

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Ingeniería Química**



**TESIS DOCTORAL**

**Epoxidación regioselectiva de geraniol con catalizadores de metales  
d<sup>0</sup>**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Camilo D'Alemán**

Directoras

**M<sup>a</sup> Ángeles Uguina Zamorano  
Araceli Rodríguez Rodríguez**

**Madrid, 2011**

ISBN: 978-84-695-1197-8

© Camilo D'Alemán Cortés, 2011

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



EPOXIDACIÓN REGIOSELECTIVA DE GERANIOL  
CON CATALIZADORES DE METALES  $d^0$

TESIS DOCTORAL

Camilo D'Alemán  
Madrid 2008





**M<sup>a</sup> ÁNGELES UGUINA ZAMORANO Y ARACELI RODRIGUEZ RODRIGUEZ,**  
CATEDRÁTICA Y PROFESORA TITULAR, RESPECTIVAMENTE, DEL  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE  
DE MADRID.

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “Epoxidación regioselectiva de geraniol con catalizadores de metales d<sup>0</sup>” constituye la tesis doctoral que presenta el licenciado en ciencias químicas D. Camilo D’Alemán para aspirar al grado de Doctor, y ha sido realizado en los laboratorios del departamento de Ingeniería química de la Universidad Complutense de Madrid, bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid, a 28 de abril de dos mil ocho.

D<sup>a</sup> María Ángeles Uguina Zamorano

D<sup>a</sup> Araceli Rodríguez Rodríguez

Al Maestro  
Guillermo Hernández.





## AGRADECIMIENTOS

A María Ángeles Uguina Zamorano y Araceli Rodríguez Rodríguez por su paciencia infinita en el apoyo al desarrollo del trabajo. A Gabriel Ovejero por facilitar el camino que me permitió llegar a este lugar y a esta universidad. A los compañeros doctorandos y a los demás colaboradores del departamento, por su compañía y apoyo diarios.

A los participantes del equipo de trabajo de Mol Labs, los antiguos, los actuales y, como no, a los hermanos Martínez. Todos ellos, con su iniciativa y esfuerzo, contribuyeron de forma decisiva en mi dedicación a esta tesis doctoral.

A Nicolás, Janice y Cecilia por haber soportado los rigores de las ausencias y las presencias.



## Índice

1. Resumen	1
2. Introducción	5
2.1 Epoxidación de olefinas	7
2.2 Diseño del sistema de reacción	13
2.2.1 Sustratos	13
2.2.2 Oxidantes	16
2.2.3 Disolventes	17
2.2.4 Catalizadores	19
2.2.5 Soportes	21
2.2.6 Productos	22
2.3 Heterogeneización de catalizadores homogéneos	23
2.3.1 Incorporación de especies catalíticas a soportes	23
2.3.2 El método sol-gel para la preparación de materiales catalíticos	25
2.3.3 Desactivación de catalizadores heterogéneos en sistemas sólido líquido	26
2.4 Objeto y alcance	27
3. Materiales, instalaciones y procedimientos experimentales	29
3.1 Materiales	29
3.1.1 Líquidos	29
3.1.2 Sólidos	29
3.1.3 Gases	30
3.2 Instalaciones experimentales	30
3.2.1 Equipo para síntesis de zeolitas	30
3.2.2 Instalación experimental para la impregnación a humedad incipiente en atmósfera de N <sub>2</sub>	31
3.2.3 Equipo para los ensayos catalíticos	32

---

3.3 Preparación de catalizadores	33
3.3.1 Catalizadores homogéneos: alcóxidos de metales d <sup>0</sup>	33
3.3.2 Catalizadores heterogéneos de referencia	33
3.3.3 Xerogeles con metales d <sup>0</sup> en red	35
3.3.4 Anclaje de metales por impregnación	36
3.3.5 Lavado con peróxido de hidrógeno en n-propanol	37
3.3.6 Técnicas de caracterización de sólidos	38
3.4 Experimentos catalíticos	40
3.4.1 Ensayo catalítico	40
3.4.1 Preparación del peróxido de hidrógeno en acetato de etilo	40
3.4.2 Métodos de análisis	41
<b>4. Resultados y discusión de resultados</b>	<b>43</b>
4.1 Ensayos previos	44
4.1.1 Composición de las mezclas de reacción	44
4.1.2 Estabilidad de los componentes de las mezclas de reacción	47
4.1.3 Descomposición catalítica de peróxido en fase homogénea	48
4.1.4 Conclusiones	49
4.2 Epoxidación de geraniol en fase líquida homogénea	50
4.2.1 Reacciones en medio acuoso	50
4.2.2 Reacciones en medio no acuoso	56
4.2.3 Efectos de modificadores	59
4.2.4 Espectros electrónicos de los intermedios catalíticos	63
4.2.5 Conclusiones	64
4.3 Catalizadores heterogéneos de referencia	65
4.3.1 Caracterización de los materiales preparados	65
4.3.2 Incorporación de titanio en los materiales preparados	68
4.3.3 Reacciones de epoxidación de geraniol	69
4.3.4 Estabilidad del metal en el soporte y del soporte	71
4.3.5 Conclusiones	72
4.4 Xerogeles con metal en red a partir de los alcóxidos	73
4.4.1 Incorporación de los metales a la red del xerogel	73
4.4.2 Reacciones de epoxidación de geraniol	76
4.4.3 Estabilidad del metal en el soporte	79
4.4.4 Conclusiones	81
4.5 Xerogeles con metal en red a partir de las sales	82
4.5.1 Caracterización de los xerogeles preparados	82
4.5.2 Incorporación de los metales a la red del xerogel	85
4.5.3 Reacciones de epoxidación de geraniol	88
4.5.4 Estabilidad del metal en el soporte	95
4.5.5 Conclusiones	97

---

---

4.6 Metales anclados por impregnación con exceso de disolvente	98
4.6.1 Caracterización de los soportes	99
4.6.2 Incorporación de metal por impregnación con exceso de disolvente	103
4.6.3 Reacciones de epoxidación de geraniol	104
4.6.4 Estabilidad del metal en el soporte	110
4.6.5 Especies de metal ancladas sobre los soportes	111
4.6.6 Estudio de la eficiencia del anclado de wolframio sobre xerogel	117
4.6.7 Conclusiones	123
4.7 Metales anclados por impregnación a humedad incipiente	124
4.7.1 Incorporación de metal por impregnación a humedad incipiente	124
4.7.2 Reacciones de epoxidación de geraniol	125
4.7.3 Estabilidad del metal en el soporte	131
4.7.4 Especies de metal ancladas sobre los soportes	132
4.7.5 Estabilidad estructural de los soportes	138
4.7.6 Epoxidación de geraniol en metanol catalizada por W/MFI	138
4.6.7 Conclusiones	139
5. Conclusiones	141
6. Recomendaciones	143
Apéndice: Síntesis e identificación de los epóxidos del geraniol	145
7. Bibliografía	153

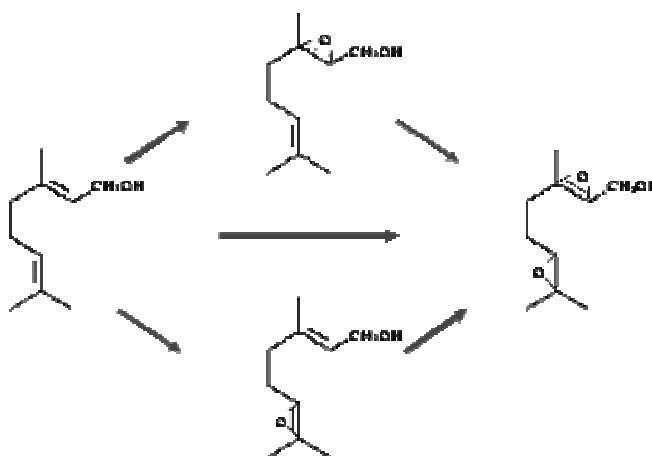
---



## 1. Resumen

El presente trabajo forma parte del proyecto: "Oxidación regioselectiva de diolefinas" dentro del proyecto coordinado entre las Universidades Complutense y Rey Juan Carlos de Madrid: "Desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos para reacciones de oxidación selectiva de olefinas aplicadas a la fabricación de productos de la química fina" del Ministerio de Ciencia y Tecnología con referencia QUI99-0681-C02-02.

De acuerdo con el proyecto al cual pertenece, éste trabajo tiene por objetivo el desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos para la oxidación regioselectiva de diolefinas, seleccionándose la epoxidación regioselectiva de geraniol. Los epóxidos son intermedios de síntesis para la producción de ésteres en las industrias farmacéutica, cosmética y alimentaria, y en la producción de tensoactivos, lubricantes y recubrimientos termocurados. La epoxidación de geraniol da lugar al 2,3 epoxigeraniol, al 6,7 epoxigeraniol y al diepoxigeraniol, de acuerdo con el siguiente esquema:



El presente trabajo tiene por tanto como objetivo el diseño de los sistemas de reacción apropiados para conseguir las dos epoxidaciones regioselectivas del geraniol, y la validación experimental del sistema diseñado. A este efecto, la revisión bibliográfica estableció los componentes de un sistema potencialmente escalable y ambientalmente sostenible, que se recogen en la tabla 1.1.

Tabla 1.1 Componentes seleccionados para el sistema de reacción

Componente	Sustancia
Sustrato	Geraniol
Oxidante	Peróxido de hidrógeno
Disolvente “acuoso”	n-Propanol
Disolvente “no acuoso”	Acetato de etilo
Metal catalítico	Ti <sup>4</sup> , V <sup>5</sup> , Mo <sup>6</sup> y W <sup>6</sup>
Soportes	Materiales silíceos

Destacan en la selección los metales catalíticos  $d^0$ , metales que en su mayor estado de oxidación poseen orbitales vacíos, que les confieren el carácter de aceptores de electrones y les permiten activar directamente el peróxido de hidrógeno hacia un intermedio peroxo, que resulta ser muy selectivo en la adición de oxígeno.

Tras la determinación experimental de la composición cuantitativa de las dos mezclas líquidas a ser utilizadas para el ensayo catalítico, se llevó a cabo el estudio de la reacción en fase homogénea, en medio tanto acuoso como no acuoso (en función del disolvente utilizado). Estas reacciones condujeron a la identificación y síntesis del 2,3 epoxigeraniol al ser 100% selectivas hacia este monoepóxido. Posteriormente, se utilizaron como materiales catalíticos heterogéneos de referencia Ti xerogel, Ti BEA y TS1, con diferentes propiedades hidrófobas, que no presentaron actividad catalítica en la epoxidación de geraniol en las condiciones de reacción ensayadas. Los resultados obtenidos en estos dos grupos de reacciones, se utilizaron como referencia para la posterior evaluación de las reacciones con catalizadores heterogéneos sobre metales  $d^0$ .

La heterogeneización de los metales  $d^0$  sobre soportes silíceos, se llevó a cabo inicialmente mediante incorporación del metal durante la preparación de un xerogel. El método sol-gel, que se utiliza en la preparación de estos materiales, mostró limitaciones por la extrema sensibilidad de los alcóxidos de los metales  $d^0$  a la presencia de agua, que conduce a una incorporación baja e irregular. Similares resultados se obtuvieron con la utilización de sales inorgánicas como fuentes de metal. Las reacciones de epoxidación sobre estos xerogeles, mostraron nula actividad catalítica del titanio, resultados irregulares para vanadio y molibdeno y una razonable actividad catalítica para el wolframio. En fase acuosa, los xerogeles con wolframio condujeron a un cambio en la selectividad de la epoxidación de geraniol frente a las reacciones en fase líquida homogénea, obteniéndose el 6,7 epoxigeraniol con una selectividad del 28%; cambio que se atribuye a la heterogeneización del metal. Sin embargo, la estabilidad del metal en el soporte resultó ser insuficiente. Los resultados de estas reacciones condujeron también a la identificación y la síntesis del diepoxigeraniol.

