

## SISTEMAS DE PLATINO SOPORTADO COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS EN PROCESOS DE REDUCCIÓN ENANTIOSELECTIVA DEL PIRUVATO DE ETILO.

\*V. Montes, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano.

*Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14014-Córdoba. alberto.marinas@uco.es*

### Introducción

Las reacciones quirales constituyen una de las áreas más importantes dentro de la Síntesis Orgánica. Este trabajo se centra en los procesos de reducción enantioselectiva. Una de las posibles formas de llevarlos a cabo es la denominada hidrogenación por inducción quiral. Consiste en la adsorción en la fase metálica del catalizador (a base de un metal noble, como platino) de un compuesto quiral, el cual induce quiralidad cuando el sustrato proquiral es reducido. El catalizador comercial más empleado, utilizado como referencia, es el Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5% en peso: Engelhard 4759. Tiene una dispersión (tras activación a 400°C) de 0.27, un radio medio de partícula de 4.5nm, una superficie específica de 168m<sup>2</sup>/g y un tamaño medio de poro de 2nm. Estudios sobre el efecto de la dispersión metálica en el proceso, han mostrado un tamaño óptimo de partícula entorno a 3-4 nm, mientras que altas dispersiones conducen a peores resultados catalíticos. Se trata de un clásico caso de reacción sensible a la estructura. Si bien la razón no está del todo clara, parece ser que en esas circunstancias se favorece la adsorción del modificador quiral (ej. cinconidina) sobre el platino [1]. Por lo que respecta a la influencia del soporte, Bartók mostró mediante estudios por espectrometría de masas empleando ácido acético como disolvente, la formación de iones oxonio del aluminio y de aductos con los alcaloides de la familia de la cincona, lo que podría explicar los mejores resultados encontrados al emplear alúmina como soporte[2]. Por otro lado, no se ha encontrado una relación clara entre enantioselectividad y/o velocidad de reacción y características ácido-básicas del soporte. Asimismo, el hecho de encontrar buenos resultados con coloides de platino, sugiere que el papel del soporte es secundario [3].

### Parte Experimental

En el trabajo realizado se han sintetizado dos catalizadores, consistentes en Pt depositado (al 5% en peso) sobre dos tipos de soportes de alta superficie, zeolita USY o MCM-41. El método de síntesis utilizado fue el de impregnación a partir de un precursor del metal, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Una vez sintetizados se ensayaron en la reacción de hidrogenación del piruvato de etilo, usando como modificadores los alcaloides de la familia de las cinconas, cinconidina (CD), cinconina (CN), quinidina (QN) y quinina (QN).

#### *Síntesis de los catalizadores*

La síntesis se realiza mediante el método de impregnación. Previamente, el soporte es sometido a una etapa de limpieza, mediante calentamiento a 600°C durante 12h. A continuación se vierte sobre él la solución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> para después eliminar el disolvente mediante rotavaporación. Por último se procede al secado y calcinación del catalizador en un horno mufla con 120°C durante 30 min y 500°C durante 4h. Además, previo a su uso en la reacción, el catalizador será activado con un flujo de hidrogeno a 400°C durante 2horas.

#### *Reactividad*

Las condiciones estándar de trabajo fueron 40 mg de catalizador (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5%), 0.013 mmol de modificador, 400µL de sustrato (piruvato de etilo) y 20 mL de disolvente. De este modo, la relación sustrato/modificador fue de 272.

Para las reacciones, en primer lugar se sometió la mezcla de modificador y disolvente a 70°C durante 30 minutos para favorecer la disolución de aquél. Pasado ese tiempo, se le añade el catalizador activado, sometiendo el conjunto a agitación (500 rpm) durante 30 min a 20°C. Finalmente, se le añade el sustrato, se purga el sistema con nitrógeno y se introduce hidrógeno.

### Resultados y discusión

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos, mostrando buenos excesos enantioméricos para los nuevos catalizadores en comparación con el comercial (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Engelhard 4759). Vemos cómo siguen la misma tendencia, siendo el exceso enantiomérico (ee) mayor en ácido acético que en tolueno. Además el modificador que da mayor exceso enantiomérico es la cinconidina.

Tabla 1. Resultados encontrados en la reacción de hidrogenación del piruvato de etilo a 25 bar y a conversión completa. AA y T denotan ácido acético y tolueno, respectivamente. El exceso enantiomérico (ee) es definido como %isómero R-%isómero S.

Catalizador	Modificador	e.e. (%)	
		AA	T
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	sin mod	racémico	Racémico
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CD	79	72
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CN	-68	-62
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	QD	-64	-60
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	QN	62	59
Pt/MCM41	sin mod	racémico	Racémico
Pt/MCM41	CD	65	55
Pt/MCM41	CN	-60	-48
Pt/MCM41	QD	-53	-40
Pt/MCM41	QN	55	49
Pt/USY62	sin mod	racémico	Racémico
Pt/USY62	CD	68	63
Pt/USY62	CN	-52	-52
Pt/USY62	QD	-50	-48
Pt/USY62	QN	56	54

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICINN (Proyectos CTQ2007-65754 y CTQ2008-01330), Junta de Andalucía (FQM-2695 y FQM-3931) y Fondos FEDER.

### Referencias

- [1] B. Török, K. Felföldi, G. Szakonyi, M. Bartók, *Ultrasonics Sonochem.*, 4 (1997) 301.
- [2] V. Mévellec, C. Mattioda, J. Schulz, J.-P. Rolland, A. Roucoux, *J. Catal.*, 225 (2004) 1
- [3] M. Bartók, K. Balázsik, G. Szöllösi, T. Bartók, *Catal. Commun.*, 2 (2001) 269