

CATALIZADORES DE Pt SOBRE DISTINTAS ZEOLITAS Y SU COMPORTAMIENTO EN LA HIDROGENACIÓN ENANTIOSELECTIVA DEL PIRUVATO DE ETILO

V. Montes, M.A. Aramendía, V. Borau, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano

Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14014-Córdoba. e-mail:

q22mojiv@uco.es.

Los catalizadores de Pt son los más efectivos conocidos hasta la fecha en las hidrogenaciones enantioselectivas de compuestos carbonílicos alfa-beta insaturados. Se piensa que el gran condicionante en estos catalizadores es el tamaño de partícula y su morfología. Dichas características determinarán las propiedades eléctricas de la superficie del Pt, además de la afinidad para la adsorción de los reactivos y el modificador, marcando así su actividad en la reacción. Por el contrario, el papel del soporte no es significativo en la reacción [1], sino que las características de este soporte determinan en parte las características finales de la partícula metálica. Han sido probados infinidad de soportes: alúminas, ferritas, y en general toda clase de óxidos y materiales zeolíticos. Estos últimos tienen las ventajas de ser soportes muy estables, además de ser materiales muy caracterizados, con superficies específicas altas, y con la posibilidad de modificar su acidez variando la relación Si/Al. En este trabajo, se trata de comprobar si existe influencia de la acidez del soporte en las características del sistema resultante y cómo varía la actividad para los diferentes sistemas, según el disolvente de la reacción.

En el trabajo realizado se han sintetizado catalizadores, consistentes en Pt depositado (al 5% en peso) sobre dos soportes de zeolita USY comercial con distinta relación Si/Al. Soporte 1: USY CV780 con relación Si/Al= 78. Soporte 2: USY CV300 con relación Si/Al=5. Las zeolitas se someten previamente a una etapa de limpieza durante 24h a 550°C. El platino se incorpora por tres vías: vía 1: impregnación con acetyl acetato de Pt. vía 2: incorporación de H_2PtCl_6 mediante reducción con citrato y vía 3: impregnación con H_2PtCl_6 ; Posteriormente, hay una etapa de secado a 130°C durante 2 horas, seguida de una calcinación durante 5 horas a 500°C. Previo a su uso en la reacción, el catalizador es tratado a 300°C con flujo de N_2 durante 1 hora y activado con un flujo de hidrogeno a 400°C durante 2 horas.

Los sistemas resultantes, son probados en la reacción de hidrogenación enantioselectiva del piruvato de etilo. Las condiciones de trabajo fueron 20 mg de catalizador, 0.007 mmol de modificador (cinconidina), 200µL de sustrato (piruvato de etilo) y 10 mL de disolvente. Se han ensayado estas condiciones de reacción con los disolventes: tolueno, isopropanol, ácido acético, acetato de etilo, n-hexano, y etanol. La reacción se lleva a cabo bajo presión atmosférica de H_2 durante 17 horas con agitación magnética a 500 rpm.

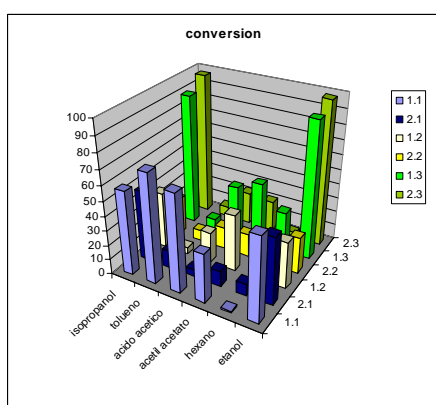


Figura 1. Resultados expresados en términos de conversión. El nombre del catalizador viene dado por dos números. El primero de ellos hace referencia al soporte utilizado y el segundo a la vía de incorporación del platino (ver texto).

Agradecimientos

Al MICINN (proyectos CTQ2008/01330, CTQ2010/18126), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos P07-FQM-02695, P08-FQM-3931, y P09-FQM-4781) y Fondos FEDER

Como muestra la figura, las conversiones alcanzadas vienen, fundamentalmente, condicionadas por el procedimiento de incorporación del metal y no tanto por el soporte utilizado. En general, las reacciones transcurren con conversiones mayores al emplear los alcoholes etílico e isopropílico. Los mayores excesos enantioméricos (e.e.) se logran con el sistema 1.1. siendo del 56% al emplear ácido acético.

[1] A. Baiker, T. Mallat, J. Catal. **2010**. 271. 115.