



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 Química, Cátedra Química Analítica I**

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: **vetere@quimica.unlp.edu.ar**

Autor: **VETERE, Virginia**

Título: ***"Hidrogenación de compuestos orgánicos de interés en química fina sobre catalizadores Pt/SiO₂ modificados con SnBu₄."***

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

Otros miembros del grupo (si fuera necesario): **Santori, Gerardo F.; Casella, Mónica L.; Ferretti, Osmar A.; Moglioni, Albertina; Moltrasio Iglesias, Graciela Y.**

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

(Portugués)



***“Hidrogenación de compuestos orgánicos de interés en química fina sobre catalizadores Pt/SiO₂
modificados con SnBu₄”***

Vetere, Virginia^a; Santori, Gerardo F.^{a,b}; Casella, Mónica L.^a; Ferretti, Osmar A.^{a,b}; Moglioni, Albertina^c;
Moltrasio Iglesias, Graciela Y.^c

^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.

^c Departamento de Química Orgánica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, UBA, Junín 954 (1113), Buenos Aires, Argentina.

Resumen

En este trabajo se presentan resultados obtenidos en la hidrogenación selectiva de compuestos monofuncionales, sobre catalizadores Pt/SiO₂ modificados con SnBu₄, preparados por técnicas de la Química Organometálica de Superficies sobre metales (QOMS/M). Esta metodología permite obtener sistemas bimetalicos con propiedades específicas en la hidrogenación de compuestos orgánicos de variada naturaleza. El rol más importante del catalizador metálico en las reacciones de hidrogenación, es generar hidrógeno atómico adsorbido, que puede adicionarse a uniones insaturadas. El platino es de los metales más estudiados y, entre los promotores de selectividad, el estaño, debido a los buenos resultados obtenidos. La metodología de incorporación del Sn parece jugar un rol muy importante sobre el comportamiento de la fase activa obtenida. Los sustratos seleccionados en este estudio fueron: ciclohexeno, ciclohexanona, benzaldehído, butanal, butanona, mentona y pineno; sobre catalizadores Pt/SiO₂, PtSn-OM y PtSn-BM. Los únicos productos de la reacción son los de la hidrogenación de los grupos C=O o C=C.

Introducción

Las reacciones de hidrogenación son muy importantes dentro del campo de la química fina, ya que tales procesos permiten la obtención de intermediarios y productos finales de interés en diversas industrias. El proceso de hidrogenación de compuestos carbonílicos α,β -insaturados es una reacción con importantes aplicaciones en el campo industrial, pero más compleja de llevar a cabo. Esto se debe a los diferentes

camino que puede seguir la reacción: el doble enlace C=C se hidrogena dando un aldehído saturado (SAL), o bien el doble enlace C=O reacciona dando un alcohol insaturado (UOL); finalmente, también puede tener lugar la hidrogenación total del compuesto para dar un alcohol saturado (SOL). El producto más importante, desde el punto de vista industrial, es en la gran mayoría de los casos, el alcohol insaturado (UOL). Este producto también es el más difícil de obtener, por cuanto es bien conocido que, generalmente, un doble enlace C=C se hidrogena más fácilmente que un enlace C=O [1]. Es por ello que se ha dedicado mucho esfuerzo a desarrollar sistemas que mejoren la selectividad hacia UOL. Por este motivo el conocimiento de las velocidades de hidrogenación de enlaces C=C y C=O aislados resultan de sumo interés para poder interpretar el comportamiento catalítico y la selectividad hacia el producto buscado que pueda ocurrir en función de los distintos catalizadores empleados.

En este trabajo se presentan resultados obtenidos en la hidrogenación selectiva de compuestos monofuncionales, sobre catalizadores Pt/SiO₂ modificados con SnBu₄, preparados por técnicas de la Química Organometálica de Superficies sobre metales (QOMS/M) [2]. Esta metodología permite obtener sistemas bimetalicos con propiedades específicas en la hidrogenación de compuestos orgánicos de variada naturaleza. Los sustratos seleccionados en este estudio fueron: ciclohexeno, ciclohexanona, benzaldehído, butanal, butanona, mentona y pineno; sobre catalizadores Pt/SiO₂, PtSn-OM y PtSn-BM.

