



JORNADAS DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA A.U.G.M.

“CIENCIA Y TECNOLOGÍA PARA LA INTEGRACIÓN REGIONAL”

Universidad: **Nacional de La Plata**

Facultad/Instituto/Centro, etc: **Facultad de Ciencias Exactas, Centro de Investigación y Desarrollo en Procesos Catalíticos (CINDECA)**

Departamento Cátedra: **Departamento de Ingeniería Química, Cátedra Termodinámica de Ingeniería Química**

Curso de Posgrado (si fuera necesario)

Dirección: **calle 47 N° 257 - C.C. 59 - (1900) La Plata**

Teléfono: **(0221) 421-0711/1353** Fax: **(0221) 425-4277**

E-mail:

Autor: **IBÁÑEZ, María Fernanda**

Título: ***"Modificación de las propiedades de sistemas Pt y PtSn por el agregado de cinconidina. Hidrogenación de piruvato de etilo."***

Núcleo Disciplinario o Comité Académico: **Química Fina**

Otros miembros del grupo (si fuera necesario): **Vetere, Virginia; Santori, Gerardo F.; Casella, Mónica L.; Ferretti, Osmar A.**

Palabra Clave: **Hidrogenación enantioselectiva (Español)**

(Portugués)



Asociación de universidades
grupo montevideo



"Modificación de las propiedades de sistemas Pt y PtSn por el agregado de cinconidina.

Hidrogenación de piruvato de etilo."

María F. Ibañez^b, Virginia Vetere^a, Gerardo F. Santori^{a,b}, Mónica L. Casella^a, Osmar A. Ferretti^{a,b}

^a CINDECA (UNLP-CONICET), 47 N° 257, (1900) La Plata, Argentina.

^b Facultad de Ingeniería de la UNLP, 47 N° 257, (1900) La Plata, Argentina.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la influencia del agregado de un modificador quirál, tal como la cinconidina sobre las propiedades catalíticas de sistemas de Pt y PtSn soportados sobre SiO₂, en la hidrogenación de piruvato de etilo. El agregado de cinconidina al catalizador Pt/SiO₂ produce un incremento tanto en la velocidad de hidrogenación como en la enantioselectividad. El tamaño de partícula del catalizador parece ser fundamental para la obtención de un alto rendimiento óptico, resultando que, a mayor tamaño de partícula, mayor es el exceso enantiomérico obtenido. En los sistemas bimetálicos PtSn modificados, la enantioselectividad resultó menor que para los catalizadores de Pt, lo que estaría indicando una interacción diferente entre la cinconidina y la superficie bimetálica.

Introducción

La hidrogenación enantioselectiva es un importante tópico dentro del campo de la catálisis debido a la creciente necesidad de producir compuestos quirales ópticamente puros, especialmente para las industrias farmacéutica, agroquímica y en la producción de fragancias [1]. La química fina fue durante muchos años un campo de aplicación casi exclusivo de la síntesis orgánica y de la catálisis homogénea. En los últimos años, la catálisis asimétrica ha sido extensamente estudiada debido a su incomparable ventaja de multiplicar la quiralidad, produciendo grandes cantidades de productos quirales utilizando un inductor en el catalizador. En este caso el catalizador debe presentar una doble función : a) ser activo en catálisis y b) controlar la enantioselectividad.

Para la aplicación industrial, la catálisis heterogénea tiene como ventaja sobre la catálisis homogénea la facilidad con que se separa el catalizador, el manejo del mismo y su reutilización. Sin embargo, recién a partir de los años '80 aparecen en la bibliografía publicaciones, por parte de grupos especializados en catálisis heterogénea, que estudian reacciones conducentes a productos quirales [2].

La metodología más utilizada en este tipo de trabajos es la de vincular un catalizador a base de un metal de transición soportado con un compuesto quiral en solución, compuesto que al adsorberse sobre el catalizador modifica la enantioselectividad de la reacción [3].

La hidrogenación quiral de piruvato de etilo, utilizando el catalizador EUROPT-1 con 6% en peso de Pt, modificado con cinconidina ha sido extensamente estudiada en los últimos años, tratando de encontrar una interpretación a la naturaleza de las interacciones entre el catalizador modificado y el sustrato que explique los altos valores de exceso enantiomérico reportado para este tipo de reacciones [4].

