

HIDROGENACIÓN ESTEREOSELECTIVA DE 3-HEXINO USANDO CATALIZADOR EGG-SHELL



Luciana Martínez Bovier¹, Sergio Canavese^{1,2}, Zunilda Finelli^{1,2}, Cecilia Lederhos¹, Mónica Quiroga^{1,2}



¹INCAPE (FIQ-UNL, CONICET), Colectora Ruta Nacional 168 Km 0 Santa Fe

²FIQ, UNL Sgo del Estero 2829, 3000 Santa Fe.

E-mail: lmartinezbovier@gmail.com

INTRODUCCION

La hidrogenación estereoselectiva de alquinos que conduce a la formación de (Z) o (E)-alquenos es una reacción muy importante en Química Fina, industrias de especialidades y farmacéutica. Hay pocos trabajos sobre hidrogenación selectiva de alquinos no terminales de cadena larga como 3-hexino [1]. Catalizadores egg-shell preparados con soporte de naturaleza mixta orgánica-inorgánica, Composite BTAl (Figura 1), permiten obtener elevadas selectividades. Objetivos:

- Sintetizar catalizadores de Pd soportados sobre γ -Al₂O₃ y BTAl siguiendo técnica patentada por el grupo [2]. El precursor fue el complejo tetraamminapaladio (II), carga de 0,3 %m/m Pd vía técnica de impregnación por humedad incipiente.
- Evaluar actividad y selectividad durante la hidrogenación estereoselectiva de 3-hexino (Figura 2).
- Comparar Actividad y Selectividad con catalizador comercial de Lindlar.

