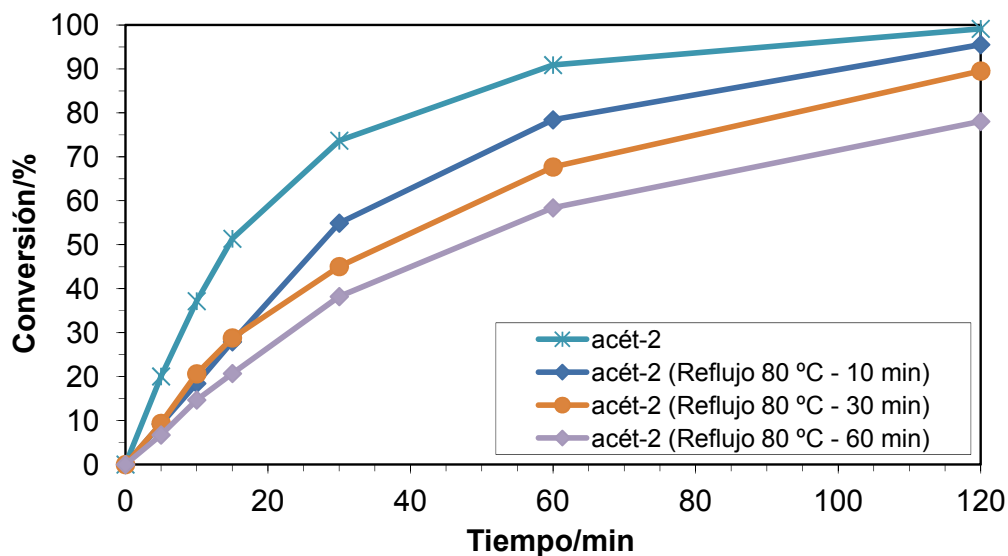


Figura 26. Efecto de un tratamiento a reflujo en acetonitrilo del clúster acét-2 anterior a la transposición del epóxido de β -pineno (acét-2: $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2).

La cantidad del clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét empleado como catalizador en la transposición tiene el efecto esperado en la conversión del epóxido. Como se observa en la Figura 27, la conversión del epóxido disminuye gradualmente, conforme se reduce la cantidad de catalizador empleado. La velocidad inicial de reacción medida a los 5 min es baja en todos los casos.

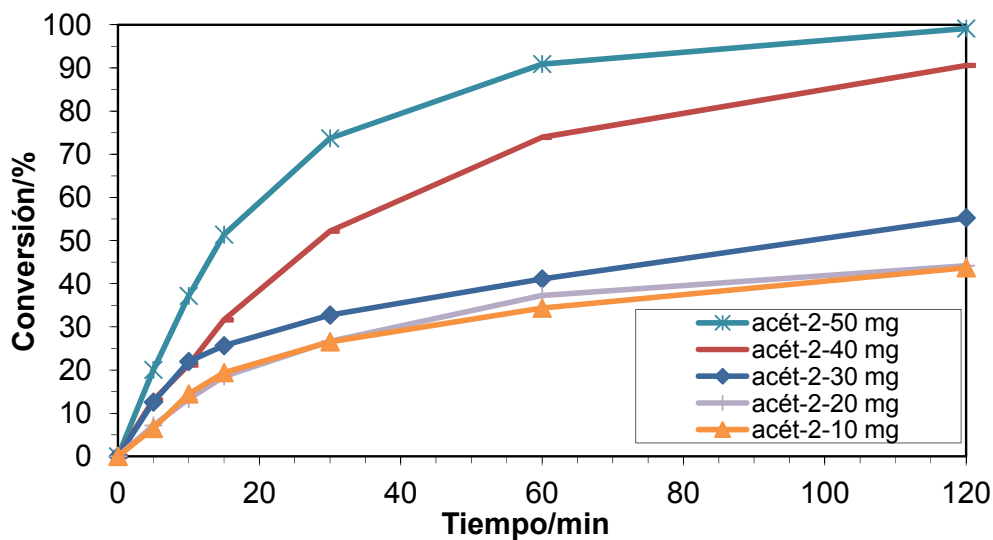


Figura 27. Conversión del epóxido de β -pineno usando diferentes cantidades del clúster acét-2 como catalizador (acét-2: $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2).

La prueba de filtración en caliente del clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2 fue empleada para comprobar si el clúster se disuelve o no durante la reacción. En la Figura 28 se observa que después de filtrar el clúster a 5 min, la conversión del epóxido continúa incrementando hasta una conversión cercana al 50% a 120 min. La conversión obtenida después de filtrar el clúster acét-2 es inferior a la obtenida con el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-3 (ver Figura 22), lo que indica posiblemente que este último clúster se solubiliza con mayor facilidad en el medio de reacción.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

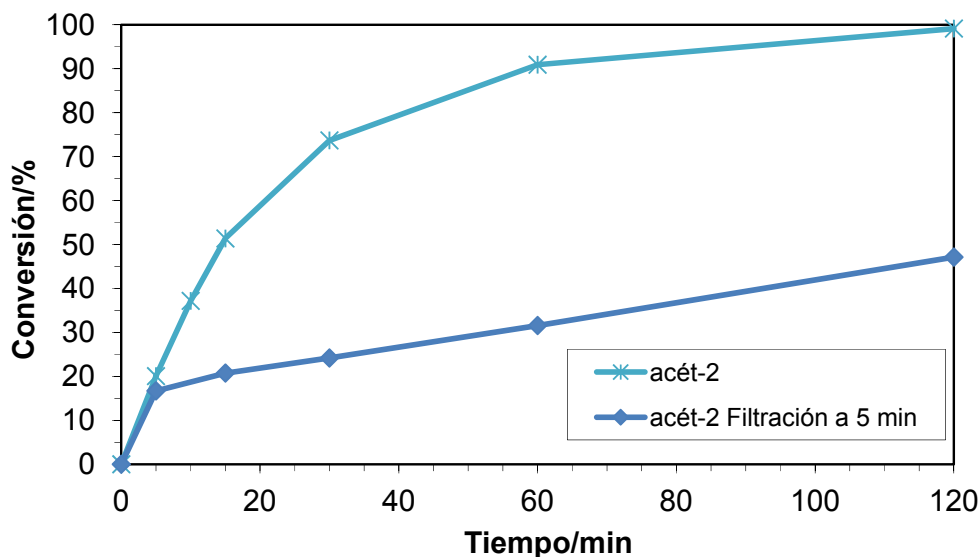


Figura 28. Conversión del epóxido de β -pineno catalizada por el clúster acet-2 y prueba de homogeneidad por filtración en caliente (acet-2: $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acet-2).