En la siguiente etapa, se heterogeneizaron los cuatro metales seleccionados por anclaje directo sobre soportes silíceos de distinto carácter hidrófobo: zeolita MFI > zeolita BEA > SBA 15 > xerogel. Se utilizaron sólidos no calcinados, con grupos silanol superficiales capaces de reaccionar con los alcóxidos de metal, que se impregnaron con exceso de disolvente. De forma general, los resultados obtenidos mostraron la extrema sensibilidad de los alcóxidos a la presencia de agua. El nivel de incorporación alcanzado con este método de preparación fue bajo e irregular, excepto para la incorporación de wolframio sobre silicalita MFI. Los resultados de la epoxidación y la estabilidad del catalizador fueron similares a los obtenidos con los xerogeles.

Finalmente, como consecuencia de los resultados obtenidos, se prepararon catalizadores por anclaje de la función metálica mediante la impregnación a humedad incipiente. Cuando dicha impregnación se realizó en atmósfera de nitrógeno sobre materiales secos, se obtuvieron incorporaciones cercanas al 100% para titanio y wolframio sobre los soportes de mayor carácter hidrófobo. El vanadio no se incorporó bien en ninguno de los soportes estudiados, mientras que con el molibdeno la incorporación fue insuficiente.

Las reacciones de epoxidación de geraniol en fase acuosa sobre estos materiales, condujeron a la obtención de 6,7 epoxigeraniol con un 28% de selectividad, resultados similares a los obtenidos con los xerogeles. El wolframio anclado sobre silicalita S1, con una estabilidad superior al 96%, permitió alcanzar una selectividad del 64% hacia el 6,7 epoxigeraniol, cuando se utilizó como disolvente el metanol. Con el mismo catalizador, en medio no acuoso, la reacción heterogénea es ligeramente más lenta que en fase homogénea, ambas conducen al 2,3 epoxigeraniol con selectividad del 100%. También en esta fase no acuosa, la estabilidad del metal sobre su soporte es superior al 96%.

Finalmente, tras las reacciones heterogéneas pudo apreciarse que la red de los sólidos mesoporosos colapsa, liberando el metal anclado, mientras que la estructura de las zeolitas se conserva mejor.



## 2. Introducción

La química ha sido una fuente de bienestar y comodidad para el ser humano, ya que es el origen de muchos de los productos que usamos a diario y mediante ellos, ha contribuido al nivel de vida actual. Sin embargo, y en especial, desde la era industrial, la síntesis de esos productos ha tenido efectos indeseados para el ambiente y la salud humana y ha generado el consumo intensivo de recursos naturales no renovables. Para reducir este impacto negativo, el movimiento de la química verde propone un esfuerzo colectivo para reducir o eliminar esos efectos indeseados de los productos químicos hasta eliminarlos si es posible. La extensión del concepto al ciclo de vida del producto, ha derivado en la denominada ingeniería verde (Anastas, 1996; 2003). Los principios de la química y la ingeniería verdes proporcionan un marco de referencia para que ingenieros y científicos evalúen los materiales, procesos, sistemas y productos con los que trabajan, hasta asegurar que cumplen con el propósito global de “reducir el impacto de la acción del hombre sobre la naturaleza para garantizar la sostenibilidad de la vida sobre el planeta” (Agenda 21: UN, 1982; WCDE, 1987).

Para ello, es necesario conocer el ciclo de vida completo de todos los compuestos implicados en cada una de las etapas de un proceso, para asegurar que al final de su función, dichos compuestos sean degradados hasta sustancias inocuas al medio ambiente y a la salud humana.

Así pues, siguiendo los principios de la química verde, las materias primas a utilizar deben tener su origen en fuentes naturales renovables, generar pocos residuos, ser fáciles de separar de los productos obtenidos, ser reciclables y ser de mínima toxicidad para el ser humano.

La utilización razonable de los recursos naturales renovables, implica no utilizar materias primas complejas en la síntesis de productos que lo son menos; desplazar los equilibrios químicos mediante la separación de productos (output-pulled), cambiando el método tradicional de añadir los reaccionantes en exceso (input-pushed); diseñar equipos e infraestructuras con objetivos de durabilidad ajustados al tiempo de vida útil del proyecto o producto y con la capacidad y calidad justos y adaptándolos a los flujos de materia y energía locales. Con todo ello, se debe conseguir la maximización de la eficiencia en el uso de la materia, la energía, el espacio y el tiempo.

El indicador de utilización razonable de las sustancias químicas, se denomina economía atómica e indica el número de átomos puestos en la reacción que forman parte del producto final (Sheldon 2000). Este indicador es un criterio para el diseño de síntesis químicas y su objetivo es el de maximizar la incorporación de las materias primas en el producto final. Se han identificado diferentes criterios que conducen a la mejora en la economía atómica tales como evitar el uso de disolventes; evitar la producción de derivados intermedios con grupos de bloqueo, protectores o activadores, que después han de reconvertirse en los originales; utilizar catalizadores selectivos ya que conducen a una mejora notable en la eficiencia atómica respecto de los correspondientes reactivos estequiométricos (Choundary, 2000; Lancaster, 2002).

Asimismo, los procesos químicos deben ser diseñados de forma que el impacto ambiental y económico de sus requerimientos energéticos sea mínimo. Los procesos deben llevarse a cabo a temperatura y presión cercanas a las del medio ambiente. De nuevo en este caso, la tendencia se dirige hacia el uso de catalizadores de alta eficiencia en conversión y selectividad, que operen en disolventes inocuos, preferiblemente agua.

Conseguir que los procesos de producción se realicen siguiendo los principios de la ingeniería verde, es un propósito difícil de alcanzar hoy en día, por factores tecnológicos y económicos, pero se espera que los nuevos procesos y la extinción del tiempo de vida útil de los actuales, permitan acercarse a ellos a medio y largo plazo.

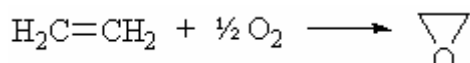
En resumen, la química verde plantea el reto de la planificación de las reacciones y formulaciones como sistemas completos, antes de llevarlos a la planta de producción. Significa ir más allá de la reacción de interés y de la optimación de su proceso, hasta considerar condiciones que atañen a la reducción de los accidentes personales o ambientales en tiempo real (FDA 2003).

## 2.1. Epoxidación de olefinas

La epoxidación de olefinas es una adición de oxígeno, de manera que, como cualquier otro tipo oxidación parcial de compuestos orgánicos, se puede realizar por vía homolítica o heterolítica (Sheldon, 1981). Las oxidaciones homolíticas se inician y controlan por moléculas o iones que transfieren un electrón y se quedan con otro. Son reacciones que transcurren mediante radicales libres, cuyo intermedio reactivo es el oxígeno cargado ( $O\cdot$ ); conducen a reacciones en cadena que transcurren a alta o muy alta velocidad de forma espontánea y por tanto resultan difíciles de controlar. Los procesos homolíticos tienen su interés en el procesamiento de residuos ambientales para su oxidación total a  $CO_2$ . En las oxidaciones heterolíticas, un compuesto oxigenado transfiere dos electrones e incorpora un átomo de oxígeno al sustrato. La oxidación transcurre por la vía de intermedios complejos bien definidos (inorgánicos, orgánicos o híbridos) y se caracterizan por altas conversiones y selectividades, a velocidades moderadas. Los procesos heterolíticos son de mayor interés en la química de síntesis que busca oxidaciones parciales controladas, como es el caso que nos ocupa.

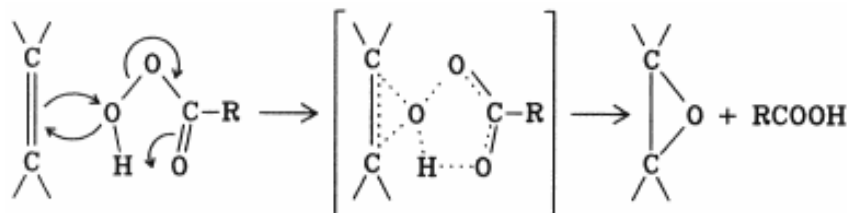
La síntesis de epóxidos se consigue por vez primera a mediados del siglo XIX, cuando se describe la preparación del óxido de etileno por eliminación de gas clorhídrico de la etilenclorhidrina producida a partir de petróleo. En la actualidad, el etileno y el propileno tienen importancia debido a que de ellos se derivan el etilenglicol y el propilenglicol, materias primas para la producción de poliésteres para plásticos y telas, así como de polientilenglicoles y en polipropilenglicoles.

La utilidad práctica de los epóxidos se hace realidad en 1931, cuando se consigue la síntesis de los óxidos de etileno y propileno con oxígeno, utilizando plata soportada sobre alúmina como catalizador. Esta adsorbe átomos de oxígeno procedentes del aire, o dióxido de oxígeno, y los entrega al doble enlace, para conducir al producto de interés:



Este proceso solo es posible en fase gas, esto es, para sustancias de bajo peso molecular. Para reacciones en fase líquida, con sustratos de mayor peso molecular, el dióxido de oxígeno  $O_2$ , no es un buen oxidante ya que las conversiones y las selectividades son muy bajas (March, 2001).

En la química fina aplicada a las reacciones de epoxidación en fase líquida, la primera, por más conocida y estudiada, es la epoxidación estequiométrica con perácidos orgánicos, propuesta y desarrollada entre los años 1930 y 1950.

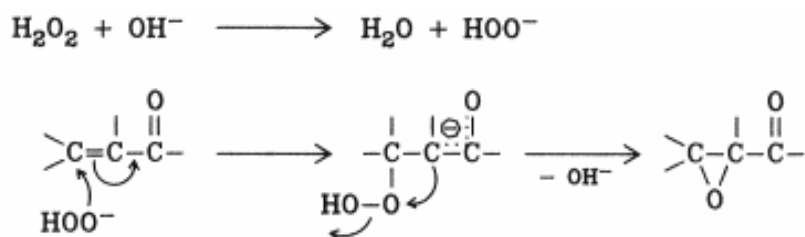


La reacción transcurre a velocidades moderadas en condiciones suaves, con temperaturas por debajo del punto de ebullición del disolvente y a presión normal. El mecanismo definido para la reacción, que pasa por un intermedio complejo, formado por puentes de hidrógeno entre el oxígeno del grupo hidroxilo y el doble enlace, conduce a elevadas conversión y selectividad. La reacción tiene lugar en presencia de disolventes tanto polares como no polares, debido a que no pasa por intermedios de reacción de tipo iónico, aunque los disolventes de carácter hidrófilo retardan la reacción debido a los puentes de hidrógeno que estabilizan el ácido percarboxílico (Sienes, 2002). El perácido intermedio puede generarse in-situ por reacción de un ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno. En este caso, el ácido adquiere carácter catalítico: se requiere menos del 25% del ácido que se precisa según la estequiometría (Klenk, 2002).