Experimental

El catalizador monometálico Pt/SiO₂ se preparó por intercambio catiónico, a partir de una solución de [Pt(NH₃)₄]⁺⁺. Los sistemas Pt[SnBu_x]_y/SiO₂, se prepararon por reacción entre el catalizador monometálico Pt/SiO₂ y SnBu₄, disuelto en n-heptano (363 K) o n-decano (393 y 423 K), en atmósfera de H₂, siguiendo el protocolo de referencia [2]. La variación de la concentración de SnBu₄ y la de los gases desprendidos (principalmente butano) durante la reacción, se determinó por cromatografía. Los catalizadores así obtenidos se designan PtSn-OM. Los sistemas bimetalicos PtSn/SiO₂, se obtuvieron por activación de los sistemas PtSn-OM en H₂ a 773 K durante 2 h. Los catalizadores así obtenidos se designan PtSn-BM.

Los diferentes sistemas catalíticos fueron caracterizados de acuerdo a referencias [2], por composición química, reducción a temperatura programada, adsorción de hidrógeno por el método volumétrico y distribución de tamaños de partículas metálicas por microscopía electrónica a transmisión. Las reacciones de hidrogenación fueron realizadas en un reactor tipo autoclave a presiones entre 0.1 a 1 MPa y temperaturas

entre 298-358 K, utilizando 1 g de catalizador fresco en cada caso. El avance de la reacción fue seguido por cromatografía gaseosa en un cromatógrafo Varian GC 3400 equipado con una columna capilar de 30 m DB-WAX y detector de ionización de llama. Los catalizadores Pt/SiO₂ y PtSn-BM fueron pretratados en flujo de hidrógeno a 773 K durante 2 h previamente a cada reacción de hidrogenación estudiada. Los catalizadores PtSn-OM fueron preparados y ensayados en el mismo reactor con el objeto de evitar cualquier contacto con atmósferas oxidantes.

Resultados y Discusión

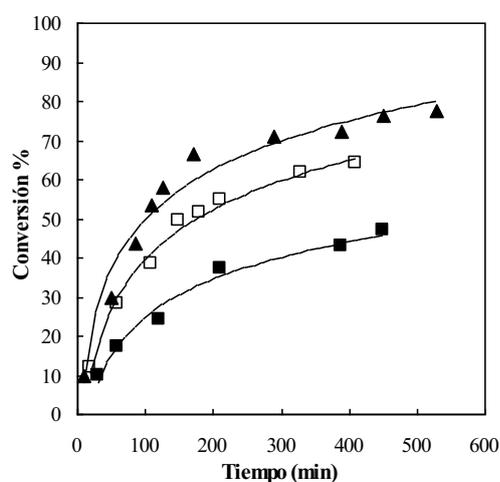


Figura 1. Conversión vs. tiempo en la hidrogenación de butanal. (■) Pt/SiO₂, (□) PtSn-BM, (▲) PtSn-OM. (0,14 M de butanal).

Hidrogenación de butanal y butanona. En la Figura 1 se muestran los resultados de la hidrogenación de butanal sobre los catalizadores estudiados, como puede verse el agregado de Sn favorece la producción de 1-butanol; resultados similares se obtuvieron con butanona (Figura 2). En la Tabla 1 se indican los valores de velocidad de reacción para la hidrogenación de ambos compuestos. La reactividad del carbonilo cetónico es superior a la del carbonilo aldehídico, para los tres catalizadores ensayados. Este resultado concuerda con los obtenidos en la literatura para la hidrogenación de otros aldehídos

y cetonas sobre catalizadores metálicos soportados [3], y muestra una diferencia de comportamiento con lo que sucede en presencia de catalizadores homogéneos, sobre los cuales los aldehídos monofuncionales resultan más reactivos que las cetonas monofuncionales [4].

Tabla 1. Velocidad de hidrogenación de los sustratos estudiados R_i está expresada como $[\text{Moles (g}_{\text{Pt}})^{-1} \text{seg}^{-1}] \times 10^4$. (presión de H₂ 10 bar, temperatura 40°C).