Con el clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acet-2 se estudió también el efecto de la temperatura como en el caso del clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met. Se comprobó que la temperatura óptima de conversión del epóxido de β -pineno empleando el clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acet-2 es de 80 °C (Figura 29). Al disminuir la temperatura baja la conversión, tal vez porque la solubilidad del clúster disminuye o un simple efecto de la temperatura en la cinética de la reacción.

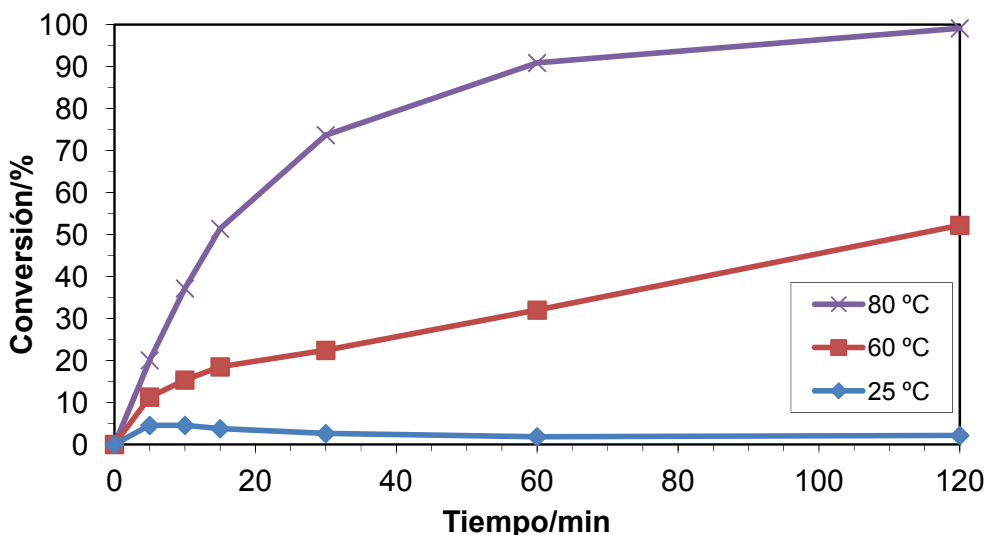


Figura 29. Conversión del epóxido de β -pineno catalizada por el clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acet-2 a diferentes temperaturas de reacción.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se probó el efecto del disolvente empleando acetonitrilo, nitrometano y tolueno en la transposición del epóxido de β -pineno. Como se observa en la Tabla 9, el mejor disolvente en la reacción con el clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2 es el acetonitrilo, ya que se obtiene conversión completa y selectividad del 80% (Entrada 1). Por otro lado, con el nitrometano la conversión también es completa pero la selectividad al producto deseado es muy baja. Con tolueno los datos para la conversión y la selectividad son inferiores. En resumen, el clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét tiene un comportamiento muy similar con respecto a la reacción en diferentes disolventes comparado con el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met. Solamente este último proporciona una mayor selectividad para la reacción en tolueno.

Tabla 9. Conversión de β -pineno y selectividad a mirtanal usando clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2 en diferentes solventes.

Entrada	Solvente	Tiempo [min]	Conversión ^a [%]	Selectividad ^a [%]
1	Acetonitrilo	120	99	80
2	Nitrometano	30	100	57
3	Tolueno	120	79	66

^a Conversión y selectividad fueron determinados por CG a tiempo especificado.

En una comparación de la actividad catalítica medida como TOF de todos los clústeres se puede observar en la Figura 30 que el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-3 tiene un valor superior de TOF a 15 min respecto a los demás clústeres, es decir que presenta una velocidad inicial superior, seguido por $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-3. Este resultado coincide con las conversiones obtenidas frente al tiempo (Figura 19, Figura 25).

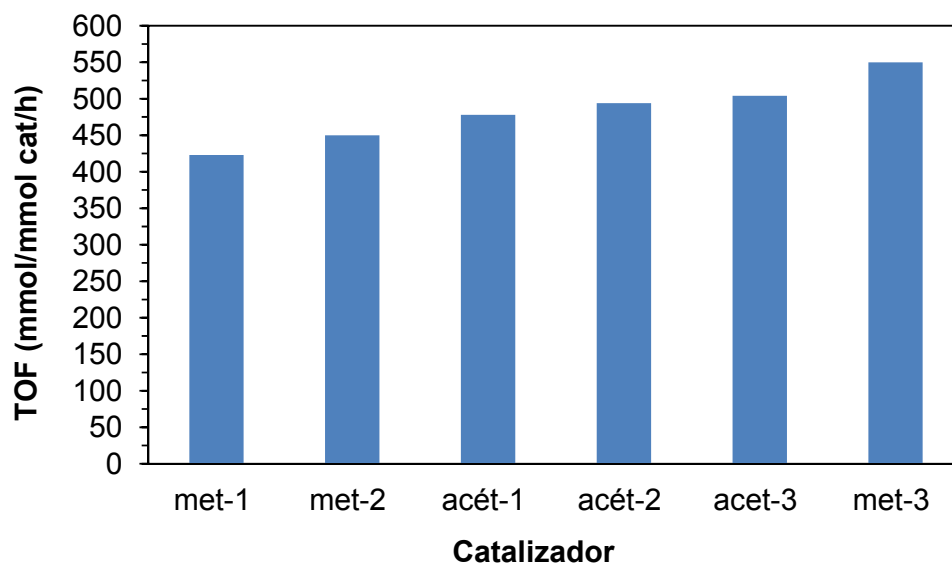


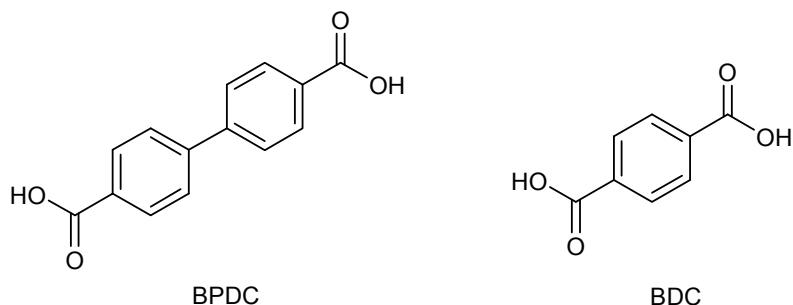
Figura 30. Comparación de TOFs (turn over frequency) a 15 min de clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -met y $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét.