La presencia de sustituyentes carbonados en el sustrato a epoxidar, mejora la velocidad de reacción de sustratos similares, de manera que los alquenos tetra sustituidos son los más reactivos. Por el contrario, la presencia de grupos aceptores reduce la velocidad de la reacción. Los alquenos conjugados se oxidan con mayor lentitud que los que no lo son. La reacción tiende a ser estereo específica, es decir, a sustratos cis, productos cis, excepto en los casos de grupos alílicos (un doble enlace en posición 2,3 respecto a un alcohol primario), cuyos productos son mezclas racémicas. La presencia de grupos carbonílicos puede limitar la velocidad de la reacción o dar lugar a reacciones de adición del un oxígeno, para formar un éster según Baeyer-Villiger. La presencia de algunos grupos funcionales de tipo amino conduce a reacciones paralelas hacia productos no deseados (March, 2002). En cuanto a los productos, la selección del ácido percarboxílico a utilizar, es determinante para limitar la reacción de ataque al grupo epóxido por parte del ácido derivado, que siempre lleva a la formación de monoésteres o dioles vecinales, reduciendo la selectividad final. En ocasiones, se utilizan disolventes débilmente alcalinos para reducir el avance de estas reacciones paralelas (Sienes, 2002).

En 1980 se descubre la epoxidación asimétrica, que utiliza como sustratos alcoholes alílicos, como oxidante tert-butil hidroperóxido y como catalizador el tetraisopropóxido de titanio, y conduce a la producción de L-DOPA, un precursor de penicilinas de gran importancia médica (Sharpless, 1995). Desde entonces, los esfuerzos se centran en el estudio síntesis para productos con las mismas u otras posibilidades industriales. Las reacciones catalíticas de epoxidación con hidroperóxidos son importantes por sus productos asimétricos. El método, sólo es útil con los alcoholes alílicos y requiere de un aditivo que determine la simetría a obtener y que suele ser el ácido tartárico. La selectividad óptica que suele obtenerse es igual o mayor al 90%.

En la epoxidación de olefinas que a la vez contienen grupos carbonílicos ( $\alpha,\beta$  cetónicos, aldehídos, ácidos carboxílicos y ésteres insaturados) se ha observado que esos grupos inhiben la epoxidación de la molécula. La presencia de una base en la mezcla de reacción, rompe la conjugación ceto-enol cuando existe y, en todos los casos, localiza el doble enlace de manera que permite su epoxidación. Así, la epoxidación puede realizarse con peróxido de hidrógeno en medio alcalino (House, 1958):

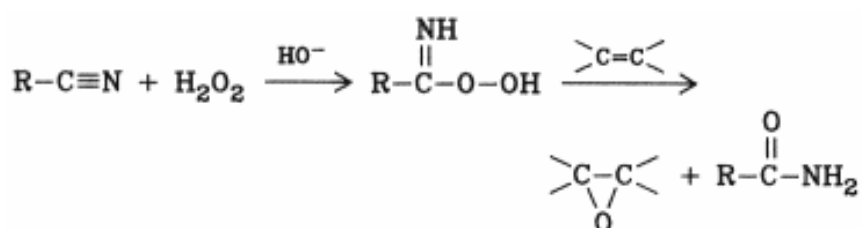


De acuerdo al mecanismo aceptado, la reacción transcurre mediante el ión perhidroxilo  $\text{HO}_2^-$  como intermedio, que es estabilizado por los puentes de hidrógeno y permite la transferencia heterolítica del oxígeno. El medio alcalino se puede conseguir con bases inorgánicas, orgánicas y/o sólidas, del tipo hidrotalcitas o zeolitas básicas. A temperatura normal,  $25^\circ\text{C}$ , la reacción transcurre con lentitud, de manera que requiere tiempos superiores a 20h. La conversión es media pero la selectividad es alta. (Sheldon, 1973; Kaneda, 2000). Debido a que los intermedios de reacción son de tipo iónico, la reacción requiere de disolventes polares y, debido a la estabilización del peróxido por puentes de hidrógeno, la velocidad de reacción se ve favorecida por los disolventes con menor densidad de esos puentes. Por tanto, es aconsejable reducir la cantidad de agua y alcoholes de bajo peso molecular presentes en la mezcla de reacción. La respuesta de los sustratos, es similar a la de las reacciones con ácidos percarboxílicos, pero en este caso la reacción tiende a ser estereoselectiva, es decir, que conduce a la formación preferente de un único isómero (Sienes, 2002). Estas reacciones requieren un exceso del peróxido de hidrógeno para impulsar la reacción hacia los productos. Además, una parte del peróxido se pierde por descomposición no productiva hacia di oxígeno:



lo que impide conseguir una alta eficiencia atómica en la mayoría de las reacciones de epoxidación con este oxidante.

A veces, la activación del peróxido requiere de compuestos con un grupo nitrilo para formar un intermedio de mayor energía de activación:

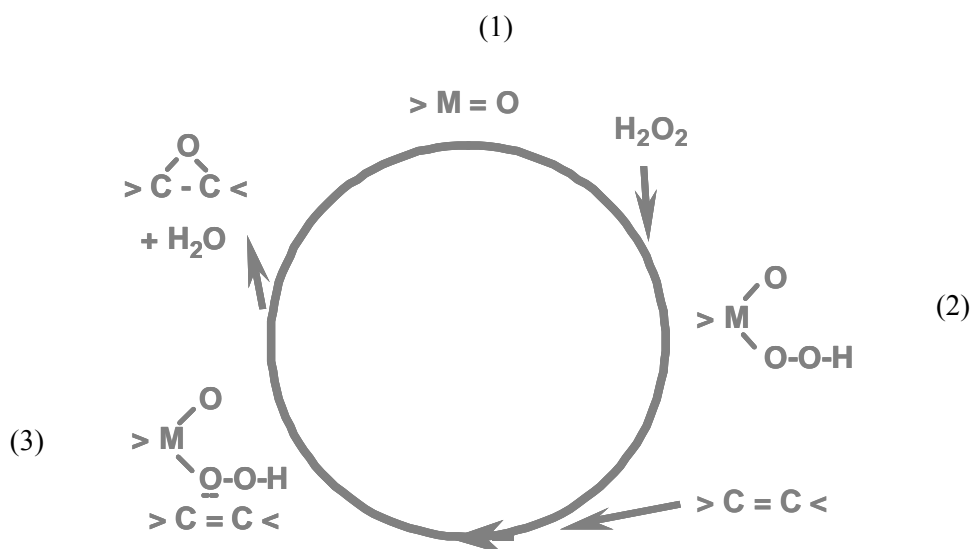


Así, para disolventes polares, durante la reacción en medio alcalino, el peróxido de hidrógeno conduce a un intermedio peroxo iónico libre que a continuación reacciona con el grupo nitrilo. Se produce entonces un intermedio peroxicarboxiimídico, capaz de realizar la transferencia heterolítica del oxígeno a las olefinas. Finalmente, la utilización de benzonitrilo o dicianobencenos, estabiliza los productos de reacción, evitando que las reacciones continúen hacia los glicoles o los ésteres hidroxilados. La presencia del grupo nitrilo, por su propio carácter básico débil en presencia de agua, permite un lento avance de la reacción, pero para conseguir mejores velocidades, es indispensable un medio alcalino fuerte que puede conseguirse con bases inorgánicas, orgánicas y/o sólidas.

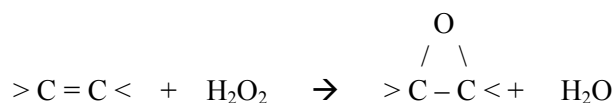
La mayor limitación de estas reacciones está en que requieren un gran exceso del peróxido de hidrógeno para impulsar la reacción hacia los productos. Sin embargo, la pérdida por descomposición no productiva es menor que en el caso de las reacciones en medio alcalino sin grupos nitrilos, debido a la rapidez de la reacción del ión peroxo libre con estos grupos. Una segunda limitación es que necesita la ausencia de grupos aceptores adyacentes al doble enlace. Además, los nitrilos con protones en posición 2, como el acetonitrilo, forman aductos estables con las bases que llevan a conversiones bajas o al bloqueo de la reacción.

Existen casos particulares de síntesis de epóxidos que de alguna forma se integran con los anteriores, puesto que en todos los casos las reacciones son viables por la participación del peróxido de hidrógeno en su disolución acuosa. Las variaciones tratan de oxidar sustratos no solubles en agua o en solventes polares. Como ejemplo pueden citarse el caso del deceno, cuya oxidación se consigue por transferencia de fases, utilizando sales de amonio cuaternario y fosfatos para mejorar la circulación del material entre una fase acuosa y otra orgánica (Noyori, 2003).

Por último, el peróxido de hidrógeno puede activarse por la presencia de metales  $d^0$ , transcurriendo la reacción de epoxidación mediante el siguiente esquema:



La especie oxidada (oxo) del metal (1) reacciona con el portador de oxígeno para formar un intermedio peroxo (2) capaz de inducir la adición de un oxígeno al doble enlace de la olefina (3), regresando entonces a su estado original (1) para recomenzar el ciclo. El efecto neto del ciclo catalítico es la producción de un epóxido y agua.

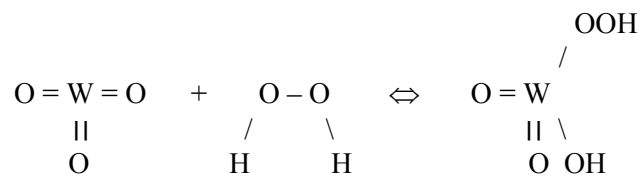


La especie oxo del un metal  $d^0$  es deficiente en cargas, y por tanto, es capaz de aceptar el oxígeno del peróxido de hidrógeno pero, una vez que lo hace, el complejo peroxo formado tiene un exceso de carga, y tiende a entregarla. Si en el medio de reacción existe una molécula que reciba el oxígeno, la especie metálica retornará a su estado oxo original, para reiniciar el ciclo catalítico. Conviene destacar que el complejo peroxo consigue la adición heterolítica de oxígeno sin que el metal cambie su estado de valencia, de manera que la reacción es una adición de oxígeno, con el mínimo de intermedios complejos y sin etapas redox, por tanto muy selectiva (Gates, 1992; Sheldon, 1994). Para este caso particular, el efecto catalítico de reducción de la energía de activación necesaria para la reacción, se consigue porque la especie peroxo catalítica puede aceptar electrones de menor energía que los que aceptaría el peróxido de hidrógeno.

Si la velocidad de transferencia del oxígeno hacia la especie catalítica es mayor que la velocidad de su entrega al sustrato, se acumula el intermedio catalítico oxidado, con lo que la concentración de la especie peroxo es máxima y constante mientras perdure el exceso de peróxido de hidrógeno. Esta condición se facilita en las reacciones en fase líquida, debido a que la recepción depende del movimiento de la pequeña molécula de peróxido de hidrógeno, mientras que la entrega depende del movimiento de un sustrato de volumen molecular mucho mayor.