En este trabajo se detalla la hidrogenación de piruvato de etilo, que se llevó a cabo utilizando un catalizador Pt/SiO₂ con un contenido mucho menor de Pt que el catalizador EUROPT-1 (1% en peso de Pt), modificado con cinconidina. Se probaron distintas condiciones de pretratamiento para dicho catalizador y se interpretaron los resultados obtenidos. También se analizó la influencia del diámetro de la partícula del catalizador en el exceso enantiomérico obtenido y el efecto de la modificación con Sn, agregado por medio de técnicas derivadas de la Química Organometálica de Superficies sobre Metales (QOMS/M).

Experimental

El catalizador Pt/SiO₂ (A) fue obtenido por intercambio catiónico a partir de una solución de [Pt(NH₃)₄]²⁺ con una concentración tal de manera de obtener 1% p/p Pt total sobre la sílice. Posteriormente el sólido fue lavado, secado a 373 K, calcinado a 773 K y por último reducido en corriente de H₂ a la misma temperatura. La muestra Pt/SiO₂ (B) se preparó mediante sinterización del catalizador base Pt/SiO₂ (A) a 1073 K en flujo de H₂ saturado con H₂O. La modificación de los catalizadores de Pt/SiO₂ por el agregado de Sn se realizó mediante el uso de técnicas QOMS/M, siguiendo el protocolo de referencia [5]. El catalizador denominado PtSn-OM corresponde a un sólido conteniendo grupos butilo anclados en la superficie metálica, mientras que el sistema PtSn-BM es una fase bimetalica obtenida por activación del PtSn-OM en hidrógeno a 773K durante 2 hs. Los catalizadores se modificaron con cinconidina en un rango de concentraciones de 10⁻³ a 10⁻¹ M, poniendo en contacto el catalizador con la solución de cinconidina durante 24 hs a 298 K y en flujo de H₂.

Se realizó una isoterma de adsorción de cinconidina sobre el catalizador Pt/SiO₂ (A), a una temperatura de 298 K, en agitación durante 24 h. Las concentraciones en el equilibrio se analizaron por espectrofotometría UV ($\lambda = 283$ nm).

Los diferentes sistemas catalíticos fueron caracterizados por reducción a temperatura programada (TPR), adsorción de hidrógeno y microscopía electrónica de transmisión (TEM). La hidrogenación de piruvato de etilo se llevó a cabo en fase líquida, en dos formas diferentes: sin y con agregado de un inductor quiral (cinconidina). Los ensayos se realizaron en un reactor batch, a 1.0 MPa y 353 K. La concentración de los productos de hidrogenación se determinó por CG utilizando una columna CP-Chirasil-Dex CB de 25 m de longitud y 0,25 mm de diámetro. El exceso enantiomérico se calculó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$ee\% = 100([R] - [S]) / ([R] + [S])$$

Resultados

De la caracterización por TEM se observa que en la muestra Pt/SiO₂ (A) el Pt se encuentra bien disperso con un tamaño promedio de partícula de 2.5 nm. En el caso del catalizador Pt/SiO₂ (B) este valor corresponde a 3.8 nm. Los resultados de quimisorción de H₂ están de acuerdo con los valores de dispersión calculados por TEM, (H/Pt = 0.64 para PtSiO₂ (A) y H/Pt = 0.21 para Pt/SiO₂ (B)).

La isoterma de adsorción de cinconidina sobre el catalizador Pt/SiO₂ (A) mostró un valor de plateau correspondiente a 4.7×10^{20} moléculas de cinconidina en el sólido. El catalizador Pt/SiO₂ (A) tiene 3.71×10^{18} átomos de Pt en superficie (de acuerdo a los datos de dispersión), en consecuencia, se ve que la cinconidina se adsorbe tanto sobre la fase metálica como sobre el soporte.

En las experiencias de hidrogenación de piruvato de etilo sin agregado del inductor quiral se obtuvo una mezcla racémica con una conversión total del reactivo a un tiempo de entre 120 y 160 minutos. Al modificar los catalizadores con cinconidina, los únicos productos obtenidos en la hidrogenación de piruvato de etilo fueron el R-lactato de etilo y el S-lactato de etilo, observándose un exceso de R-lactato de etilo sobre el S-lactato de etilo. En la **Figura 1** se muestra la conversión de piruvato de etilo en función del tiempo de reacción para el catalizador Pt/SiO₂ (A), modificado y sin modificar. La concentración de cinconidina se aumentó desde $1,92 \cdot 10^{-3}$ M hasta $1,2 \cdot 10^{-1}$ M. Como se puede observar, al aumentar la concentración de cinconidina aumenta marcadamente la velocidad de