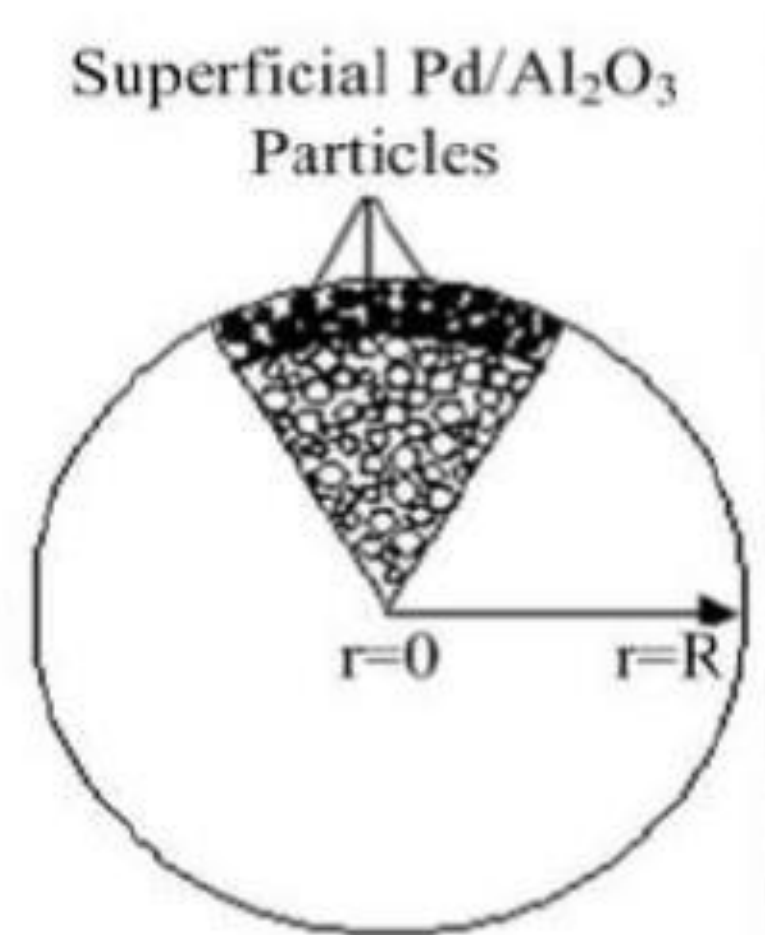


Figura 1

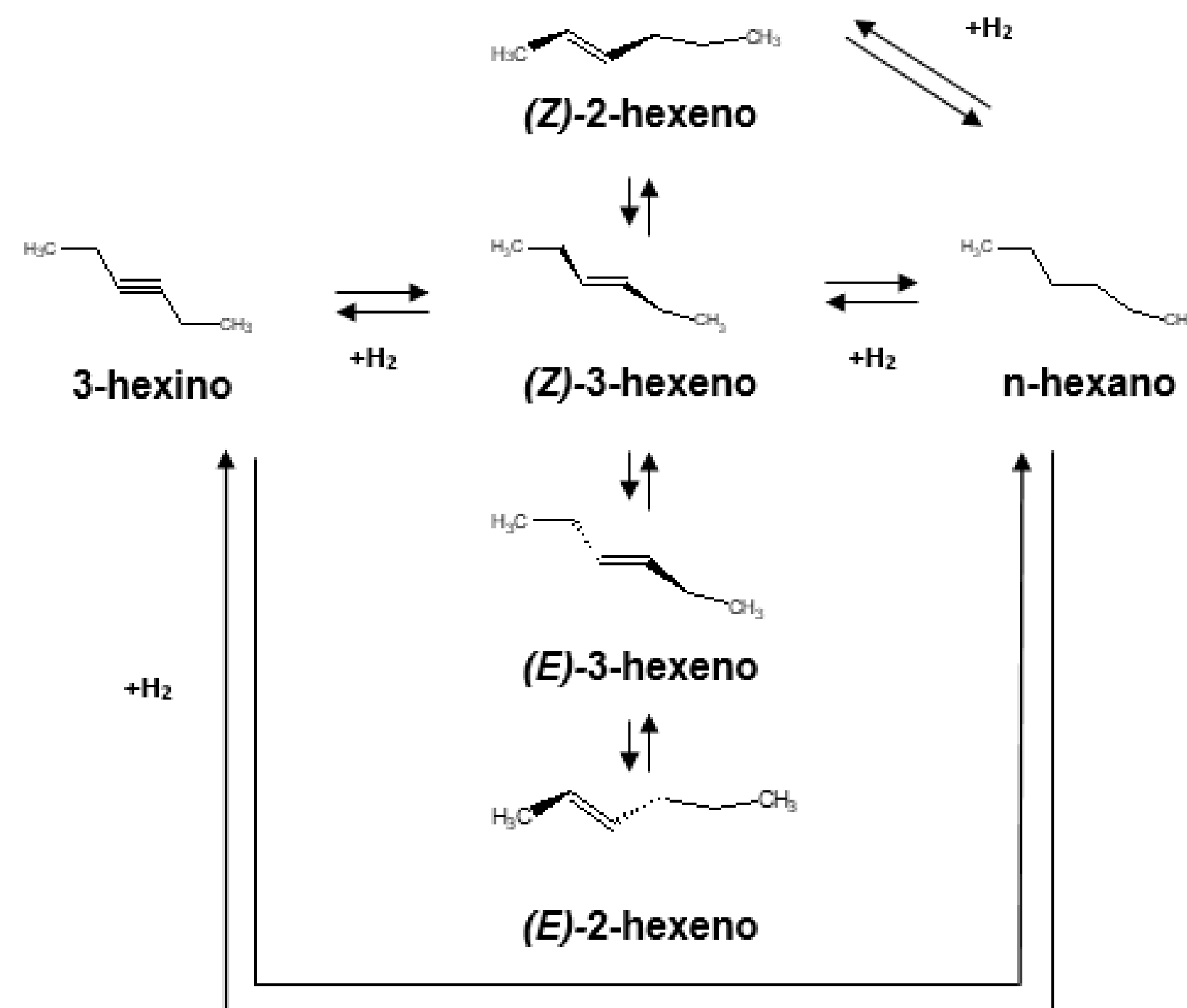


Figura 2

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 3 se observan las velocidades iniciales (r^0), y selectividades a (Z) y (E)-3-hexeno a conversión del 99,9%. El catalizador más activo fue PdAl, pero fue el menos selectivo a (Z)-3-hexeno. PdBTAl fue 2,8 veces más activo que Lindlar, presentó muy buena selectividad al isómero (Z); esto se debe a características egg-shell que favorecerían la reacción y la desorción inmediata del (Z)-3-hexeno. Además, los composites presentaron mayor resistencia mecánica a la compresión diametral y longitudinal, astringencia y abrasión, lo que hace que la pérdida de metal activo por formación de finos sea menor que en el caso de la alúmina.

