



Sección: Química Industrial, Química Tecnológica y Ciencia de los Materiales

“Nuevos Soportes y Catalizadores para hidrogenación enantioselectiva de diacetonas para la elaboración de productos utilizados en la industria de química fina y de especialidades”

Nicolás Carrara^{a,*}, Juan Badano^{a,b}, Carolina Betti^a, Cecilia Lederhos^a, Carlos Vera^{a,b},
Mónica Quiroga^{a,b}

^a Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE, FIQ, UNL-CONICET), Santiago del Estero 2654, Santa Fe, 3000 (Argentina)

^b Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2829, Santa Fe, 3000 (Argentina)

*ncarrara@fiq.unl.edu.ar

Introducción

Las reacciones de hidrogenación enantioselectiva del grupo C=O han sido tema de interés científico, presentando un auge en las últimas décadas, principalmente debido al interés industrial en la obtención de compuestos intermediarios utilizados en la producción de fármacos, agroquímicos, esencias y fragancias [1,2].

A grandes rasgos estas reacciones son llevadas adelante empleando dos métodos conocidos: 1) Hidrogenación en fase homogénea con catalizadores organometálicos (complejos) [3,4] y 2) Hidrogenación en fase heterogénea empleando catalizadores metálicos soportados y un modificador quiral, cuya función es favorecer la formación de uno de los isómeros ópticos [5,6].

Como desventaja los complejos presentan elevados costos de obtención, toxicidad y dificultad en la manipulación, necesidad de purificación de los productos luego de la reacción para eliminar el complejo de metal de transición e imposibilidad del reuso del catalizador. Por otro lado tradicionalmente en el proceso heterogéneo el modificador quiral se emplea en solución junto con los reactivos, y si bien el catalizador metálico se puede reutilizar, no es posible el reuso del modificador quiral dado que el mismo se pierde con el medio de reacción.

El objetivo de este trabajo es obtener una tecnología que permita anclar el modificador a la superficie del sólido para que el mismo no se pierda al final de la reacción. La reacción test utilizada fue la hidrogenación de 2,3-butanodiona a 3-hidroxi-2-butanona, producto que posee un centro quiral. Los catalizadores empleados fueron Platino soportado sobre soportes inorgánicos o mixtos (orgánicos-inorgánicos) denominados Composites. Los modificadores quirales que se emplearon

fueron cinchonidina (CD) y cinchona (CN). Se estudió la actividad y selectividad de estos catalizadores, analizando el efecto del soporte empleado, modificador quiral y solvente de reacción.

Experimental

Preparación de catalizadores

Para la preparación de los catalizadores Pt/Composites se usaron dos fases: la inorgánica y la orgánica.

- a) Fase inorgánica (hidrofílica): Se utilizaron 12 g de catalizador 5%Pt/Al₂O₃ reducido 1 h en flujo de H₂ a 673 K y luego enfriado a temperatura ambiente en flujo de N₂. Este catalizador fue separado en 4 partes iguales de 3 g cada una. Dos de ellas fueron impregnadas con una solución de CD en alcohol etílico conteniendo una concentración de 2 g L⁻¹ y las otras dos muestras fueron impregnadas con una solución de CN en alcohol etílico conteniendo 2 g L⁻¹. Para alcanzar la carga de modificador quiral deseada, las muestras fueron impregnadas sucesivamente 4 veces, utilizando el mismo volumen que masa de catalizador y evaporando el solvente a temperatura ambiente y realizando vacío. En la última impregnación no se evaporó el solvente porque éste es necesario al momento de preparar el material compuesto.
- b) Fase orgánica (hidrofóbica): se prepararon dos fases orgánicas distintas partiendo de diferentes monómeros. Por un lado la matriz polimétrica Bisfenol A glicerolato dimetaacrilato (BGMA) se mezcló con trietilenglicol dimetacrilato [TEGDMA], y 4 % m/m de peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador de polimerización por temperatura, esta fase se denominó BT; por otro lado la matriz dimetaacrilato de diuretano (UDMA) se mezcló con TEGDMA, y BPO, denominándola fase UT. Ambas muestras se homogeneizaron a una temperatura de 313 K.

Para la preparación de los catalizadores se mezcló y homogeneizó la fase inorgánica (conteniendo el solvente de la última impregnación) con BT o UT, para generar los catalizadores BTAI o UTAI, respectivamente. Las mezclas homogeneizadas y degasificadas se colocaron por separado en estufa a 373 K durante 1 h con el fin de activar el iniciador de polimerización y de generar canales por evaporación del solvente remanente de manera de incrementar la superficie específica del catalizador. Luego se guardaron las muestras en frascos cerrados y en el desecador para su posterior uso. De esta manera se obtuvieron 4 catalizadores para

ser testeados en la reacción de hidrogenación quiral. La nomenclatura utilizada para los catalizadores obtenidos se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Nomenclatura de los catalizadores según el monómero y el modificador quiral utilizado en la preparación.