Para establecer el ciclo de recepción y entrega de oxígeno, es necesario que las energías de activación para la formación de la especie peroxo y para la deoxigenación inversa hasta la especie oxo, sean similares. Asimismo, el ciclo será de mayor eficiencia si las velocidades de ambas reacciones son altas. Por ello, aunque la epoxidación de olefinas podría efectuarse con al menos 24 metales capaces de formar la estructura peroxo, la mayoría de ellos no son eficaces como catalizadores debido a que su par oxo-peroxo es de baja velocidad (Sharpless, 1995; Jorgensen K, 1989). Los metales con actividad catalítica de interés pueden clasificarse por la velocidad de la oxidación en orden decreciente:  $V > Mo > W > Ti > Re$  (Baiker, 2000; Corma, 2002), alguno de los cuales ha pasado ya a su utilización industrial (Fierro, 2001), como es el caso de la hidroxilación y la amonización con TS1 (Enichem, 2008)

A modo de ejemplo el equilibrio oxo-peroxo, del wolframio puede esquematizarse como:



Debido a que el estado estacionario oxo-peroxo sólo implica dos valencias, las cuatro valencias restantes permiten variaciones en sus ligandos, mediante las cuales, es posible modificar la molécula catalítica original para conseguir cambios en la conversión y/o la selectividad o para mantener la velocidad de reacción con un sustrato de menor reactividad. Asimismo, mediante las variaciones en esos ligandos, es posible conseguir una molécula catalítica de mejor solubilidad en un disolvente particular, para

reacciones en fase homogénea, o anclar la especie catalítica a un soporte para reacciones en fase heterogénea.

La actividad de los cinco catalizadores  $d^0$  en reacciones con peróxido de hidrógeno es alta, hecho que conduce a utilizar una baja relación catalizador: sustrato, para evitar reacciones difíciles de controlar por demasiado rápidas. Aunque los disolventes próticos retardan la reacción por la formación de puentes de hidrógeno que estabilizan la especie catalítica, en algunos casos puede hacer falta reducir la temperatura para mantener la reacción bajo control (Jorgensen, 1989). Para las reacciones en fase homogénea, se requieren disolventes polares para la disolución de los complejos metálicos, condición no indispensable para las reacciones heterogéneas.

Frente a los diferentes sustratos, las reacciones catalizadas por metales  $d^0$ , se comportan de forma muy similar a las que utilizan ácidos como catalizadores que forman intermedios de perácidos orgánicos (descritas anteriormente): avanzan con mayor rapidez cuando las moléculas de sustrato contienen grupos donores, la presencia de grupos aceptores reduce la velocidad de la reacción, los alquenos conjugados oxidan con mayor lentitud, la reacción tiende a ser estereoespecífica, y algunos grupos funcionales como el amino, conducen a reacciones paralelas. Sin embargo, estas reacciones no conducen a la formación de ésteres según Baeyer-Villiger.

La selectividad de la reacción catalizada por los metales  $d^0$  es muy alta y si la elección del disolvente es adecuada, los productos no evolucionan hacia derivados porque el producto de la reacción del peróxido es agua y el medio de reacción es neutro, lo que reduce su reactividad. En cualquier caso, la conversión, la selectividad y la velocidad de la reacción, pueden alterarse por cambios en el entorno molecular del metal: de una sal a otra o a un complejo, por ejemplo.

En resumen, las reacciones de síntesis de epóxidos son oxidaciones suaves de alta selectividad y baja velocidad de reacción. Entre ellas destacan las catalizadas por metales  $d^0$ , porque el número de etapas e intermedios de reacción es mínimo.

## 2.2. Diseño del sistema de reacción

Un sistema de reacción es una mezcla compleja de sustancias que interaccionan para producir uno o varios productos. El control de esas interacciones físico-químicas y químicas en la mezcla, es la tarea fundamental para la síntesis de un determinado producto. En este trabajo, el sistema de reacción para la oxidación parcial de sustancias orgánicas está constituido por seis elementos fundamentales: el sustrato orgánico, compuesto que va a sufrir la oxidación; el oxidante, fuente de oxígeno; el disolvente, medio en el que transcurre la reacción; el catalizador, activador de la transferencia de oxígeno al sustrato para obtener el producto; un soporte para heterogeneizar el catalizador y el producto mismo, objetivo de la experimentación, con sus propias particularidades y reactividad.

A continuación, a partir de la información bibliográfica encontrada, se definen, bajo la perspectiva de la química verde, los componentes de un sistema de reacción para la epoxidación regioselectiva de olefinas, utilizando catalizadores d<sup>0</sup>.

### 2.2.1. Sustratos

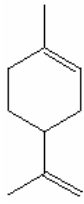
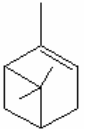
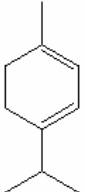
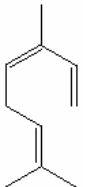
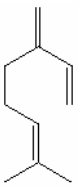
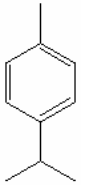
Los sustratos orgánicos para la epoxidación son los alquenos, hidrocarburos con un doble enlace carbono-carbono más fuerte que el enlace sencillo, pero más reactivo, porque los pares electrónicos compartidos conducen a una alta densidad electrónica local. A causa de ello, en las reacciones de epoxidación, los dobles enlaces son donores de electrones a los que se adiciona un átomo de oxígeno.

Cuando la molécula de alqueno tiene más de un doble enlace, se presenta la competencia por la adición del oxígeno que tiende a conducir a una mayor variedad de productos de reacción. Por naturaleza, el doble enlace con mayor densidad electrónica, es decir, el más sustituido o con sustituyentes cercanos de mayor carácter donador, reacciona mejor. Sin embargo, la selectividad a la epoxidación de un doble enlace particular puede modificarse por otras funciones presentes en el sustrato, como la función de alcohol alílico, que da origen a las reacciones de epoxidación hidroxiasistidas (Rigutto, 2000) o por la adición de moléculas capaces de alterar el entorno electrónico de un doble enlace particular.

Entre las diolefinas de interés para la síntesis regioselectiva, destaca la familia de los monoterpenos, moléculas de diez carbonos, con variedad de configuraciones. Los terpenos son productos industriales de la pirolisis del carbón, presentes en la trementina y/o derivados de su principal componente, el pineno (DRT, 2004). El carácter de derivados de plantas cultivadas, los incluye en la selección de los productos de la química sostenible derivados de recursos renovables, y por tanto, verdes por excelencia.

Los monoterpenos se han dividido en dos grandes grupos, los oxigenados y los que no lo son (Universidad de Bonn, 2004). De los monoterpenos no oxigenados existen tres grupos, que se presentan en la tabla 2.1, dónde se incluyen algunos de estos compuestos.

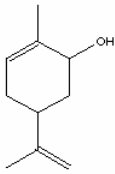
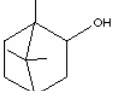
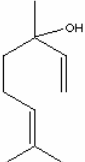
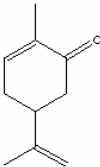
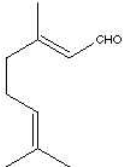
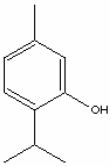
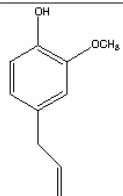
Tabla 2.1 Monoterpenos no oxigenados

Cíclicos			Alifáticos		Aromáticos
					
Limoneno	Pineno	Terpineno	Occimeno	Mirceno	Cimol

Hacia la derecha de la tabla aumenta la estabilidad de los compuestos, de forma que los dobles enlaces de los monoterpenos cíclicos alifáticos pueden ser oxidados con mayor facilidad por estar más sustituidos, mientras que los enlaces conjugados de las moléculas aromáticas, se oxidan con mayor dificultad. En el mismo sentido aumentan las necesidades de energía de activación para la epoxidación, que se consigue mediante un intermedio catalítico de mayor energía o por la aplicación de calor.

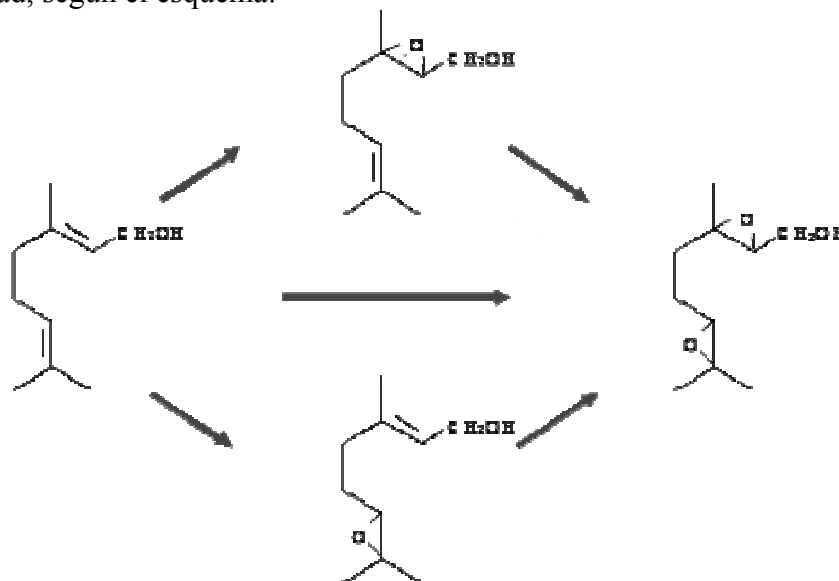
De igual manera, existen tres grupos de monoterpenos oxigenados: los alcoholes, las cetonas y los fenoles, cuyo análisis de estabilidad y facilidad de oxidación es similar al de los monoterpenos no oxidados, algunos de los cuales se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Monoterpenos oxigenados

Alcohólicos			Carbonílicos		Fenólicos	
						
Carbeol	Borneol	Linalool	Carbona	Citral	Timol	Eugenol

El geraniol, compuesto seleccionado como sustrato en el presente trabajo, es un terpeno alcohólico, componente natural en proporciones mínimas, de los aromas de las plantas. Nombrado según IUPAC como 3,7 dimetil trans 2,6 octadien 1 ol. Se obtiene a partir de pineno, es un líquido incoloro, con aroma muy similar al de los geranios. El geraniol tiene un peso molecular de 154, punto de ebullición a 101 kPa de 230 °C, densidad 0.8894 y absorbe en el UV a 190  $\text{cm}^{-1}$ . Su característica de alcohol insaturado lo clasifica como un intermedio de síntesis de gran importancia. Así, del geraniol se puede obtener, por redistribución molecular catalizado por cobre, el citronelal y por hidrogenación, directa el citronelol. En presencia de aceites minerales se cierra el ciclo, aunque para obtener el ciclogeraniol es necesario proteger el grupo hidroxilo (Merck, 1999). El geraniol es materia prima en la producción de citral y de varios ésteres, en un conjunto de terpenos que en la actualidad forma parte de las más importantes formulaciones de perfumes, en especial, las dirigidas al público masculino.

De acuerdo con la clasificación descrita, por su carácter de alcohol se oxidará con facilidad, según el esquema:



En la molécula de geraniol ambos dobles enlaces son similares, incluso en el grado de sustitución, y únicamente se diferencian, por la cercanía de la función alcohólica, a la olefina en posición 2,3. Puede suceder que este reaccione antes, debido al carácter hidroxiasistido de la epoxidación de este tipo de alcoholes alílicos, al establecerse puentes de hidrógeno entre alcohol y la especie que entregará el oxígeno. Sin embargo, la oxidación del otro doble enlace, en 6,7 tampoco resultará demasiado difícil por estar muy sustituido.

En 1973 aparece la primera referencia (Sheldon 1973) sobre la epoxidación de moléculas complejas en fase homogénea, entre ellas el geraniol, con el 2,3 epoxigeraniol como producto mayoritario, 93% en peso, y el 6-7 epoxigeraniol con un 2%. Se utilizó molibdeno como catalizador, acetonitrilo como disolvente y, en el mismo artículo, aparece un comentario sobre la reacción no catalítica con perácido como oxidante mayoritaria hacia el 6-7 epóxigeraniol. Posteriormente, aparecen varias referencias que utilizan los metales, W(VI), el Mo(VI), V(V) y Ti(V) con aductos más o menos voluminosos, como acetato, o tetrafenil porfirinato (TPP), con resultados variables en la relación de epóxidos, pero siempre exitosos en cuanto a la conversión.