Catalizador	R_i				
	Butanal	Butanona	Ciclohexeno	Ciclohexanona	Benzaldehído
Pt/SiO ₂	1,132	1,170	11,71	2,531	0,503
PtSn-OM	2,316	4,201	0,157	0,403	5,512
PtSn-BM	1,864	3,064	0,584	2,103	5,045

Hidrogenación de ciclohexeno y

ciclohexanona. La Figura 3 muestra los

resultados de la hidrogenación de ciclohexeno.

La mayor velocidad de hidrogenación se obtiene

con el catalizador de Pt/SiO₂. Por otra parte

sobre este catalizador la reactividad del enlace

C=C es un orden de magnitud mayor que la del

grupo C=O en butanal y butanona (Tabla 1). La

reactividad del enlace C=C disminuye en forma

muy marcada en PtSn-BM debido a efectos

combinados: dilución de sitios activos y

debilitamiento de la unión Pt-olefina como resultado de una modificación de las propiedades

electrónicas del metal noble. La presencia de grupos butilo anclados en la superficie del catalizador

PtSn-OM, disminuyen aún más la hidrogenación del enlace C=C, debido a la existencia de un

efecto estérico adicional. Un comportamiento similar se observó con ciclohexanona (Figura 4). La

estructura rígida de esta molécula hace que la presencia de estaño en PtSn-BM y de fragmentos SnBu_x en

PtSn-OM dificulten su adsorción, disminuyendo la actividad de hidrogenación, si se la compara con Pt/SiO₂.

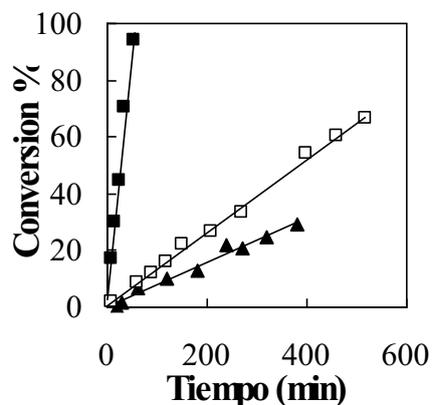


Figura 3. Conversión vs tiempo en la hidrogenación de ciclohexeno. (■) Pt/SiO₂, (□) PtSn-BM, (▲) PtSn-OM (0,17M de ciclohexeno).

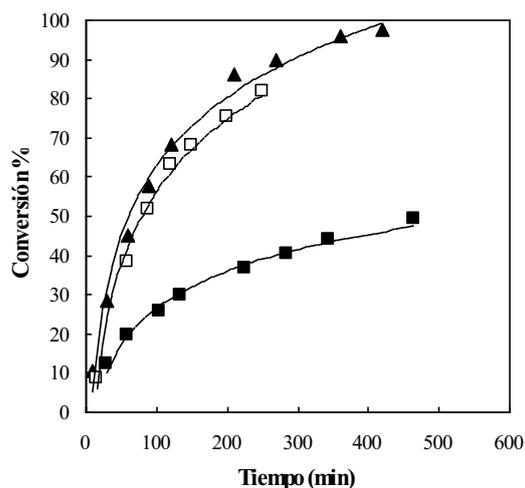


Figura 2. Conversión vs tiempo en la hidrogenación de butanona. (■) Pt/SiO₂, (□) PtSn-BM, (▲) PtSn-OM (0,14M de butanona).

Hidrogenación de benzaldehído. Este sustrato fue

seleccionado con el objeto de examinar la influencia del anillo

aromático sobre la reactividad del enlace carbonílico. La

Figura 5. muestra los resultados de hidrogenación de

benzaldehído sobre Pt/SiO₂, PtSn-BM (Sn/Pt = 0,4) y PtSn-

OM (Sn/Pt = 0,4). En todos los casos el único producto

observado fue alcohol bencílico. Se observó una cierta

desactivación del catalizador, probablemente por formación de

oligómeros a partir del aldehído por envenenamiento causado

por su decarbonilación, sin descartar la adsorción competitiva

del alcohol bencílico. Este comportamiento ya ha sido reportado en la literatura por varios autores [5,6]. La presencia de estaño iónico (tanto en PtSn-OM como en PtSn-BM) favorece la hidrogenación a alcohol bencílico.