4.4 Transposición del epóxido de β -pineno en presencia de MOFs de zirconio

Es importante mencionar que los clústeres estudiados anteriormente muestran buena actividad catalítica en la conversión del epóxido de β -pineno, pero no es posible reutilizarlos en varios ciclos catalíticos ni facilitan la purificación de los productos. Por tanto, con la aplicación de los MOFs se pretende plantear una alternativa viable al uso de los catalizadores homogéneos, convertir éstos en catalizadores insolubles en el medio de reacción y porosos con alta superficie como alternativas a los materiales usados convencionalmente en esta reacción como la zeolita Zr-Beta-F y Ti-Beta-F sintetizados en medio fluoruro. Con esta finalidad se describen a continuación los resultados de este estudio.

Teniendo como referente la actividad catalítica de Zr-Beta, en la Figura 31 se compara la conversión del epóxido de β -pineno usando Zr-MOF-BDC (BDC: ácido benceno-1,4-dicarboxílico) y Zr-MOF-BPDC (BPDC: 4,4'-ácido bifenil dicarboxílico). Estos dos materiales están contruidos por los mismos clústeres que los clústeres usados antes como catalizadores. Estos clústeres están conectados por dos ligandos diferentes, el ácido benceno-1,4-dicarboxílico y el ácido 4,4'-ácido bifenil dicarboxílico. Como ambos son ligandos que coordinan a dos clústeres al mismo tiempo se construye una estructura tridimensional.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En la comparación de la actividad catalítica de la Zr-Beta-F y del MOF BPDC se puede ver que es similar empleando 30 mg y 100 mg, respectivamente (Figura 31). También es comparable la actividad de la Zr-Beta-F y del MOF BDC usando 20 mg y 100 mg, respectivamente. Estas comparaciones permiten establecer que para alcanzar una actividad catalítica equivalente de Zr-Beta-F se requiere aproximadamente 3.3 veces la cantidad del MOF BPDC y 5 veces la cantidad del MOF BDC. Estos resultados confirman la efectividad de la zeolita en esta reacción. La diferencia entre los dos tipos de MOFs debe estar relacionado con la longitud del ligando y el tamaño de las ventanas correspondientes. El MOF BPDC tiene las aperturas triangulares más grandes con 10 Å versus 8 Å para el MOF BDC. El MOF BPDC tiene como desventaja el elevado precio del ligando, por lo que se considera este material en el presente trabajo como una referencia más que un posible catalizador. Por esto no se estudia el MOF BPDC en detalle.

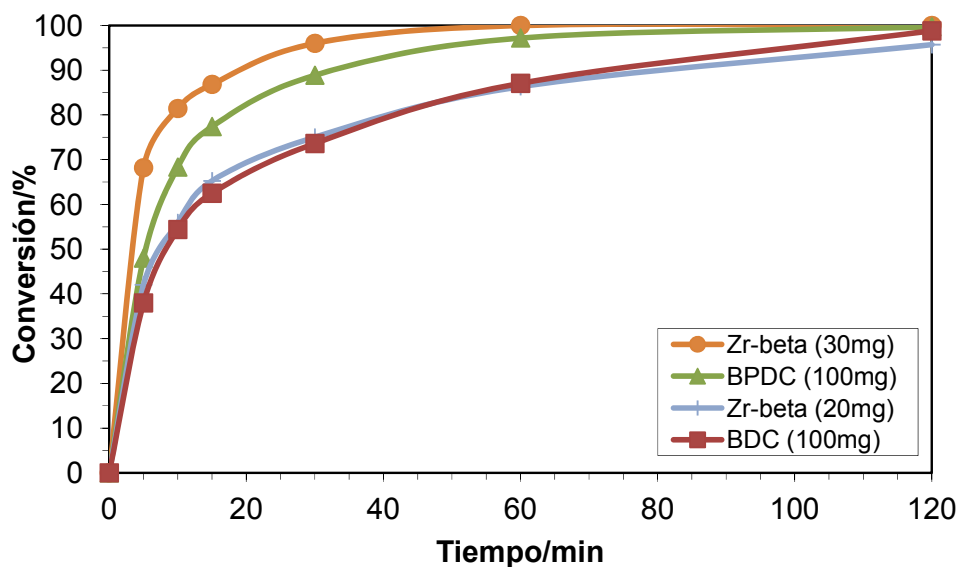


Figura 31. Comparación de la conversión del epóxido de β -pineno usando diferentes cantidades de la Zr-Beta-F, del MOF-BPDC y del MOF-BDC.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de determinar si la actividad catalítica del MOF BDC se podía mejorar se emplearon diferentes procedimientos de activación con temperatura y vacío. Pero, como se observa en la Figura 32 ninguno de los procesos de activación pueden mejorar la actividad inicial del catalizador. Si se realiza una activación por calentamiento es necesario aplicar vacío, porque de lo contrario el catalizador se desactiva. Los resultados de activación a 300 °C / 6.7×10^{-5} bar-6h son muy similares a los del MOF sin activar. Con estos resultados se demuestra que el MOF puede emplearse en la reacción sin previa activación. Estas pruebas de activación comprueban que el material es estable a alta temperatura y alto vacío, como se reporta en la literatura. También demuestran que este MOF tiene una temperatura de descomposición por encima de 500 °C, es resistente a muchos disolventes y mantiene su estructura cristalina aún después de activarlo a alta presiones.^[48]