En 1997 las epoxidaciones de geraniol ya parecen bien establecidas tanto en medios homogéneos (Parshall, 1999) como heterogéneos sobre TS1 (Clericci, 1998). La investigación continúa en el desarrollo de materiales zeolíticos micro y mesoporosos con los metales en su estructura, utilizando el geraniol como molécula prueba (Baker, 2000). Dos referencias mencionan 6-7 epóxido como producto mayoritario: una es la indicada anteriormente, con titanio y perácidos (Sharpless, 1979) y la otra, utiliza metiltioxorenio como catalizador, urea peróxido como oxidante y metanol como disolvente. Conviene destacar, sin embargo, que el renio conduce a una variedad de productos que no se ajusta al mecanismo de reacción esperado (Adam, 1999).

### 2.2.2. Oxidantes

El oxígeno molecular  $O_2$  posee una limitada reactividad, condición indispensable y suficiente para los procesos vitales. De hecho, esa propiedad, junto con su baja solubilidad en agua, hacen necesario que la naturaleza utilice intermedios para la solubilización, el transporte y la activación de las especies que han de participar en los procesos metabólicos. La hemoglobina y varias enzimas como la catalasa y la peroxidasa realizan la tarea (Sawyer, 1991). La química in vitro también ha requerido de vehículos para efectuar los procesos de oxidación; es así como hasta hace poco tiempo, eran agentes oxidantes usuales el cromo y el manganeso en procesos estequiométricos, es decir, no catalíticos, de alto riesgo para los usuarios y con subproductos de alta toxicidad ambiental.

Como se ha descrito anteriormente, los óxidos de etileno y propileno así como el acetaldehído, compuestos de bajo peso molecular, se producen en grandes cantidades por oxidación catalítica en fase gas, con oxígeno. En la síntesis de productos de alto consumo, la utilización de oxidantes diferentes al oxígeno puede resultar inviable por su elevado coste. Sin embargo, para productos de química fina, de bajos niveles de producción y alto valor añadido, la utilización de otros oxidantes es práctica frecuente. En la tabla 2.3 se presentan los oxidantes más utilizados, con sus respectivas eficiencias atómicas para la entrega de oxígeno y el correspondiente subproducto producido (Sanz, 2003; Corma, 2002).

Tabla 2.3 Propiedades de uso de los oxidantes

Oxidante	% oxígeno activo	Subproducto	Oxidante	% oxígeno activo	Subproducto
$H_2O_2$	47	$H_2O$	$(NH_2)_2 H_2O_2$	22	$H_2O$ , $NH_4OH$
$N_2O$	36.3	$N_2$	tBuO <sub>2</sub> H	17.8	T BuOH
$O_3$	33	$O_2$	NaBrO	13.4	NaBr
NaClO	21.6	NaCl	NaIO <sub>4</sub>	7	NaI
NaClO <sub>2</sub>	19.9	NaCl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO	7.3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I
KHSO <sub>5</sub>	10.5	KHSO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	25.4	NO <sub>x</sub>

En un análisis bajo la óptica de la química verde, los oxidantes de la izquierda de la tabla, son mejores opciones: producen subproductos que no contaminan, (de hecho cualquiera de ellos forma parte de los procesos naturales) y, su producción y transporte conllevan costes razonablemente bajos. Por el contrario, los oxidantes de la derecha además de ser caros, producen subproductos que han de ser tratados para reintroducirlos en el proceso. Así, el tBuOH, el bromo y el yodo son costosos, mientras que el ácido nítrico produce gases nitrosos tóxicos.

Los oxidantes cuyo subproducto es el agua o el cloruro de sodio, parecen los más aceptables. Desafortunadamente, en el transporte y almacenamiento, el hipoclorito y el clorito de sodio desprenden cloro ( $Cl_2$ ), gas altamente corrosivo incluso para los tejidos biológicos, lo que significa un riesgo que, aunque sea controlable, puede evitarse utilizando otras opciones. El ozono  $O_3$  tiene un coste alto y debe ser producido in situ,

debido a su corta vida útil antes de descomponerse a oxígeno O<sub>2</sub>. Como conclusión, con la excepción del oxígeno mismo, el oxidante más recomendable para procesos de química fina es el peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno se obtiene como un subproducto del ciclo redox de la antraquinona, en grandes plantas y con recuperación de los disolventes utilizados, en lo que se considera un proceso de alta eficiencia atómica y aceptable bajo los criterios de la química verde. Como oxidante tiene amplia aceptación, ya que puede activarse por diferentes métodos, que lo hace útil en una amplia gama de reacciones (Sanderson, 2000; Noyori, 2003).

El carácter hidrófilo del peróxido de hidrógeno facilita las reacciones en medios líquidos acuosos pero, para sustratos menos polares, hace necesaria la utilización de disolventes “puente” como metanol, butanol y acetonitrilo. Asimismo, debido a la formación de puentes de hidrógeno, el peróxido es más estable en medios acuosos lo que conlleva reacciones más lentas que en disolventes menos polares.

Finalmente, es común encontrar en la bibliografía, reacciones de epoxidación en las que se proponen relaciones de peróxido: sustrato de 5:1 e incluso mayores, a fin de conseguir mayores conversiones. En unos casos, se intenta desplazar el equilibrio hacia productos de oxidación y en otros, cubrir la inestabilidad de intermedios que facilitan la descomposición no productiva del peróxido de hidrógeno. La selección acertada del catalizador que ha de activar el peróxido, ayuda a evitar tales extremos. El exceso de peróxido de hidrógeno también se utiliza para compensar las pérdidas causadas por la presencia de impurezas o por el contacto con superficies rugosas (Arriaga, 2000).

### **2.2.3. Disolventes**

Los principios de la química verde demandan eliminar o reducir la utilización de disolventes. Sin embargo, para la mayoría de las reacciones conocidas en la actualidad, se requiere un disolvente que permita la coexistencia de reaccionantes con propiedades químicas muy diferentes entre sí, evitando reacciones paralelas sin interés (Sawyer, 1974). Debido a que el disolvente suele ser la molécula de mayor concentración en los sistemas de reacción, su interacción con reaccionantes, productos y cualquier otro componente de la disolución, siempre será cuantitativamente muy fuerte; en consecuencia, puede afectar la conversión y la selectividad de la reacción por lo que su selección presenta grandes dificultades. La tabla 2.4 agrupa algunos de los factores a considerar para la selección de un disolvente en casos relevantes de la electroquímica (Sawyer, 1974; Weinberg, 1975), que pueden utilizarse también en catálisis heterogénea, ya que en ambos casos existe la presencia de un sólido sobre el cual transcurre la reacción.

Entre los factores físicos, los mejores disolventes suelen ser moléculas de volumen molecular pequeño y por tanto, de bajo peso molecular (no superior a 100 Dalton). Se limita así el intervalo líquido del sistema a temperaturas comprendidas entre los puntos de fusión y de ebullición del disolvente. Asimismo, los disolventes, por su pequeño volumen, favorecen la difusividad de los reaccionantes y productos, facilitando su separación y/o su reciclaje.

Tabla 2.4 Factores a considerar para la selección de un disolvente

Físicos	Químicos
Intervalo líquido	Poder de solvatación
Volumen molar	Baja reactividad
Estructura	Concentración de puentes de hidrógeno
Calor específico	Concentración de grupos dadores de electrones
Estabilidad térmica	Estabilidad química
Polaridad	

La interacción del disolvente con el o los solutos, depende del potencial de unos y otros para la formación de puentes de hidrógeno y para ceder electrones. Se conforman así, racimos moleculares que conducen a la formación de una “estructura” de la disolución, en la que participan tanto puentes de hidrógeno como aductos con baja energía de formación, en equilibrio dinámico. Así, en la mezcla de reacción, el disolvente tiene características diferentes a los originales como sustancia química pura, comportándose como si tuviera mayor tamaño molecular (la formación de racimos moleculares en el caso del agua, que contribuye a extender su intervalo líquido, es un ejemplo). La estructura de la disolución influye en la velocidad de las reacciones químicas, especialmente en las heterogéneas, porque determina el movimiento de las moléculas hacia y/o desde el catalizador y exalta el efecto del volumen molecular de los sustratos y productos, en cuanto pueden condicionar conversión, selectividad y velocidad de la reacción. (Markus, 1998).

Aunque el poder de solvatación de un disolvente es una propiedad determinante para su participación en las reacciones y otros procesos químicos, la complejidad de las interacciones implícitas no ha permitido hasta ahora establecer modelos o indicadores de comportamiento más efectivos que los criterios de similares o diferentes. Para el caso que nos ocupa, el poder de solvatación del disolvente es de especial importancia pues debe ser capaz de acoplar las propiedades hidrófilas extremas del peróxido de hidrógeno con la apenas intermedias del geraniol. Pero además, debe facilitar el proceso catalítico sin provocar el lixiviado de las especies de metal.

De acuerdo con la bibliografía (Paquette, 2000), se puede descartar la utilización de disolventes que impiden la coexistencia del geraniol y el peróxido de hidrógeno en una única fase, como los hidrocarburos y los éteres. Asimismo, entre los disolventes que si conducen a una fase, la reacción de epoxidación no sucede cuando se utilizan la dimetilformamida, el tetrahidrofurano, el dioxano o el isopropil eter. La acetona permite la coexistencia del geraniol y el peróxido en una única fase, pero deriva hacia la formación de peróxidos explosivos. Los alcoholes iso y tert son oxidados por el peróxido de hidrógeno a los correspondientes hidroperoxo. Finalmente, la utilización de disolventes con grupos nitrilo (acetonitrilo o benzonitrilo) conduce a productos de catálisis básica, objetivo diferente al pretendido en este trabajo.

Por el criterio de similitudes, considerando las estructuras moleculares del peróxido de hidrógeno y del geraniol, las dos moléculas inclinan la balanza hacia la utilización de los alcoholes como disolventes, por la presencia común de grupos hidroxilo. Entre ellos, conviene destacar que los de bajo peso molecular, como el metanol y el etanol, disuelven las sales inorgánicas u orgánicas mediante equilibrios de especies solvatadas, que incluyen especies ácidas que transforman los epóxidos formados en glicoles o alcohol-alquil éteres. El poder de solvatación de estos alcoholes perjudica el estudio de las reacciones porque pueden disolver impurezas del entorno, causando variaciones no controladas en la selectividad de la reacción. Por último y para terminar el análisis, de los alcoholes solubles en agua quedaría el isopropanol; es un poco menos soluble pero, por esta misma razón, presenta la ventaja de permitir la separación de fases orgánicas e inorgánicas por adición de sales, facilitando la separación de los productos de reacción (Glamkowsky, 1970).

Por último, mencionar que la extracción del peróxido de hidrógeno con acetato de etilo a partir de su disolución acuosa (Sheldon, 2001), abre la posibilidad de utilizar este compuesto como disolvente para epoxidaciones en fase no acuosa.