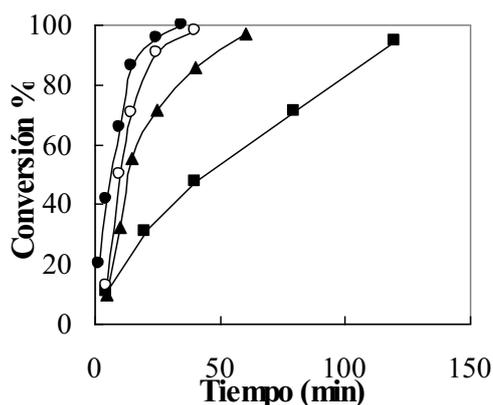


Figura 1. Conversión % en función del tiempo de reacción para Pt/SiO₂ (A) con diferentes concentraciones de cinconidina. (■) sin modificador, (▲) 1.92 10⁻³ M, (●) 7.80 10⁻² M, (○) 1.20 10⁻¹ M

para el catalizador Pt/SiO₂ (A) la concentración del modificador tiene una marcada influencia sobre el exceso enantiomérico obtenido, hasta un determinado valor, a partir del cual el ee% alcanza un valor cercano a 30%.

Tabla 1. Selectividades y exceso enantiomérico para los distintos catalizadores.

Catalizador ^o	Conc. de cinconidina (M)	ee%	Sel % R	Sel % S
Pt/SiO ₂ (A)	---	0	50	50
Pt/SiO ₂ (A)	1.92 x 10 ⁻³	8	54	46
Pt/SiO ₂ (A)	7.80 x 10 ⁻²	30	65	35
Pt/SiO ₂ (A)	1.2 x 10 ⁻¹	31	66	34
Pt/SiO ₂ (B)	7.80 x 10 ⁻²	57	78	22
PtSn-BM	---	0	50	50
PtSn-BM	7.80 x 10 ⁻²	10	55	45
PtSn-OM	---	0	50	50
PtSn-OM	7.80 x 10 ⁻²	12	56	44

Los resultados muestran que el exceso enantiomérico obtenido con el catalizador Pt/SiO₂ (B) es superior al obtenido en el catalizador Pt/SiO₂ (A), por lo que puede decirse que el tamaño de la partícula de catalizador a utilizar es fundamental para lograr un exceso enantiomérico alto, hecho que se asigna a la forma de adsorción del modificador [6].

hidrogenación, hasta un máximo para valores de concentración de modificador de 7.8 10⁻² M, a partir de este valor de concentración, la velocidad de hidrogenación disminuye.

Respecto a la dependencia de la enantioselectividad con la concentración de cinconidina, como se puede ver de la tabla 1,

Los resultados obtenidos con los catalizadores bimetalicos PtSn-BM y PtSn-OM, mostraron que en ambos sistemas el agregado de Sn produce un incremento en la velocidad de hidrogenación con respecto al catalizador de Pt/SiO₂ (A). Este comportamiento puede ser explicado sobre la base de efectos estéricos y electrónicos, tal como ha sido encontrado en otras moléculas conteniendo grupos C=O [5]. Sin embargo para los catalizadores PtSn-BM y PtSn-OM modificados con cinconidina, se observa una disminución en la velocidad con respecto a los correspondientes catalizadores bimetalicos no modificados, lo que puede deberse a un efecto geométrico que dificulta la adsorción del reactivo sobre la superficie bimetalica. En lo que respecta al exceso enantiomérico, puede observarse (Tabla 1) que la modificación con cinconidina produce un cambio en la enantioselectividad de alrededor de 10%, hecho que puede deberse a una diferente interacción entre la cinconidina y la superficie bimetalica.

Referencias

- 1.- T.Bürgi, F.Atamny, A.Knop-Gericke, M.Hävecker, T.Schedel-Niedrig, R.Schlögl, A.Baiker, Catal. Lett. 66 (2000) 109.
- 2.- Y.Izumi, Adv.Catal. 32 (1983) 215
- 3.- J.L.Margitfalvi, H.P.Jalett, E.Talas, A.Baiker y H.U.Blaser, Catal.Lett., 10 (1991) 325.
- 4.- R.L.Augustine, S.K.Tanielyan, J. Mol. Catal. A: Chem. 118 (1997) 79.
- 5.- G.F. Santori, M.L. Casella, G.J.Siri, H.R. Adúriz, O.A. Ferretti, Appl. Catal. A: Gen. 197, (2000) 141.
- 6.- T. Evans, A.P. Woodhead, A. Gutierrez-Soza, G. Thorton, T.J. Hall, A.A. Davis, N.A. Young, P.B. Wells, R.J. Oldman, O. Plashkevych, O. Vahtras, H. Agren, V. Carravetta, Surf. Sci., 436 (1999) L691.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica (PICT 98 N° 14-04378), Argentina.