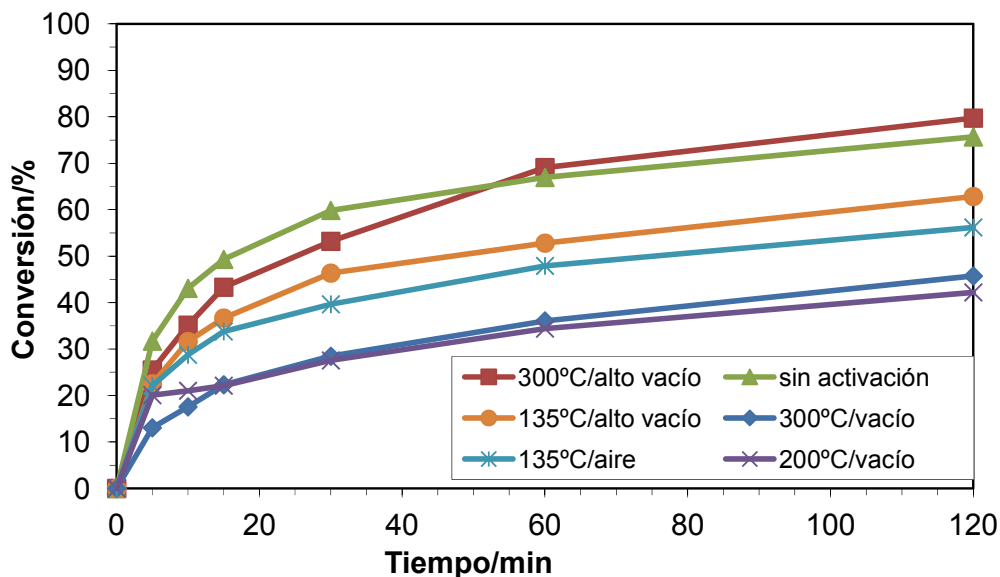


Figura 32. Comparación de la conversión del epóxido de β -pineno usando MOF BDC activado bajo diferentes condiciones (tiempo de activación: 6 horas, vacío: 0.5 bar, alto vacío: 5×10^{-5} bar).

Se realizó un experimento de control para determinar si la catálisis es puramente heterogénea o si el catalizador se degrada formando clústeres solubles o si los centros activos lixivian del material sólido. Con el fin de comprobar esto, se separó el MOF mediante una filtración de la mezcla de reacción y se monitorizó el filtrado para ver si la actividad catalítica persistía. En la Figura 33 se observa que al filtrar el catalizador a los 5 min la conversión del epóxido se queda constante, lo que comprueba la ausencia de especies activas en la solución. La estabilidad de este material está

principalmente controlada por la estructura inorgánica y la fortaleza del enlace químico entre la parte inorgánica y el ligando. La estructura inorgánica está formada por la unidad $Zr_6(OH)_4O_4$, en la cual las caras triangulares del octaedro Zr_6 están alternadas por grupos $-O$ y $-OH$, y es éste núcleo el que le confiere la estabilidad al material. El punto más débil de la estructura es el enlace entre el anillo bencénico y el carbonilo terminal, por tanto para aumentar aún más la estabilidad térmica de este MOF sería necesario mejorar la estabilidad del ligando orgánico.^[48]

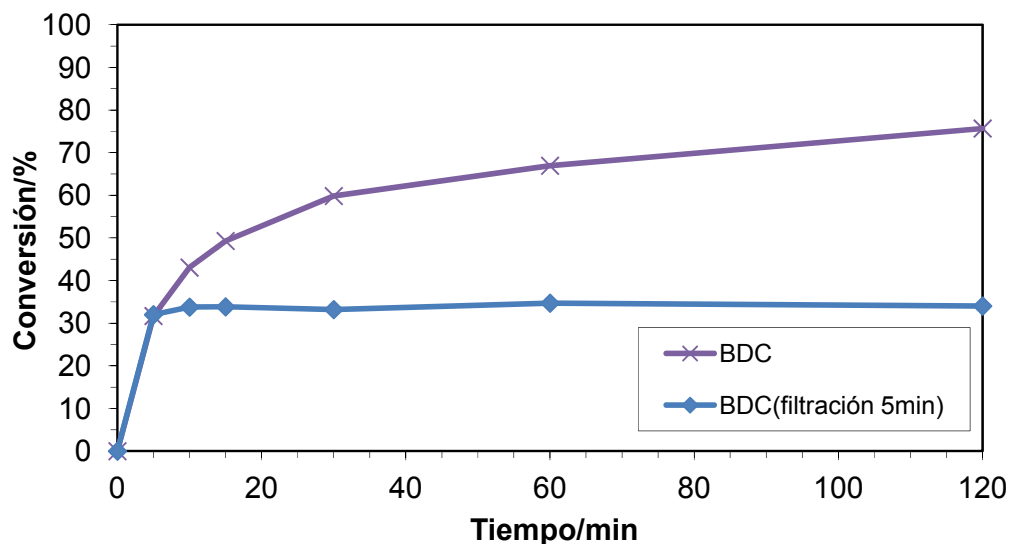


Figura 33. Conversión del epóxido de β -pineno usando MOF BDC y eliminando el material después de 5 min por filtración en caliente.

Una de las ventajas de los MOFs es la posibilidad de reciclarlos y reutilizarlos para posteriores reacciones. En la Figura 34 se demuestra la comparación de las conversiones frente al tiempo de primer y segundo uso del catalizador. Cuando se emplea el catalizador en el segundo uso sin activación, solamente lavado con acetonitrilo, se observa que la conversión del epóxido disminuye considerablemente. Por este motivo se evaluó el efecto de la activación del catalizador a 300 °C y alto vacío previo al segundo uso, observándose que la actividad y conversión aumentan con el tratamiento. Es posible que moléculas de reactivos o de los productos se queden adsorbidas en el material y obstruyan los poros, pero con el tratamiento se libera espacio y los centros activos, y la conversión aumenta más en el segundo uso. En la Tabla 10 se resumen los valores de conversión y la selectividad con el catalizador fresco y usado y se puede observar que la selectividad es independiente de los tratamientos.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