Catalizador Denominación	Carga Inorgánica	Monómero ^a	Iniciador de Polimerización	Modificador
Pt-CD-BTAI	5% Pt/Al ₂ O ₃	BGMA	BPO	CD
Pt-CN-BTAI	5% Pt/Al ₂ O ₃	BGMA	BPO	CN
Pt-CD-UTAI	5% Pt/Al ₂ O ₃	UDMA	BPO	CD
Pt-CN-UTAI	5% Pt/Al ₂ O ₃	UDMA	BPO	CN

^a todos los monómeros se mezclaron con TEGDMA.:

Evaluación Catalítica

La reacción test utilizada fue la hidrogenación de 2,3-butanodiona a 3-hidroxi-2-butanona en un reactor slurry semicontinuo. Las condiciones de operación fueron: 20 bar de presión de H₂, 303 K, 1000 rpm, 30 mL de solvente y 3 mL de reactivo. La masa de catalizador empleada fue 0,3 g. Usando un catalizador comercial 5% Pt/Al₂O₃ se estudió el efecto del solvente, los evaluados fueron: tolueno, diclorometano, alcohol etílico e isopropanol. Reactivos y productos se analizaron por cromatografía gaseosa usando un detector FID y una columna capilar BETA-DEX 110.

Resultados y Discusión

El exceso enantiomérico se calculó usando la siguiente ecuación:

$$ee_t = \frac{[C_{(R)3\text{-hidroxibutano-2ona}}]_t - [C_{(S)3\text{-hidroxibutano-2ona}}]_t}{[C_{(R)3\text{-hidroxibutano-2ona}}]_t + [C_{(S)3\text{-hidroxibutano-2ona}}]_t} \times 100$$

Donde:

t= tiempo de reacción

ee_t= Exceso enantiomérico al tiempo t

$[C_{(R)3\text{-hidroxibutano-2ona}}]_t$ = Concentración del enantiomero (R) 3-hidroxibutano-2ona

$[C_{(S)3\text{-hidroxibutano-2ona}}]_t$ = Concentración del enantiomero (S) 3-hidroxibutano-2ona

En la Tabla 2 se presentan los resultados de la reacción quiral obtenidos utilizando el catalizador 5% Pt/Al₂O₃ con los modificadores CD y CN y distintos solventes a 90 minutos de reacción. A una presión de 20 bar de H₂, una temperatura de 30°C y 1000 rpm de agitación, 30 mL de solvente y 3 mL de reactivo.

Tabla 2: Resultados de hidrogenación Quiral de 2,3-butanodiona a 90 minutos de reacción utilizando catalizador 5% Pt/Al₂O₃.

Solvente	ee (%)	
	CD (ee R)	CN (ee S)
Tolueno	1.0	8.5
Diclorometano	0.8	7.9
Alcohol etílico	1.2	9.3
Isopropanol	1.1	9.2

Según los resultados obtenidos en las experiencias catalíticas con distintos solventes, se observó que el alcohol etílico fue el que proporcionó mejor enantioselectividad, adoptándose por este motivo dicho solvente para las experiencias posteriores.

En la Tabla 3 se presentan los resultados del exceso enantiomérico (EE) obtenido a 90 min de reacción con los distintos catalizadores preparados usando alcohol etílico como solvente.

Tabla 3: Resultados a 90 minutos de la reacción de hidrogenación enantioselectiva de 2,3-butanodiona con los distintos catalizadores compuestos preparados.

Catalizador Denominación	ee (%)
Pt-CD-BTAI	0,3 (R)
Pt-CN-BTAI	2,0 (S)
Pt-CD-UTAI	0,0 (R)
Pt-CN-UTAI	6,2 (S)

En base a los resultados obtenidos se dedujo que los nuevos catalizadores son viables en reacciones de hidrogenación para la obtención de compuestos enantioméricos puros. Se puede observar que los catalizadores preparados a partir de cinchona (CN) favorecen la formación del enantiómero (S)- 3-hidroxi-2-butanona. Es necesario más trabajo experimental para mejorar las técnicas de preparación de los materiales compuestos para proteger el modificador quiral.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos se dedujo que los nuevos catalizadores son viables en reacciones de hidrogenación para la obtención de compuestos enantioméricos puros. Sin embargo para su desempeño a futuro se deberán considerar ajustar algunos parámetros como ser: tamaño de la partícula metálica en el catalizador, polaridad del solvente, temperatura de reacción, protección del modificador quiral en la preparación del catalizador y contenido final de cloro.

Referencias Bibliográficas

- [1] Osawa T., Harada T., Takayasu O., Topics in Catalysis 13 (2000) 155.
- [2] Baiker A., J. of Mol. Catal. A: Chem. 115 (1997) 473.
- [3] Doucet H; Ohkuma T; Murata K; Yokozawa T; Katayama E; England A; Ikariya T; Noyori R, Angew. Chem. Int. Ed. 37 (1998) 1703.
- [4] Zhen M., Zaera F., J. Phys. Chem. B 109 (2005) 406.
- [5] Osawa T., Harada T. and Takayasu O., Top. Catal. 13 (2000) 155.
- [6] Orito Y., Imai S. and Niwa S., J. Chem Soc. Jpn. (1982) 137.