#### **2.2.4. Catalizadores**

Se han identificado 24 metales capaces de formar los intermedios de tipo peroxo aptos para la adición de oxígeno al doble enlace de una olefina y se han propuesto tres mecanismos de transferencia, de acuerdo con la estructura electrónica del metal y, por tanto, con su posición en la tabla periódica (Jorgensen, 1989):

1. Mediante radicales peroxo, producidos a partir de peróxido de hidrógeno o peróxidos orgánicos por interacción con los metales. Son reacciones homolíticas, basadas en especies del tipo HOO-, que inician reacciones radicalarias en cadena, con buena conversión y baja selectividad. Los metales que alternan estados redox de átomos con intercambio de un electrón forman radicales peroxo, tales como cobalto (II-III), manganeso (III-IV), cerio (III-IV), hierro (II-III) y cobre (I-II). Las reacciones de estos metales son similares a la conocida reacción de Fenton, de utilidad para la oxidación controlada pero total de compuestos orgánicos.

2. Por metalaciclos, en este caso el intermedio se forma entre un complejo metálico oxidado y el alqueno, que puede llegar incluso a la formación de un intermedio cíclico del que forma parte el metal (metalaciclo). El metal de transición capaz de formar esos complejos ha de tener electrones en sus orbitales d que le permitan estar en diferentes estados de oxidación para el mismo tipo de complejos oxidados, es decir, los complejos oxo catalizan la reacción de epoxidación si el metal participa de, o entra en, un ciclo redox. Las vías oxometal conllevan intercambios redox moleculares, de dos electrones, por tanto son reacciones heterolíticas, cuya selectividad suele ser mayor. Sin embargo, un subproducto inevitable del ciclo redox son los radicales libres, que conducen a pérdida de selectividad. Estas reacciones son típicas de los metales de los grupos tales como el rutenio y el osmio (Sheldon, 2001).

3. Mediante complejos metal de transición-peróxido, para cuya formación se requiere que el metal adquiriera el carácter de aceptor de electrones. Este carácter es propio de los metales que pierden todos los electrones de su nivel energético más externo, cuando se encuentran en su máximo estado de oxidación, esto es, metales  $d^0$ . Estos metales son los únicos capaces de formar estructuras peroxo que adicionan el oxígeno al alqueno sin etapas redox intermedias. Los metales que formarán compuestos peroxo, de altas actividad y selectividad pueden ser: los del período IV: titanio, zirconio y hafnio; los del período V: vanadio, niobio y talio; los del período VI cromo, molibdeno y wolframio y los del período VII: manganeso, tecnecio y renio. De entre ellos, algunos no son aceptables por su carácter contaminante como el cromo, que puede llegar al estado de Cr VI o por tratarse de tóxicos fuertes, como es el caso del talio. Algunos otros no tienen muchas posibilidades de resultar rentables, como en el caso del tecnecio, el niobio o el hafnio.

Entre esos metales de transición con orbitales  $d^0$  vacíos, son mejores catalizadores los de mayor carácter aceptor, es decir, los que se encuentran más a la izquierda y más abajo en la tabla periódica: titanio y wolframio. Pero mediante experimentos se ha establecido que los mejores metales para la epoxidación son, en orden de actividad decreciente: vanadio, molibdeno, wolframio y titanio (Corma, 2002).

Para el análisis de estos catalizadores de epoxidación por adición de oxígeno conviene recordar que funcionan mediante complejos inestables, que permiten un rápido equilibrio oxo-peroxo. Así, por ejemplo, el titanio forma con el peróxido de hidrógeno en fase acuosa un complejo amarillo, utilizado para análisis cuantitativo por espectrofotometría, es decir muy estable. No se forma, en cambio, un complejo tan estable con los peróxidos orgánicos. Por tanto, los sistemas catalíticos de titanio y peróxido de hidrógeno, tanto en homogéneo como en heterogéneo, presentan bajas o muy bajas velocidades de reacción (Sheldon, 1981).

El carácter hidrófobo de la superficie de un catalizador heterogéneo de titanio, como de la TS1, logra inestabilizar el complejo peroxo y, por tanto, conduce a reacciones de oxidación con peróxido de hidrógeno acuoso con mejores velocidades y altas selectividades, aunque limitada a las moléculas que caben en la estructura porosa del catalizador (Sheldon, 1998).

Las sales y complejos de vanadio (V) forman con el peróxido de hidrógeno las estructuras peroxo de interés, pero son más selectivas las reacciones con hidroperóxidos orgánicos, ya que la velocidad de descomposición no productiva del complejo peróxido acuoso, es mayor que la de la reacción con los sustratos (Sanderson, 2000).

Al contacto con el peróxido de hidrógeno, las sales y complejos de molibdeno y wolframio forman estructuras peroxo inestables que entregan un oxígeno para regresar al estado oxo, por lo que tienden a ser buenos catalizadores; son catalizadores eficientes en medio acuoso y aún permiten establecer sistemas de dos fases (Sanderson, 2000; Noyori, 1996). Los complejos oligoméricos fosfotúngsticos y fosfomolibdicos (“de Keggin”, de “Wells-Dawson” y “sándwich”) son catalizadores activos, porque se disocian a especies más simples antes de iniciar su actividad catalítica (Bregault, 1991). Sin embargo no ocurre así en el complejo silicowolframato no se disocia, hacia la especie menos compleja, y no es un catalizador de las reacciones de epoxidación.

### 2.2.5. Soportes

La selección del soporte es un aspecto crucial para obtener un buen sistema catalítico heterogéneo. En general, se acepta que las interacciones del soporte con la especie activa, los reaccionantes, los productos y los disolventes no siempre son predecibles, ya que la comprensión sobre cómo resultan afectadas las propiedades electrónicas de las especies activas por su interacción con el soporte es pobre (Karel, 2002). En cualquier caso es claro que en sistemas heterogéneos la superficie ejerce su influencia en el transporte del sustrato hacia el centro activo, y por tanto en la conversión y la selectividad de la reacción. (Sawyer, 1974). En la tabla 2.5 se presentan algunos de los factores a considerar para selección de un soporte:

Tabla 2.5 Factores a considerar para la selección de un soporte

Físicos	Químicos
Área superficial	Ausencia de actividad catalítica propia
Porosidad	Interacciones con el catalizador
Conductividad térmica	Interacciones con venenos
Resistencia mecánica	Síntesis o preparación
Tamaño de partícula	Efectos geométricos
Potencial de sinterización	Estabilidad química
Estabilidad térmica	

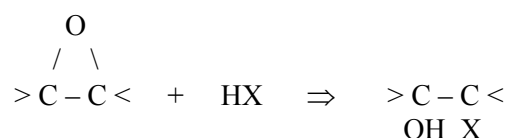
Bajo la consideración de que la catálisis heterogénea está dominada por los sistemas sólido-gas, los materiales más utilizados como soporte son el carbón activado, la sílice amorfa, la alúmina y los aluminosilicatos amorfos o cristalinos, motivo por el cual las propiedades físico-químicas de estos materiales son suficientemente conocidas (Grace, 2004). También se utilizan, entre otros, el óxido de titanio, el carbonato de calcio y el sulfato de bario, arcillas, resinas y la celulosa. En la catálisis sólido-gas el centro activo suele estar unido al soporte, por enlaces de baja energía, por tanto se buscan soportes de alta área superficial pero inertes, en cuanto no facilitan formación de enlaces fuertes en su superficie. Por contraste, en la catálisis sólido-líquido el enlace con el soporte debe ser fuerte, mediante enlaces de tipo covalente o coordinado, para que el efecto de solvatación propio del medio de reacción, no lo rompa. Por tanto, si se pretende utilizar los mismos soportes, requieren algún pre tratamiento que active la superficie y permita el enlace soporte-centro activo.

En este sentido los soportes silíceos presentan un doble interés, por un lado, utilizando el método sol-gel, pueden prepararse materiales que incorporen el metal en la red y a partir de ellos, sintetizar zeotipos con metal en estructura (Uguina, 1994) y de otro, la reactividad de sus silanoles superficiales con el alcóxido de un metal permite el anclaje de dicho metal (Bradley, 1989).

### 2.2.6. Productos

La epoxidación supone la formación de un anillo entre los dos átomos de carbono del doble enlace adicionado y el oxígeno. Como consecuencia, el oxígeno se queda con una ligera carga negativa, que le define como un donador de electrones, mientras que en la molécula entera se genera una fuerte tensión por la necesidad de acomodar el oxígeno y su carga. Ambos fenómenos, el carácter donador y la tensión geométrica, hacen de los epóxidos moléculas de alta reactividad, y verdaderos comodines para la síntesis orgánica, por su facilidad para reaccionar con una amplia gama de grupos funcionales en otras moléculas: aceptores, donores, ácidos, bases, agentes reductores u oxidantes, por tanto, la característica más reconocida de los epóxidos es su versatilidad como intermedios. (Han, 1992)

Así, el anillo del epóxido se rompe frente a los donores de electrones, especies químicas que contienen oxígeno como el agua, los alcoholes, los fenoles y los ácidos de diversa índole, así como frente a moléculas en las que el oxígeno se sustituye por nitrógeno o azufre (Bertolini, 2002).



Estas reacciones de adición se aceleran en medios ácidos por la formación de un intermedio protonado ( $\text{H}^+$ ) que conduce al alcohol, con la adición del anión en el carbono vecino. En medio básico las adiciones tienen lugar a través de un intermedio pentacoordinado y, debido a que el complejo requiere mayor espacio, resulta más fácil la adición en el carbono menos sustituido.

La reactividad con especies donoras (heteroátomos O, N y S) es tal, que si la molécula del epóxido contiene una función adicional con esas características, se abre el ciclo para formar otros ciclos que incluyan esas especies funcionales. Los epóxidos también reaccionan en presencia de aceptores de electrones hacia los compuestos carbonílicos isómeros ( $>\text{C}=\text{O}$ ). Siendo la alúmina un ejemplo de ellos, conviene a este trabajo evitar la presencia de este soporte entre sus experimentos. Asimismo, los epóxidos forman complejos estables con los acetilacetatos, hecho que determina el impedimento para utilizarlos como fuente metal catalítico para éste estudio.

Puede apreciarse que para la síntesis de los epóxidos, su versatilidad como intermedios de síntesis es una desventaja que exige mayor atención en el diseño de sistemas de reacción, a fin de reducir los efectos secundarios que afectan tanto a la actividad como a la selectividad.

Por último, aunque los productos de epoxidación del geraniol aún no son comerciales, puede preverse que los monoepóxidos y sus ésteres puedan ser utilizados para la preparación de aromas, y los diepóxidos en la producción de resinas. Además, los diepóxidos permitirían llegar hasta el pentahidroxidecano, con propiedades similares a las de la diglicerina o el sorbitol, productos de gran éxito comercial para uso directo en dentífricos, e indirecto, en tensioactivos o en ceras para la protección de alimentos.

## 2.3. Heterogeneización de catalizadores homogéneos

Los sistemas de reacción en la catálisis homogénea en fase líquida son simples y directos, con pocos componentes e interacciones moleculares limitadas; con ayuda de las espectrofotometrías son fáciles de estudiar y las temperaturas bajas asociadas a los disolventes líquidos utilizados facilitan su control. Su gran desventaja es la dificultad y el coste de la separación del catalizador respecto de los productos lo que limita la eficiencia de la reacción e impide el reciclado del catalizador. (Parshall, 1992).

Los catalizadores heterogéneos derivan de su insolubilidad su mayor ventaja: la facilidad de su separación respecto de los productos de reacción. Sin embargo presentan dos importantes limitaciones: la dificultad para conocer los mecanismos de las reacciones, que impide un diseño razonado de nuevos catalizadores, y la estabilidad de los centros activos en los soportes que los portan. Asimismo, los efectos de capilaridad y reducción de movilidad molecular en la superficie del catalizador, reducen la velocidad de la reacción frente a las llevadas a cabo en fase homogénea.