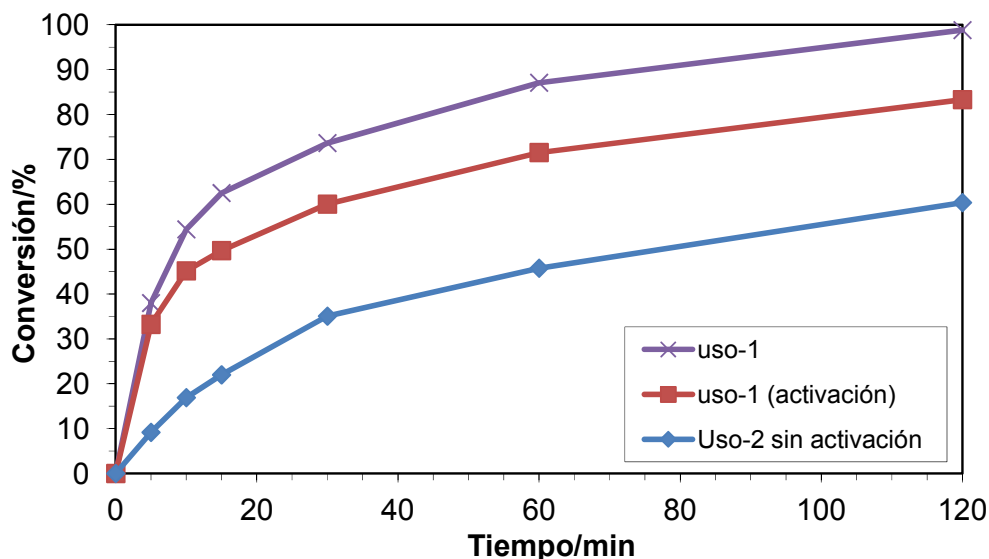


Figura 34. Conversión del epóxido de β -pineno usando MOF BDC fresco y usado (activación: 300 °C / 5×10^{-5} bar / 15 h).

Tabla 10. Prueba de reciclado del MOF BDC.

Entrada	Ciclo ^a	Conversión ^b [%]	Selectividad ^b [%]
1	0	97	88
2	1 ^c	86	88
3	1	60	88

^a empleo de 100 mg de catalizador.

^b conversión y selectividad fueron determinados por CG.

^c activación de catalizador a 300 °C / 5×10^{-5} bar / 15 h.

Se evaluó el efecto de diferentes disolventes en la conversión del epóxido de β -pineno. Se observa en la Figura 35 que en las reacciones en las que se emplean los disolventes acetona, 1,4-dioxano y tolueno se obtiene baja conversión del epóxido y en acetonitrilo y nitrometano la conversión es superior. En tolueno, la baja conversión puede explicarse por el hecho de que su baja polaridad dificulte la difusión por los poros del sustrato polar y en 1,4-dioxano, es probable que al ser una base de Lewis fuerte se coordine con el Zr y bloquee el centro activo. Por el otro lado, las reacciones en disolventes polares como acetonitrilo y nitrometano producen mayor conversión probablemente porque coordinan con el metal débilmente al ser bases débiles de Lewis y pueden ser reemplazados por el sustrato. En la

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 11 se recopilan los datos de la conversión y de la selectividad de la reacción en los diferentes disolventes. En nitrometano y acetonitrilo el valor de la conversión es similar pero la selectividad en nitrometano es mucho más baja con un 67% versus un 88% (entradas 1 y 2).

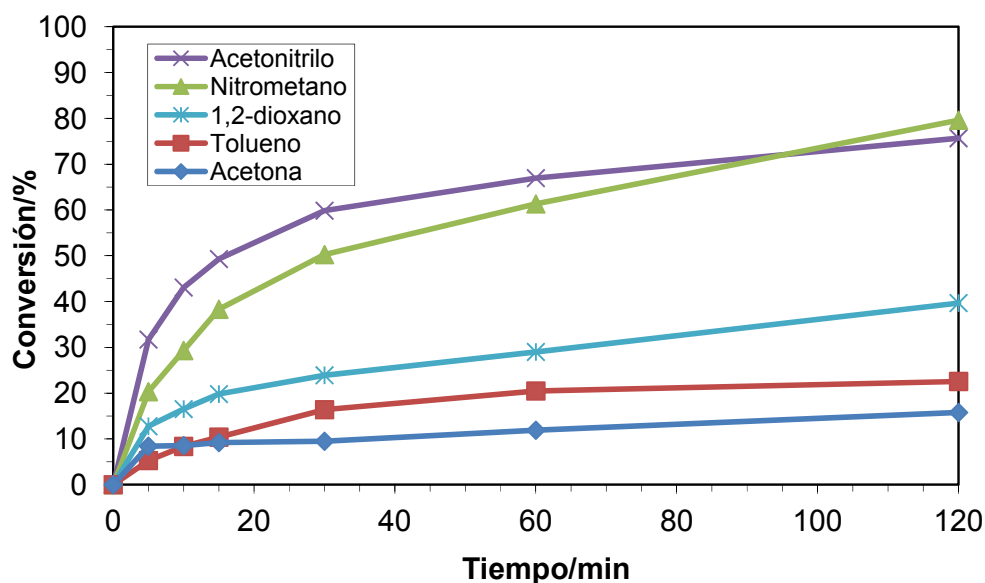


Figura 35. Conversión frente al tiempo del epóxido de β-pineno usando MOF BDC en diferentes disolventes.

Tabla 11. Conversión de β-pineno y selectividad a mirtanal usando MOF BDC en diferentes disolventes.

Entrada	Solvente	Conversión ^a [%]	Selectividad ^a [%]
1	Acetonitrilo	76	82
2	Nitrometano	80	67
3	1,2-Dioxano	40	87
4	Tolueno	22	62
5	Acetona ^b	16	66

^a conversión y selectividad fueron determinados por CG a 120 min.

^b temperatura de reacción: 50 °C.

4.5 Comparación de los catalizadores más activos de cada apartado

En la Tabla 12 se recopilan los valores de conversión y selectividad para los catalizadores con mayor actividad en la transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal estudiados en esta tesis de máster.