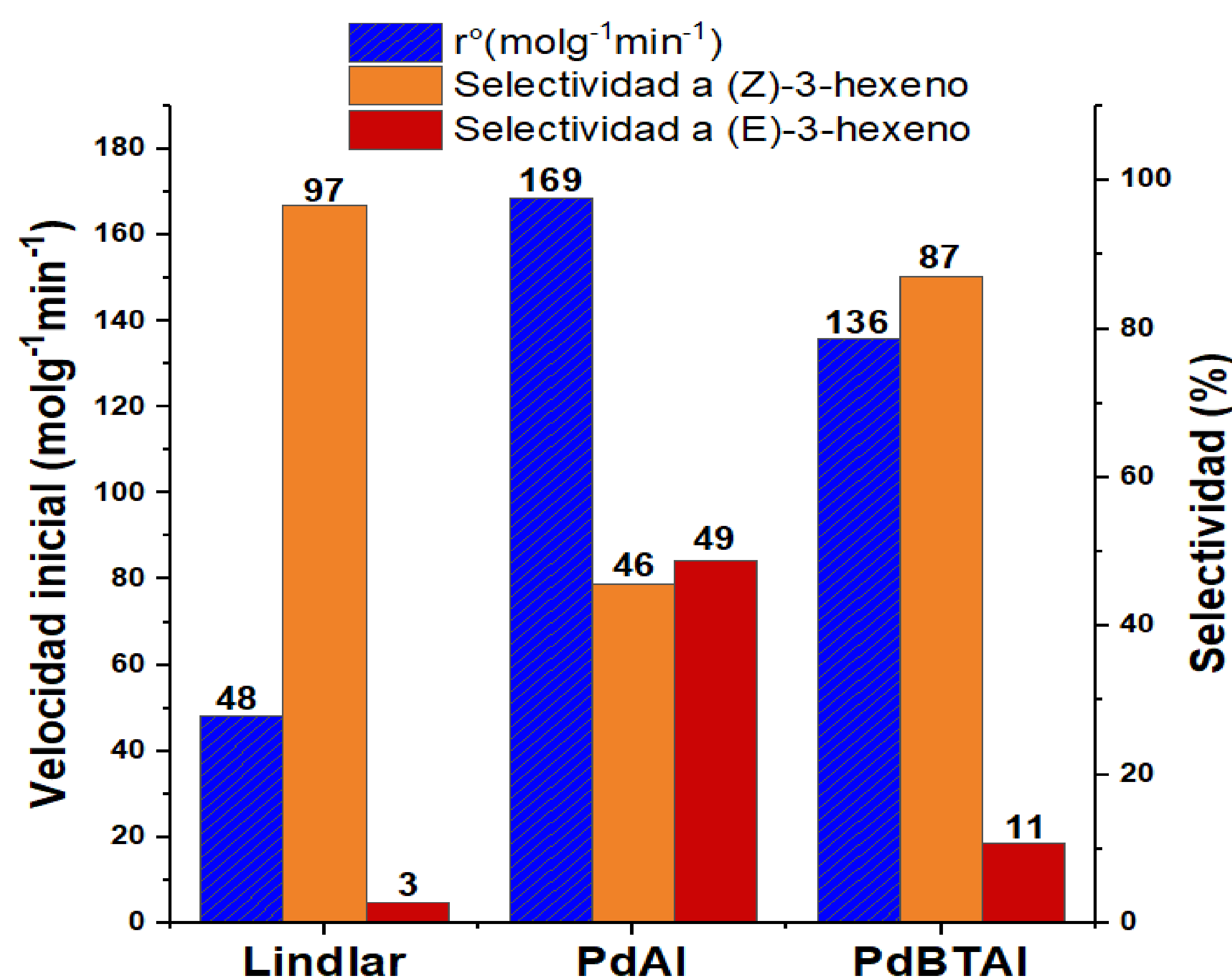


Figura 3

EXPERIMENTAL

Preparación del soporte

Se prepararon soportes compuestos (Soportes Composites) en forma de pellet cilíndricos obtenidos por extrusión denominados BTAl [2]. La fase orgánica del soporte está compuesta por dos monómeros diferentes en una relación molar 1:1. Como carga inorgánica de los materiales compuestos se utilizó γ -Al₂O₃ en polvo (partículas < 200 mesh), con una relación másica final alúmina/fase orgánica de 44,5 %. Como iniciador de polimerización se utilizó peróxido de benzoilo (BPO) en una relación molar de 4,4%.

Para la preparación del soporte BTAl se siguió la técnica patentada por el grupo [2].

Preparación de los catalizadores

Para la preparación de los catalizadores se emplearon los Soportes BTAl y γ -Al₂O₃ (Ketjen). Para la deposición del metal se utilizó la técnica de impregnación por humedad incipiente usando como precursor el complejo tetraamminapaladio (II) de manera de obtener catalizadores con una carga 0,3 % m/m de Pd. Luego de la impregnación los materiales fueron secados en estufa a 120 °C durante 24 h y posteriormente almacenados en desecador hasta su uso. Los catalizadores obtenidos fueron denominados PdBTAl y PdAl.

Evaluación Catalítica

Para evaluar la actividad y selectividad de los nuevos materiales se utilizó la reacción de hidrogenación estereoselectiva de 3-hexino. Pevio a las evaluaciones, todas las muestras fueron reducidas in situ durante 1 h a 200 °C para el caso del PdBTAl y a 300 °C para el PdAl.