Puesto que los catalizadores heterogéneos para reacciones sólido-líquido suelen ser especies metálicas u organo metálicas estables, unidas a soportes sólidos por enlaces químicos, su entorno molecular impide la variación en los ligandos que rodean la especie activa, a fin de mejorar la conversión o la selectividad de la reacción. Sin embargo, esa reducida reactividad es una ventaja cuando amplía el intervalo de polaridad de los posibles disolventes, permitiendo sistemas de reacción acuosos o no acuosos y la adición de otras sustancias que pueden guiar la reacción hacia mejores conversiones y selectividades. Las variaciones en los ligandos que rodean la fase activa y las variaciones en las especies que rodean los reactivos y productos son las dos ramas que definen la utilización de modificadores de reacción (Baker, 2003).

### 2.3.1. Incorporación de especies catalíticas a soportes

La heterogeneización de los catalizadores homogéneos utilizados en fase líquida es, en la actualidad, un objetivo tecnológico de la química a nivel mundial. La figura 2.1 presenta una reciente clasificación de las diferentes formas en que pueden incorporarse especies químicas a materiales sólidos en función de las propiedades del enlace que une el soporte con la especie activa (Sheldon, 1997).

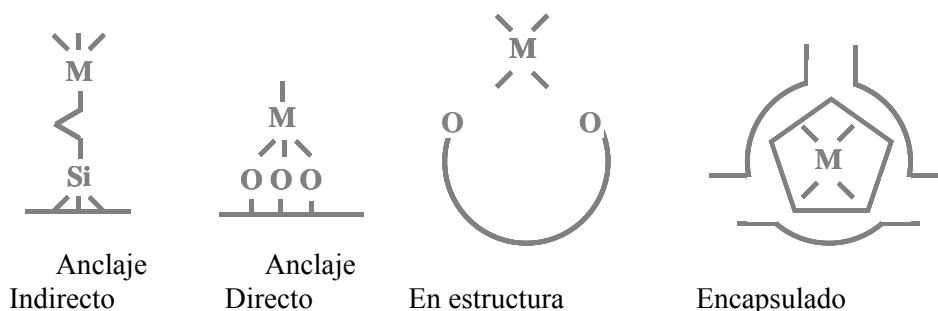


Figura 2.1 Formas de incorporación de metales a los soportes: heterogeneización

En el anclaje indirecto, el metal se une al sólido por medio de una molécula de ensamble, que se liga por un extremo al sólido y por el otro a la especie activa mediante enlaces covalentes. Como molécula de ensamble se suelen utilizar cadenas carbonadas con heteroátomos, lo que conduce a que las propiedades del catalizador heterogéneo respondan a las de la cadena carbonada, e incluso a que mediante cambios en esa cadena se puedan ajustar la actividad y la selectividad. En el anclaje indirecto, el efecto del soporte en la conversión y en la selectividad es mínimo y la presencia de una cadena carbonada desaconseja la calcinación del catalizador.

En la heterogeneización por anclaje directo, se hace reaccionar la molécula fuente de la especie activa con la superficie de un sólido preparado previamente, de forma tal que el centro activo se fija sobre la superficie por enlaces valencia y/o covalentes, todos ellos accesibles. En este caso el efecto del soporte en la conversión y la selectividad de las reacciones puede ser importante y los catalizadores pueden calcinarse (Shriver, 1996).

En la heterogeneización en estructura, la especie catalítica forma parte de la mezcla de síntesis del sólido a fin de conseguir su incorporación a la estructura de dicho sólido por sustitución isomórfica de alguno de sus componentes. Por ello, la coordinación y los enlaces de valencia del metal deben asemejarse a los del soporte. Es por esa propiedad que, por ejemplo, los zeotipos que incorporan metales de transición a su estructura, como la titanio silicalita TS1, muestran gran estabilidad en condiciones de trabajo muy diversas. La heterogeneización en estructura conduce a sólidos con la especie activa dispersa en todo el seno del sólido, de manera que pueden existir especies activas no accesibles para la función catalítica. La incorporación de metales en estructura conduce a materiales que pueden ser calcinados.

En la práctica, el encapsulado queda restringido únicamente para materiales de estructura cristalina microporosa con grandes cavidades, el centro activo no está ligado al sólido, sólo permanece allí porque el complejo que lo porta le impide salir de dicha estructura. El difícil acceso de los reactivos al poro reduce la eficiencia en la preparación del catalizador y también las velocidades de las reacciones catalizadas. Como limitante adicional, las estructuras orgánicas de los complejos impiden la calcinación de los catalizadores.

No se han tenido en cuenta los catalizadores de metal disperso sobre soporte porque sólo son útiles para reacciones en sistemas sólido-gas. Tampoco los preparados por intercambio iónico porque en ellos los efectos de solvatación son muy elevados y el lixiviado siempre es alto. Así pues, las mejores posibilidades de heterogeneización las brindan el anclaje directo y la incorporación del metal en red, y la mayor limitación es encontrar una especie metálica adecuada para que se incorpore de manera estable a la vez que cumple la función catalítica requerida. La estabilidad será mayor en los casos de incorporación a la estructura, pero siempre dependerá de la composición y propiedades de la mezcla líquida de reacción.

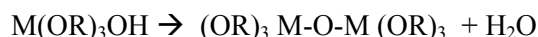
### 2.3.2. El método sol-gel para la preparación de materiales catalíticos

El método sol-gel permite la preparación de sólidos amorfos a partir de precursores moleculares que, tras pasar por los estados sol y gel, conduce a tales materiales en condiciones suaves con excelentes resultados en la reproducibilidad y pureza de los productos obtenidos. En el proceso sol-gel se genera una malla de óxidos por la polimerización controlada de precursores solubles a temperatura ambiente.

Para la preparación de materiales silíceos por el método sol-gel la fuente de silicio más utilizada es el tetraetil ortosilicato, un alcóxido del tipo  $M(OR)_n$ , siendo M el Si y R un grupo alquilo de entre uno y cuatro carbonos. El alcóxido o una mezcla de alcóxidos se somete a hidrólisis ácida o básica, en contacto con un disolvente apropiado, agua en la mayoría de las ocasiones, alcoholes en otras (Celzard, 2002):



hasta obtener las especies solubles, que se mantienen así gracias a un alto número de grupos hidroxilo (estado sol). La neutralización conduce a la polimerización por deshidratación o desalcoholización, según sea el disolvente utilizado:



y la polimerización entrecruzada continúa hasta formar las macromoléculas de un gel.

Mientras el secado del gel a temperatura próxima a los 100°C, conduce a la obtención de xerogeles, el secado por pulverización a menor temperatura conduce a aerogeles, de menor densidad y mayor área superficial. Tanto xerogeles como aerogeles son sólidos amorfos, de alta área superficial, del orden de los cientos de metros cuadrados por gramo, estables a temperatura y humedad ambiente. La pureza y estabilidad mecánica de estos materiales mejora mucho después de calcinarlos a temperaturas superiores a 500°C.

El método sol-gel ha ganado importancia en la preparación de materiales catalíticos porque permite la preparación de óxidos mixtos por su combinación con alcóxidos o acetilacetonatos, siempre que estos no se hidrolicen hacia especies que impidan su polimerización y de materiales híbridos, que incorporan especies orgánicas. La preparación de xerogeles de silicio y de materiales de óxidos compuestos, por el método sol-gel, ha abierto el camino para la preparación de materiales microporosos (zeolitas) y mesoporosos cristalinos, por medio de procesos dirigidos por promotores de cristalización (Uguina, 1994).

La principal ventaja del proceso sol-gel es que permite el control de las condiciones de síntesis para catalizadores basados en óxidos de metales o semimetales, hasta conseguir materiales amorfos de alta pureza y homogeneidad, con composición y propiedades estructurales bien definidas, que potencian su actividad catalítica. Asimismo, a partir de los xerogeles preparados por éste método se pueden sintetizar otros materiales con estructura cristalina.

### 2.3.3. Desactivación de catalizadores heterogéneos en sistemas sólido-líquido

En las reacciones catalíticas heterogéneas, es en la interfase, dónde se producen las múltiples interacciones químicas: las relacionadas con la obtención de un producto en particular, las que conducen la degradación de reactivos o productos hacia derivados no deseados y las que desactivan el catalizador. En el sistema sólido-líquido, la mezcla siempre líquida en movimiento degrada las partículas y disuelve especies químicas, efecto conocido como lixiviado (Gates, 1974; Bockris, 1973)

La desactivación por sinterización térmica de catalizadores heterogéneos sólido-líquido no es un fenómeno demasiado importante, ya que las temperaturas de reacción son bajas, limitadas por los disolventes líquidos. Sin embargo, la fase líquida promueve tanto el colapso de las paredes de las estructuras porosas como el agrupamiento de la fase activa en partículas de mayor tamaño, en un efecto que resulta similar al de la sinterización.

También el ensuciamiento está muy limitado por las bajas temperaturas de trabajo que evitan la polimerización de reactivos o productos hacia coque u otras especies insolubles de alto peso molecular. En cuanto al reciclado del catalizador sucio, no parece posible la reactivación parcial del catalizador mediante extracción con disolventes, porque en la práctica la eficiencia de ese proceso es baja, debido a las limitaciones de entrada de disolvente a los poros. De esta manera, para una reactivación completa, será necesario acudir a la calcinación.

El envenenamiento del catalizador en estos sistemas se produce por quimisorción de impurezas o de productos no deseados, sobre los centros catalíticos activos. No puede ser causado por los propios reactivos o productos pues el ciclo catalítico quedaría inhabilitado al iniciarse la reacción. Así, las causas del envenenamiento son las impurezas en los componentes que forman la mezcla de reacción y como en el envenenamiento de catalizadores sólido-gas, es conveniente retirarlas antes de la reacción.

El lixiviado de la fase activa es la dificultad técnica de mayor importancia en los catalizadores heterogéneos sólido-líquido. Puede preverse que la disolución de la especie activa en la mezcla de reacción estará determinada por la relación entre la constante de solubilidad de la especie sólida y las constantes de estabilidad de las especies disueltas (Inczedy, 1976), pero no es usual disponer de tal información. Desafortunadamente tampoco existe un acuerdo o una metodología bien establecida para las verificaciones experimentales de la existencia o no de lixiviado, lo que conduce a equívocos en el planteamiento y análisis de los resultados obtenidos en cada caso y, al mismo tiempo, a la selección del método que se utilizará.

## 2.4. Objeto y alcance

El objeto de este trabajo es el estudio de la epoxidación regioselectiva de diolefinas con catalizadores heterogéneos de metales  $d^0$ . Para ello se ha llevado a cabo la selección, basada en la bibliografía, de los componentes del sistema de reacción, así: sustrato: geraniol; oxidante, peróxido de hidrógeno; disolvente “acuoso”, n-propanol; disolvente “no acuoso”, acetato de etilo; metales catalíticos,  $Ti^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$  y  $W^{6+}$  y como soportes, materiales silíceos. Los cambios en el carácter hidrófilo del soporte y en la densidad de puentes de hidrógeno en el disolvente, pueden afectar la regioselectividad.

Para realizar el estudio la experimentación se desarrolla en las siguientes etapas:

1. Determinación del diagrama de fases de las mezclas de reacción acuosa y no acuosa para definir su composición, y establecer las condiciones de operación de los ensayos catalíticos para la epoxidación de geraniol.

