

Reducción selectiva de compuestos carbonílicos α,β -insaturados sobre sistemas de Pt.

*J. Hidalgo-Carrillo**, A. Marinas, J.M. Marinas, M.A. Aramendia, F.J. Urbano
Departamento de Química Orgánica, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales,
edificio Marie Curie, E-14014, Córdoba, España

Introducción

La hidrogenación selectiva del grupo C=O, en compuestos carbonílicos α,β -insaturados, está desfavorecida termodinámicamente, resultando de gran interés en Química Fina. El proceso ha sido estudiado mediante el empleo de distintos metales soportados como Ru [1], Pt [2], Au [3], Pd [4], o catalizadores bimetálicos [5]. Asimismo, se ha probado la modificación de las condiciones de reacción, mediante empleo de aditivos, o promoción de la interacción entre metal y soporte, con vistas a la mejora del rendimiento de alcohol insaturado.

En el presente trabajo, se ha realizado un estudio de la hidrogenación, en fase líquida del crotonaldehído, utilizando platino, soportado sobre diferentes óxidos metálicos reducibles, estudiando una posible interacción metal-soporte. Para ello, se ha optimizado la temperatura de reducción del catalizador y se ha estudiado la influencia del disolvente (dioxano o dioxano/agua) sobre el proceso, tanto en la actividad, como en la selectividad.

Experimental

Los catalizadores de Pt fueron sintetizados a partir del ácido cloroplatínico, con un contenido nominal del 5% en peso de metal. Los soportes utilizados para el estudio fueron: Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZnO, TiO₂, SnO₂ y ZrO₂. La síntesis se llevó a cabo por el método de deposición-precipitación. La disolución fue ajustada a pH 7, y se mantuvo durante dos horas con agitación, a 80°C. Seguidamente, se adicionó isopropanol, y se mantuvo a reflujo durante 30 minutos adicionales, para posteriormente filtrar, lavar, secar y calcinar a 400°C, durante 4 horas.

Los sólidos se caracterizaron, mediante distintas técnicas como difracción de rayos-X, espectroscopia fotoeléctrica de rayos-X (XPS), reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de transmisión (TEM), Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (BET) y composición química por ICP-MS y EDX. Las reacciones de hidrogenación se llevaron a cabo en un reactor modelo Parr de sacudidas, a una temperatura de 30°C y una presión inicial de hidrógeno de 60 psi., utilizando como disolvente estándar 1,4-Dioxano. Las temperaturas de activación de los distintos sistemas, fueron seleccionadas de acuerdo a los perfiles TPR. A la temperatura de activación de cada catalizador, a la cual se obtuvo mayor rendimiento de alcohol insaturado, se efectuaron ensayos modificando el medio de reacción (agua/dioxano, agua(medio alcalino)/dioxano, agua(medio ácido)/dioxano).

Resultados y discusión.

De los sistemas ensayados, los mejores resultados se obtuvieron con el Pt/ZnO. El desplazamiento en la banda de Pt⁰ en difractogramas de rayos-X, puso de manifiesto la formación de aleaciones en algunos casos (ej. Pt/ZnO a 400°C). No obstante, la temperatura óptima de activación para el Pt/ZnO, es 175°C. El análisis de XPS, mostró

que el aspecto diferenciador de este catalizador fue la existencia de dos señales de Zn a esta temperatura, sugiriendo una interacción Pt-Zn óptima en esas condiciones, no observada en DRX. De las microfotografías TEM, se determinó, el tamaño medio de las partículas metálicas, resultando de 2,5 nm y 3,5 nm para el Pt/ZnO activado a 175°C (Figura 1) y 400°C, respectivamente. Sin embargo, algunos de los otros sistemas que presentaron tamaños de partícula del mismo orden, mostraron un peor comportamiento catalítico, lo que nos induce a pensar en el papel clave de la interacción metal-soporte.

En lo que respecta a la influencia del medio de reacción, por lo general, la presencia de agua aumenta el rendimiento hacia alcohol insaturado. En la Figura 2, se muestra el perfil de distribución de productos, para el mejor de los sistemas. Cabe destacar, la alta selectividad alcanzada (91%) al 40% de conversión, tras casi 100 horas de reacción. Hasta donde nosotros sabemos, nuestros resultados se sitúan entre los mejores descritos hasta la fecha para la hidrogenación selectiva del crotonaldehído a alcohol crofílico, en fase líquida.

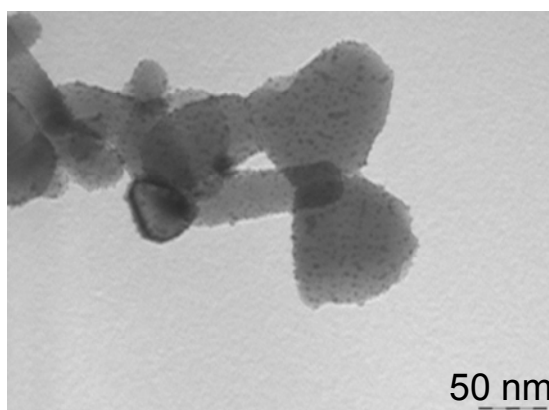


Fig. 1 Pt/ZnO activado a 175°C. Magnificación: 245000

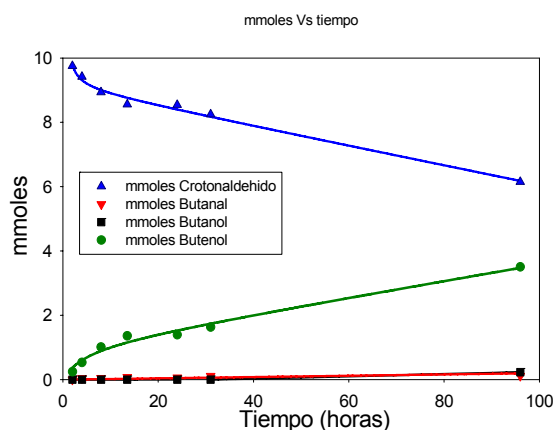


Fig. 2 Perfil de distribución de productos obtenidos para el Pt/ZnO-175°C, empleando como disolvente dioxano/agua (50:50 v/v), a 30°C y 60 psi de presión inicial de hidrógeno.

Agradecimientos

Los investigadores agradecen al MICINN (proyectos CTQ2005-04080/BQU y CTQ2007-65754/PPQ), a la Consejería de Educación y Ciencia de la Junta de Andalucía (Proyectos FQM-191 y P07-FQM-02695) y Fondos FEDER.

Referencias.

1. P.Maki-Arvela, L.P.Tiainen, A.K.Neyestanaki, R.Sjoholm, T.K.Rantakyla, E.Laine, T.Salmi, y D.Y.Murzin, Appl. Catal. A, 237 (2002) 181.
2. M.Abid, V.Paul-Boncour, y R.Touroude, Appl. Catal. A, 297 (2006) 48.
3. C.Milone, M.C.Trapani, y S.Galvagno, Appl. Catal. A, 337 (2008) 163.
4. M.A.Aramendia, V.Borau, C.Jimenez, J.M.Marinhas, F.J.Romero, and J.R.Ruiz. J. Solid. Sate. Chem., 131 (1997) 78.
5. P.Claus, P.Kraak, y R.Schödel, en *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals* vol. IV, Eds. H.U. Blaser, A. Baiker, R. Prins, 1997, Elsevier Science B.V., pág. 281-288