La reacción fue llevada a cabo en un reactor de tanque agitado PARR, a 150 kPa, 30 °C, $C^0_{3\text{-hexino}}=0,176$ mol/L, 800 rpm y relación molar 3-hexino/Pd =2100. El catalizador comercial Lindlar (Aldrich, cat. no. 20.573-7) se utilizó con propósitos comparativos sin ningún tratamiento previo como lo sugieren otros autores para la hidrogenación de alquinos [3].

CONCLUSIONES

En este trabajo se comparó la actividad y selectividad de nuevos catalizadores de Pd obtenidos a partir de soportes compuestos elaborados por nuestro grupo de investigación, denominados Soportes Composites.

Para la reacción de hidrogenación selectiva de 3-hexino se obtuvo el siguiente orden de actividad PdAl >PdBTAl >Lindlar. El catalizador PdAl fue el menos selectivo (46%). En las condiciones moderadas de reacción los materiales compuestos presentaron muy buena actividad catalítica, 2,8 veces más activo que el clásico catalizador de Lindlar, y una selectividad al (Z)-isómero muy alta (87%). Otras ventajas que tiene el catalizador egg-shell son: el estar pelletizado permite fácil separación de productos y su reuso, elevada resistencia mecánica, resultando aptos para uso a nivel industrial.

REFERENCIAS:

- [1] Liprandi, D., Cagnola, E., Paredes, J., Badano, J., Quiroga, M. Catal. Lett., 2011 142(2), 231–237
- [2] Badano J, Lederhos C, Quiroga M, L'Argentiere P, Vera C, Betti C, Rintoul I, Gugliotta L. Patente AR75646B1, 2019.
- [3] Semagina, N.; Grasmann, M.; Xanthopoulos, N.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L. Structured catalyst of Pd/ZnO on sintered metal fibers for 2-methyl-3-butyn-2-ol selective hydrogenation. J. Catal. 2007, 251 (1), 213–222.

AGRADECIMIENTOS:

Los autores agradecen al CONICET, UNL y ANPCyT por el apoyo económico.