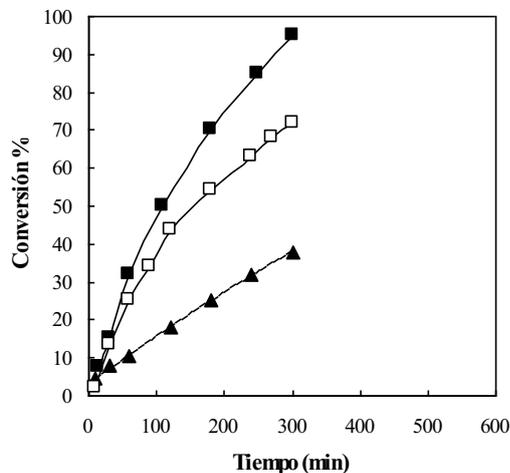


Figura 4. Conversión vs tiempo en la hidrogenación de ciclohexanona. (■) Pt/SiO₂, (□) PtSn-BM, (▲) PtSn-OM (0,17M de ciclohexanona)

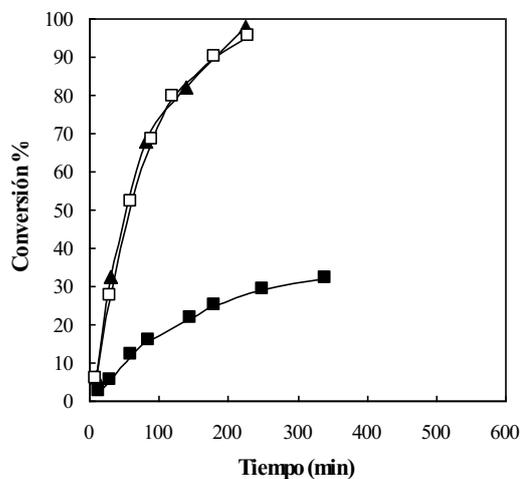


Figura 5. Conversión vs tiempo en la hidrogenación de benzaldeído. (■) Pt/SiO₂, (□) PtSn-BM, (▲) PtSn-OM (0,17 M de benzaldeído).

Conclusiones

El estudio realizado permite concluir que:

- La presencia de Sn y/o fragmentos SnBu_x inhibe la hidrogenación de grupos C=C, tal como fue observado para ciclohexeno. Por otra parte promueve la activación de grupos C=O, tanto en carbonilos alifáticos, (butanal, butanona) y en carbonilos unidos a un anillo aromático (benzaldeído).
- En el caso del catalizador PtSn-BM este comportamiento se adjudica a efectos de naturaleza geométrica y electrónica, dado que el estaño incrementa la densidad electrónica al Pt, de esta manera genera un descenso de la energía de unión del enlace C=C con la superficie metálica. Además, la presencia de estaño iónico favorece la adsorción y activación del enlace C=O.
- El efecto estérico en los catalizadores PtSn-OM, debido a la presencia de grupos butilo estabilizados sobre la fase metálica, junto al efecto electrónico, inhiben aún más la activación del C=C, tal como se demuestra en la hidrogenación del ciclohexeno.
- En el caso de carbonilos cetónicos cíclicos (ciclohexanona) se observó un comportamiento similar al ciclohexeno, esto es la presencia de estaño genera una disminución en la velocidad de hidrogenación del

C=O. Esta particularidad puede asignarse a que la geometría rígida de la molécula de ciclohexanona le impide adsorberse en forma adecuada sobre los catalizadores que contienen estaño en su superficie.

Referencias

- 1.- V. Ponec, Appl. Catal. A: Gen. 149 (1997) 27
- 2.- G. Santori, M. Casella, G. Siri, H. Adúriz, O. Ferretti, Appl. Catal. A: Gen. 197 (2000) 141
- 3.- G.M.R. van Druten, L. Aksu, V. Ponec, Appl. Catal. A: Gen. 191 (1997) 153
- 4.- T. Ohkuma, H. Ooka, T. Ikariya, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 10417
- 5.- P.N. Rylander, "Catalytic hydrogenation over Pt metals", Academic Press, N.Y. (1967)
- 6.- M.A. Vannice, D. Prondi, J. Catal. 169 (1997) 166

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.