Se observa que las tres zeolitas Beta-F presentan alta conversión y selectividad al mirtanal en acetonitrilo. Estos valores se pueden alcanzar también con el $ZrO(NO_3)_2$, que es soluble en el medio de reacción, mientras que un ácido Brønsted como el HNO_3 presenta una alta actividad pero muy baja selectividad al producto deseado.

Ambos clústeres producen conversión completa del epóxido y selectividad superior al 80% en acetonitrilo y nitrometano, excepto el clúster acét-2 que produce selectividad del 57% al mirtanal. La actividad de ambos materiales disminuye al ser agitados en acetonitrilo a 80 °C. Una filtración en caliente no puede parar la reacción catalítica.

El MOF BDC produce conversión completa cuando se emplean 100 mg de catalizador y selectividad del 88%.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 12. Transposición del epóxido de β -pineno en presencia de diferentes catalizadores con centros ácidos en sólidos y disueltos.

Entrada	Catalizador	Disolvente	Conv. ^a [%]	Select. ^a [%]
1	Zr-Beta-F	Acetonitrilo	100	99
2	Sn-Beta-F	Acetonitrilo	100	98
3	Ti-Beta-F	Acetonitrilo	85	99
4	ZrO(NO ₃) ₂ ^b	Acetonitrilo	100	96
5	ZrO(NO ₃) ₂	Nitrometano	69 ^d	38 ^d
6	HNO ₃	Acetonitrilo	99 ^d	4.5 ^d
7	Zr ₆ (OH) ₄ O ₄ -met-2	Acetonitrilo	97	87
8	Zr ₆ (OH) ₄ O ₄ -met-2	Nitrometano	100	82
9	Zr ₁₂ (OH) ₈ O ₈ -acét-2	Acetonitrilo	99	80
10	Zr ₁₂ (OH) ₈ O ₈ -acét-2	Nitrometano	100	57
11	MOF-BDC	Acetonitrilo	76	88
12	MOF-BDC ^c	Acetonitrilo	97	88
13	MOF-BDC	Nitrometano	80	67

^a conversión y selectividad calculados determinados por CG a 120 min.

^b reacción con 60 mg de catalizador.

^c reacción con 100 mg de catalizador.

^d conversión y selectividad a 5 min.

5. CONCLUSIONES

Las zeolitas Beta sustituidas con átomos de Zr, Sn y Ti sintetizadas en medio fluoruro contienen centros ácidos de Lewis que son selectivos en la transposición de epóxido de β -pineno para producir mirtanal, un intermedio y producto importante en la industria de la perfumería. Zr-Beta es el catalizador más activo en esta reacción y presenta una selectividad a mirtanal superior al 96%. Estos materiales tienen como principal desventaja su síntesis en medio fluoruro que limita su disponibilidad para aplicaciones industriales. Por esto se busca un catalizador alternativo para esta transformación.

Ninguna de las fases cristalinas de ZrO_2 , ni el material mesoporoso Zr-MT-405 tienen actividad catalítica para promover la transposición del epóxido de β -pineno a mirtanal.

Se probaron en la reacción de transposición del epóxido catalizadores ácidos de Lewis y Brønsted solubles como $ZrOCl_2$ y $ZrO(NO_3)_2$, HNO_3 y $Sc(SO_3CF_3)_3$. El $ZrO(NO_3)_2$ disuelto en acetonitrilo mostró ser muy activo y selectivo al mirtanal, con conversión y selectividad superior al 96%, mientras que los demás catalizadores ácidos disueltos presentaron muy baja conversión y selectividad.

Se sintetizaron los clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -met y $Zr_2(OH)_8O_8$ -acét que mostraron ser catalizadores activos en esta reacción de transposición. El clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met mostró mayor actividad catalítica que el $Zr_2(OH)_8O_8$ -acét en acetonitrilo, pero ambos presentaron valores de selectividad superiores a 80% con conversión completa del epóxido. Es posible obtener resultados similares de conversión y selectividad con el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met en acetonitrilo y nitrometano como disolventes pero un disolvente apolar como el tolueno no es adecuado para la transposición del epóxido. El clúster $Zr_2(OH)_8O_8$ -acét solo mostró buenos resultados de selectividad en acetonitrilo.

El MOF BDC es un catalizador activo en la reacción de transposición del epóxido de β -pineno, produce conversión completa del epóxido y selectividad al mirtanal de 88%. Es posible reutilizarlo con activación previa por calentamiento y vacío. El procedimiento de re-activación se debe optimizar para evitar reducciones significativas de la conversión.

Es importante resaltar que, a diferencia de los clústeres, los MOFs no tienen actividad en fase homogénea como lo demuestra la prueba de filtración en caliente. Esto sugiere una mayor estabilidad de los MOFs frente a los clústeres.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Egeblad, J. Rass-Hansen, C. C. Marsden, E. Taarning, C. Hviid Christensen, in *Catalysis, Vol. 21*, The Royal Society of Chemistry, **2008**, pp. 13-50.
- [2] K. Xing, K. You, D. Yin, Z. Yuan, L. Mao, *Catal. Commun.* **2009**, *11*, 236–239.
- [3] H. Surburg, J. Panten, *Common Fragrance and Flavor Materials: Preparation, Properties and Uses*, 5 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [4] A. Chauvel, B. Delmon, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A: Gen.* **1994**, *115*, 173–217.
- [5] J. L. F. Monteiro, C. O. Veloso, *Topics Catal.* **2004**, *27*, 169–180.
- [6] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411–2502.
- [7] P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538–1558.
- [8] J.-P. Lange, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 587–592.
- [9] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 500–506.
- [10] L. Borowiecki, A. Kazubski, E. Reca, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, *1982*, 1766–1774.
- [11] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. Mifsud, A. Velty, *Green Chem.* **2010**, *12*, 99–107.
- [12] R. Croteau, T. M. Kutchan, N. G. Lewis, *Natural Products (Secondary Metabolites)*, American Society of Plant Physiologists, Maryland, Estados Unidos, **2000**.
- [13] C. S. Sell, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [14] D. Kishore, S. Kannan, *Green Chem.* **2002**, *4*, 607–610.
- [15] D.E Chastain, W. E. J. Sanders, C. C. Sanders, US Patent 5110832, **1992**.
- [16] A. Corma, M. Renz, M. Susarte, *Topics Catal.* **2009**, *52*, 1182–1189.
- [17] R. E. Kirk, D. F. Othmer, in *Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Vol. 19*, 2 ed., WILEY-VCH Verlag GmbH, **1963**, p. 803.
- [18] V. Papandreou, P. Magiatis, I. Chinou, E. Kalpoutzakis, A.-L. Skaltsounis, A. Tsarbopoulos, *J. Ethnopharmacol.* **2002**, *81*, 101–104.
- [19] O. de la Torre, M. Renz, A. Corma, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *380*, 165–171.
- [20] A. Corma, *Curr. Opin. Solid St. Mat. Sci.* **1997**, *2*, 63–75.
- [21] V. Grover, R. Shukla, A. K. Tyagi, *Scripta Mater.* **2007**, *57*, 699–702.
- [22] F. Capel del Aguila, Universidad Complutense de Madrid (Madrid), **1998**.
- [23] A. Corma, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559–614.
- [24] A. Corma, H. García, F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606–4655.
- [25] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- [26] A. W. Chester, E. G. Derouane, *Zeolite Characterization and Catalysis*, 5 ed., Elsevier, Springer, **2001**.
- [27] A. Corma, M. E. Domine, S. Valencia, *J. Catal.* **2003**, *215*, 294–304.
- [28] M. Renz, T. Blasco, A. Corma, V. Fornés, R. Jensen, L. Nemeth, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4708–4717.
- [29] A. Corma, M. Renz, *Chem. Commun.* **2004**, 550–551.
- [30] Z. Yongzhong, N. Yuntong, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, *J. Catal.* **2005**, *229*, 404–413.

- [31] M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, 1-5.
- [32] Y. Román-Leshkov, M. Moliner, J. A. Labinger, M. E. Davis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8954–8957.
- [33] A. Corma, M. A. Cambor, P. Esteve, A. Martinez, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151–158.
- [34] T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, C. Prieto, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2367–2368.
- [35] A. Corma, P. Esteve, A. Martinez, *J. Catal.* **1996**, *161*, 11–19.
- [36] M. A. Cambor, A. Corma, J. Pérez-Pariente, *Zeolites* **1993**, *13*, 82–87.
- [37] A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Catal. Lett.* **1996**, *39*, 153–156.
- [38] T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, P. Esteve, J. M. Guil, A. Martínez, J. A. Perdigón-Melón, S. Valencia, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 75–88.
- [39] U. Schubert, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3487–3494.
- [40] P. Walther, M. Puchberger, F. R. Kogler, K. Schwarz, U. Schubert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3640–3647.
- [41] C. Sanchez, M. In, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *147–148*, 1–12.
- [42] G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 473–478.
- [43] F. R. Kogler, M. Jupa, M. Puchberger, U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3133–3138.
- [44] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2042.
- [45] U. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 575–582.
- [46] S. Bordiga, F. Bonino, K. P. Lillerud, C. Lamberti, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4885–4927.
- [47] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857–10859.
- [48] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850–13851.
- [49] V. Guillermin, S. Gross, C. Serre, T. Devic, M. Bauer, G. Férey, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 767–769.
- [50] T. Ahnfeldt, N. Guillou, D. Gunzelmann, I. Margiolaki, T. Loiseau, G. Férey, J. Senker, N. Stock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5163–5166.
- [51] F. Vermoortele, R. Ameloot, A. Vimont, C. Serre, D. De Vos, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1521–1523.
- [52] W. Zhang, H. Huang, C. Zhong, D. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 2317–2325.
- [53] F. G. Cirujano, F. X. Llabres i Xamena, A. Corma, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4249–4254.
- [54] D. Bach, J. W. Knight, *Org. Synth.* **1990**, *7*, 126–127.
- [55] M. Puchberger, F. R. Kogler, M. Jupa, S. Gross, H. Fric, G. Kickelbick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *2006*, 3283–3293.
- [56] A. Bordoloi, F. Lefebvre, S. B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270*, 177–184.
- [57] B. Das, M. Krishnaiah, K. Venkateswarlu, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 6027–6029.
- [58] F. Graziola, F. Girardi, M. Bauer, R. Di Maggio, M. Rovezzi, H. Bertagnolli, C. Sada, G. Rossetto, S. Gross, *Polymer* **2008**, *49*, 4332–4343.

7. ANEXOS

7.1 Índice de Esquemas

Esquema 1. Síntesis convencional de 4-(6,6-dimetil-biciclo[3,1,1]hept-2-enil)-2-butanona.	6
Esquema 2. Síntesis en un solo paso de 4-(6,6-dimetil-biciclo[3,1,1]hept-2-enil)-2-butanona.	6
Esquema 3. Transposición del epóxido de β -pineno (9) en diferentes productos.....	8
Esquema 4. Reacción de síntesis de jasminaldehído (JA).	21

7.2 Índice de Tablas

Tabla 1. Comparación de valores de TON de zeolitas Beta.....	29
Tabla 2. Comparación de valores de conversión y de TON de zeolita Zr-Beta, diferentes estructuras de ZrO_2 y material mesoporoso MT-405.	31
Tabla 3. Transposición de β -pineno a mirtanal usando $ZrO(NO_3)_2$ y HNO_3 en diferentes disolventes.	33
Tabla 4. Transposición de β -pineno a mirtanal usando $Sc(SO_3CF_3)_3$ y $ZrOCl_2$	34
Tabla 5. Nombres de clústeres de Zr sintetizados y diferencias en las condiciones de síntesis.	35
Tabla 6. Transposición de β -pineno a mirtanal usando clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -met y ácido metacrílico.	39
Tabla 7. Conversión y selectividad a mirtanal en la transposición del epóxido de β -pineno catalizada por el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-2 en diferentes disolventes.	44
Tabla 8. Transposición de β -pineno a mirtanal catalizada por clústeres $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét.....	45
Tabla 9. Conversión de β -pineno y selectividad a mirtanal usando clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2 en diferentes solventes.	49
Tabla 10. Prueba de reciclado del MOF BDC	54
Tabla 11. Conversión de β -pineno y selectividad a mirtanal usando MOF BDC en diferentes disolventes'	55

Tabla 12. Transposición del epóxido de β -pineno en presencia de diferentes catalizadores con centros ácidos en sólidos y disueltos.	57
--	----

7.3 Índice de Figuras

Figura 1. Acidez de Brönsted que proviene del efecto inductivo de Lewis coordinado a un soporte de sílice.....	11
Figura 2. Centro ácido de Brönsted en zeolita.....	12
Figura 3. Estructura del clúster $Zr_6O_4(OH)_4(OOCH)_{12}$. No hay enlaces entre los átomos de Zr para visualizar el núcleo octaédrico de Zr. Todos los ligandos están unidos a átomos de Zr. (Lado derecho: ligandos separados del octaedro, lado izq: ligandos unidos a octaedro, rojo: O, verde: C, blanco: H).....	14
Figura 4. Estructura molecular del clúster $Zr_6O_4(OH)_4$ - (ácido metacrílico) $_{12}$	16
Figura 5. Parte (a): Representación de la dehidroxilación del clúster $Zr_6O_4(OH)_4$ por tratamiento térmico y vacío produciendo clúster Zr_6O_6 . Colores rojo, azul y cian se refieren a los átomos de Zr, O e H, respectivamente. Parte (b): representación de un octaedro Zr_6 perfecto. Parte (c): representación de un octaedro Zr_6 distorsionado.	18
Figura 6. Estructura del MOF UiO-66. Parte (a): representación de una caja tetraédrica. Parte (b): representación de una caja octaédrica. Parte (c): combinación de una caja octaédrica y dos cajas adyacentes tetraédricas que forman una unidad cúbica de ocho unidades inorgánicas $Zr_6O_4(OH)_4$. Los átomos de zirconio, oxígeno, carbono e hidrógeno están representados en rojo, azul, gris y blanco, respectivamente.	20
Figura 7. Esquema de la síntesis del MOF UiO-66 (derecha) a partir de oxoclúster $Zr_6O_4(OH)_4$ (ácido metacrílico) $_{12}$ (izquierda).....	20
Figura 8. Espectro de 1H -RMN del epóxido de β -pineno	27
Figura 9. Conversión del epóxido de β -pineno usando zeolitas Beta sintetizadas en diferentes medios, F: medio de iones fluoruro y OH: medio básico.	28
Figura 10. Valores de TOF de zeolita Zr-Beta vs diferentes cantidades de metal a 5 min de reacción.	30
Figura 11. Conversión del epóxido de β -pineno usando diferentes estructuras de ZrO_2 y Zr-MT405.....	31

Figura 12. Conversión del epóxido de β -pineno usando $ZrO(NO_3).XH_2O$ en diferentes disolventes y la cantidad equivalente de HNO_3 .	33
Figura 13. Conversión del epóxido de β -pineno usando $Sc(SO_3CF_3)_3$ y $ZrOCl_2$.	34
Figura 14. Ligandos quelante y de unión en simetría C_3 .	35
Figura 15. Espectro de 1H -RMN de clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met.	36
Figura 16. Espectro de 1H -RMN de clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét.	37
Figura 17. Espectro de rayos X del clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met.	37
Figura 18. Espectro de rayos X de clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét.	38
Figura 19. Conversión del epóxido de β -pineno catalizada por clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -met sintetizados empleando diferentes métodos (met-1,2,3: diferentes síntesis de $Zr_6(OH)_4O_4$ -met) y ácido metacrílico.	39
Figura 20. Valores de TOF de clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-3 frente a diferentes cantidades de metal medido a 5 min de reacción.	40
Figura 21. Comparación de la conversión del epóxido de β -pineno usando el clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-1 activado bajo diferentes condiciones (tiempo de activación: 6 horas, vacío: 0.5 bar, alto vacío: 5×10^{-5} bar).	41
Figura 22. Conversión del epóxido de β -pineno usando clúster met-1 y prueba de homogeneidad (met-1: $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-1).	42
Figura 23. Conversión del epóxido de β -pineno usando clúster $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-2 a diferentes temperaturas de reacción.	43
Figura 24. Efecto de la temperatura y el tiempo de reflujo del clúster met-3 en la conversión del epóxido de β -pineno (met-3: $Zr_6(OH)_4O_4$ -met-3).	44
Figura 25. Conversión del epóxido de β -pineno catalizada por clústeres $Zr_{12}(OH)_8O_8$ sintetizados empleando diferentes métodos (acét-1,2,3: diferentes síntesis de $Zr_{12}(OH)_8O_8$).	45
Figura 26. Efecto de un tratamiento a reflujo en acetonitrilo del clúster acét-2 anterior a la transposición del epóxido de β -pineno (acét-2: $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2).	46
Figura 27. Conversión del epóxido de β -pineno usando diferentes cantidades del clúster acét-2 como catalizador (acét-2: $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2).	47
Figura 28. Conversión del epóxido de β -pineno catalizada por el clúster acét-2 y prueba de homogeneidad por filtración en caliente (acét-2: $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2).	48

Figura 29. Conversión del epóxido de β -pineno catalizada por el clúster $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét-2 a diferentes temperaturas de reacción.....	48
Figura 30. Comparación de TOFs (turn over frequency) a 15 min de clústeres $Zr_6(OH)_4O_4$ -met y $Zr_{12}(OH)_8O_8$ -acét.	50
Figura 31. Comparación de la conversión del epóxido de β -pineno usando diferentes cantidades de la Zr-Beta-F, del MOF-BPDC y del MOF-BDC.....	51
Figura 32. Comparación de la conversión del epóxido de β -pineno usando MOF BDC activado bajo diferentes condiciones (tiempo de activación: 6 horas, vacío: 0.5 bar, alto vacío: 5×10^{-5} bar).....	52
Figura 33. Conversión del epóxido de β -pineno usando MOF BDC y eliminando el material después de 5 min por filtración en caliente.	53
Figura 34. Conversión del epóxido de β -pineno usando MOF BDC fresco y usado (activación: 300 °C / 5×10^{-5} bar/15 h).....	54
Figura 35. Conversión frente al tiempo del epóxido de β -pineno usando MOF BDC en diferentes disolventes.	55