2. Estudio de la epoxidación de geraniol con peróxido de hidrógeno con catalizadores de metales  $d^0$  en fase homogénea a fin de determinar su cinética, mecanismos de reacción y energía de activación así como de identificar los productos de la reacción.

3. Estudio de la epoxidación de geraniol con peróxido de hidrógeno con catalizadores de titanio utilizados en este departamento que, en otros procesos de oxidación, presentaron elevadas actividad y selectividad: Xerogel de Ti y zeolitas  $Ti\beta$  y TS1.

4. Estudio de la heterogeneización de los metales  $d^0$  seleccionados en la red de xerogeles de silicio, por el método sol-gel, a fin de evaluar la estabilidad de los metales sobre su soporte y de las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos, en la epoxidación de geraniol con peróxido de hidrógeno, tanto en la mezcla acuosa como en la no acuosa.

5. Estudio de la heterogeneización de los metales  $d^0$ , por anclaje directo sobre soportes silíceos de diferente carácter hidrófobo: Xerogel, SBA15, SiBEA y Si MFI, a fin de evaluar la estabilidad de los metales sobre su soporte y las propiedades catalíticas de los materiales obtenidos, en la epoxidación de geraniol en las mezclas acuosa y no acuosa.



### **3. Métodos y procedimientos experimentales**

#### **3.1. Materiales**

##### **3.1.1. Líquidos**

1-Propanol. Pureza del 99,5 %. Suministrado por ALDRICH.  
2- Propanol anhidro PA, riqueza 99.9%, suministrado por FLUKA  
2- Propanol PA. Riqueza del 99,8%. Suministrado por PANREAC.  
Acetona. PA. Riqueza mínima del 99,5 %. Suministrado por PANREAC.  
Ácido Sulfúrico Riqueza mínima del 98%. Suministrado por FLUKA.  
Ácido clorhídrico PA. Riqueza mínima del 37%. Suministrado por PANREAC.  
Ácido fluorhídrico. Riqueza mínima del 40%. Suministrado por PANREAC.  
Agua purificada, min 18MΩ. Obtenida de un equipo milli Q.  
Cloruro de molibdenilo. Riqueza del 99%. Suministrado por ALDRICH.  
Cloruro de sodio. Pureza del 99.8% Suministrado por ALDRICH.g  
Cloruro de vanadilo. Riqueza del 99%. Suministrado por ALDRICH.  
Cloruro de wolframilo. Riqueza del 99%. Suministrado por ALDRICH.  
Etilo acetato seco PA Riqueza mínima del 99,5 %. Suministrado por PANREAC  
Geraniol RA Pureza del 96%. Suministrado por Fluka.  
Hidróxido de tetraetilamonio. Disolución acuosa al 35%. por Aldrich.  
Hidróxido de tetrapropilamonio disolución acuosa al 20%. ALDRICH.  
Hidróxido de tetrapropilamonio disolución acuosa al 40%. ALFA.  
Hidróxido sódico. Riqueza del 100%. Suministrado por ALDRICH.  
Linanol. Pureza del 97%. Suministrado por FLUKA.  
Metanol. PA, riqueza mínima del 99,8%. Suministrado por PANREAC.  
Peróxido de hidrógeno PA disolución acuosa al 50% ALDRICH.  
Peróxido de hidrógeno PA disolución acuosa al 33% por PANREAC.  
Tetraetilortosilicato. Riqueza del 98.0%. Suministrado por ALDRICH.  
Tetraetilortosilicato. Riqueza del 99.8%. Suministrado por ALFA.

##### **3.1.2. Sólidos**

Amonio titanil oxalato. Pureza del 96%. Suministrado por ALDRICH.  
Molibdato de amonio. Pureza del 98%. Suministrado por FLUKA.  
Molibdato amónico tetrahidratado. Riqueza del 98%. por PANREAC.  
Óxido de molibdeno tetracloruro. Pureza del 98 %. por ALDRICH.  
Óxido de wolframio tetracloruro. Riqueza mínima del 97%. por ALDRICH.

Permanganato potásico. Pureza del 98%. Suministrado por ALDRICH.  
Sulfato amónico. Pureza del 99%. Suministrado por MERCK.  
Sulfato de sodio anhidro. Riqueza mínima del 97%. por PANREAC.  
Sulfato sódico anhidro. Pureza del 99%. Suministrado por PROBUS.  
Tetrabutil titanato. Pureza del 98%. Suministrado por ALFA.  
Vanadato de amonio. Pureza del 99%. Suministrado por ALDRICH.  
Wolframato sódico dihidratado. Pureza del 98%. Suministrado por Fluka.

### 3.1.3. Gases

Aire sintético. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,5%. Suministrado por PRAXAIR.

Helio. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,9%. Suministrado por PRAXAIR.

Nitrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,9%. Suministrado por PRAXAIR.

Hidrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,9%. Suministrado por PRAXAIR.

## 3.2. Instalaciones experimentales

### 3.2.1. Equipo para la síntesis de zeolitas

Para la síntesis de zeolitas se utilizaron reactores de acero inoxidable, en cuyo interior se introduce un recipiente de teflón, tal como se ilustra en la figura 3.1.

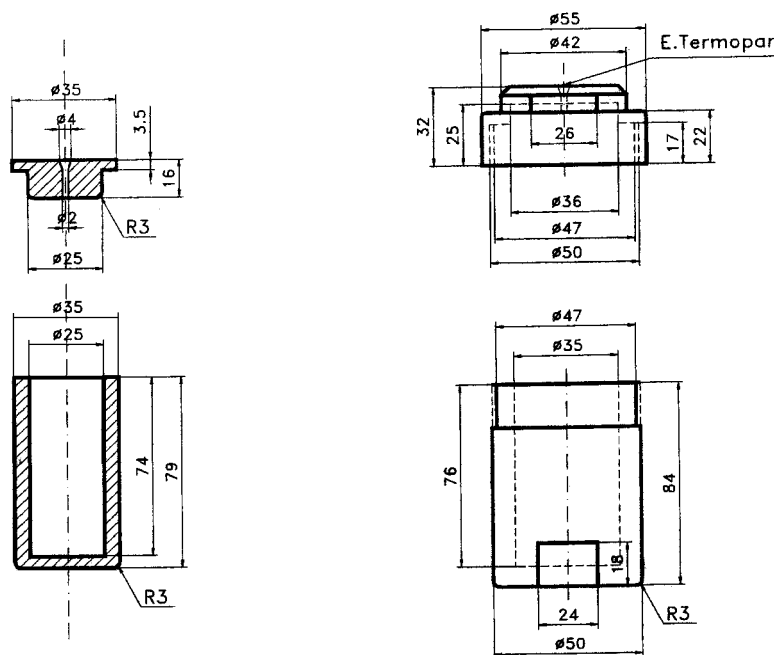


Figura 3.1. Esquema del reactor autoclave. (Sanz, 2003).

### 3.2.2. Instalación experimental para la impregnación a humedad incipiente en atmósfera de $N_2$

El equipo utilizado consta de un horno tubular con múltiple control de temperatura, dentro del cual se coloca una celda diseñada para permitir el flujo controlado de un gas en su interior, tal como se muestra en la figura 3.2, en el que se acopla un termopar para medir la temperatura del sólido.

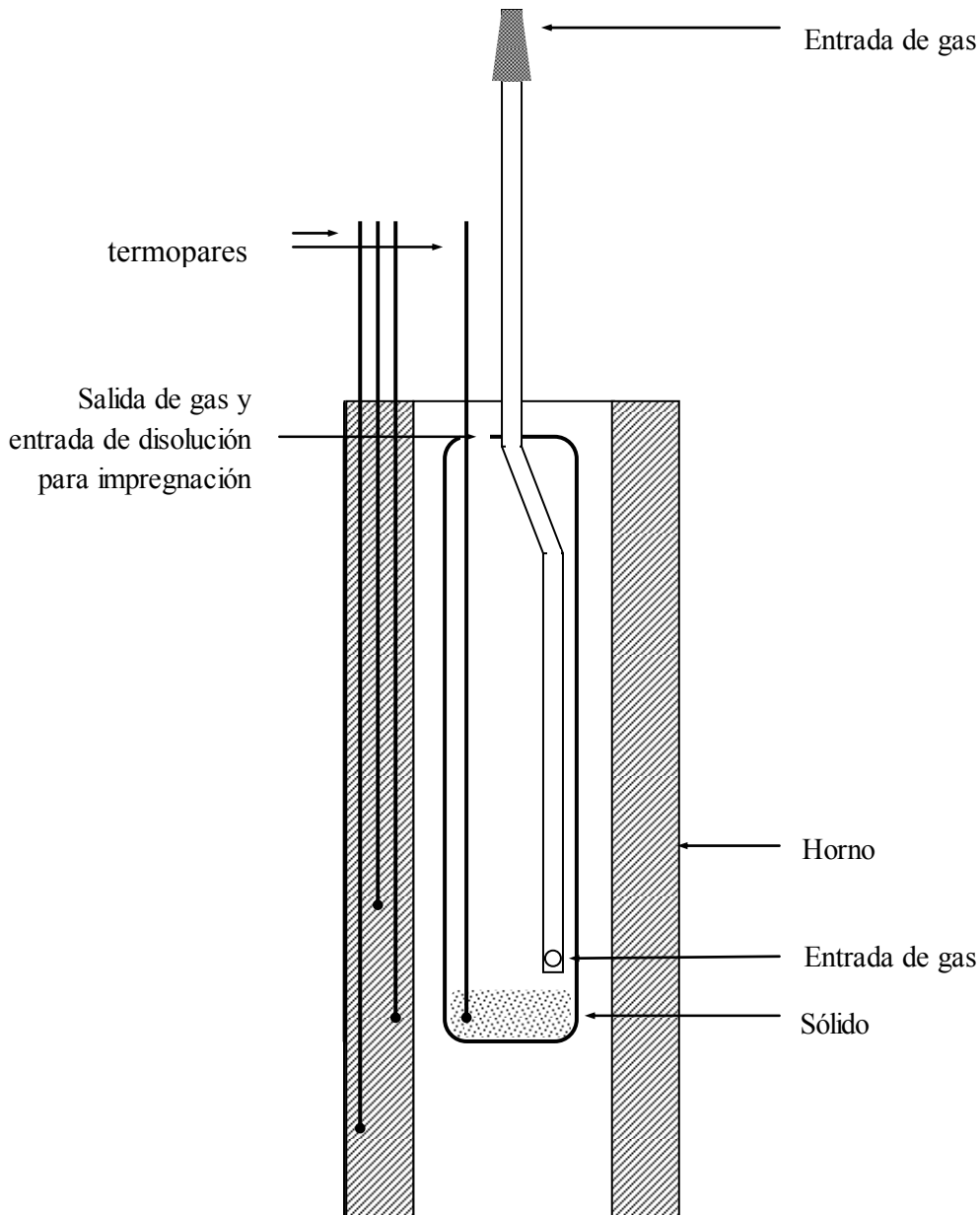


Figura 3.2 Instalación experimental para preparación de materiales catalíticos por impregnación en atmósfera de nitrógeno

### 3.2.3. Instalación experimental para los ensayos catalíticos

En la figura 3.3 se esquematiza la instalación experimental utilizada para los experimentos catalíticos. Está constituida por seis reactores de vidrio con reflujo, de 100 mL de capacidad, sumergidos en un baño de silicona con control de temperatura a 50°C, que se sitúa sobre un sistema de agitación múltiple con control autónomo para cada uno de los reactores.

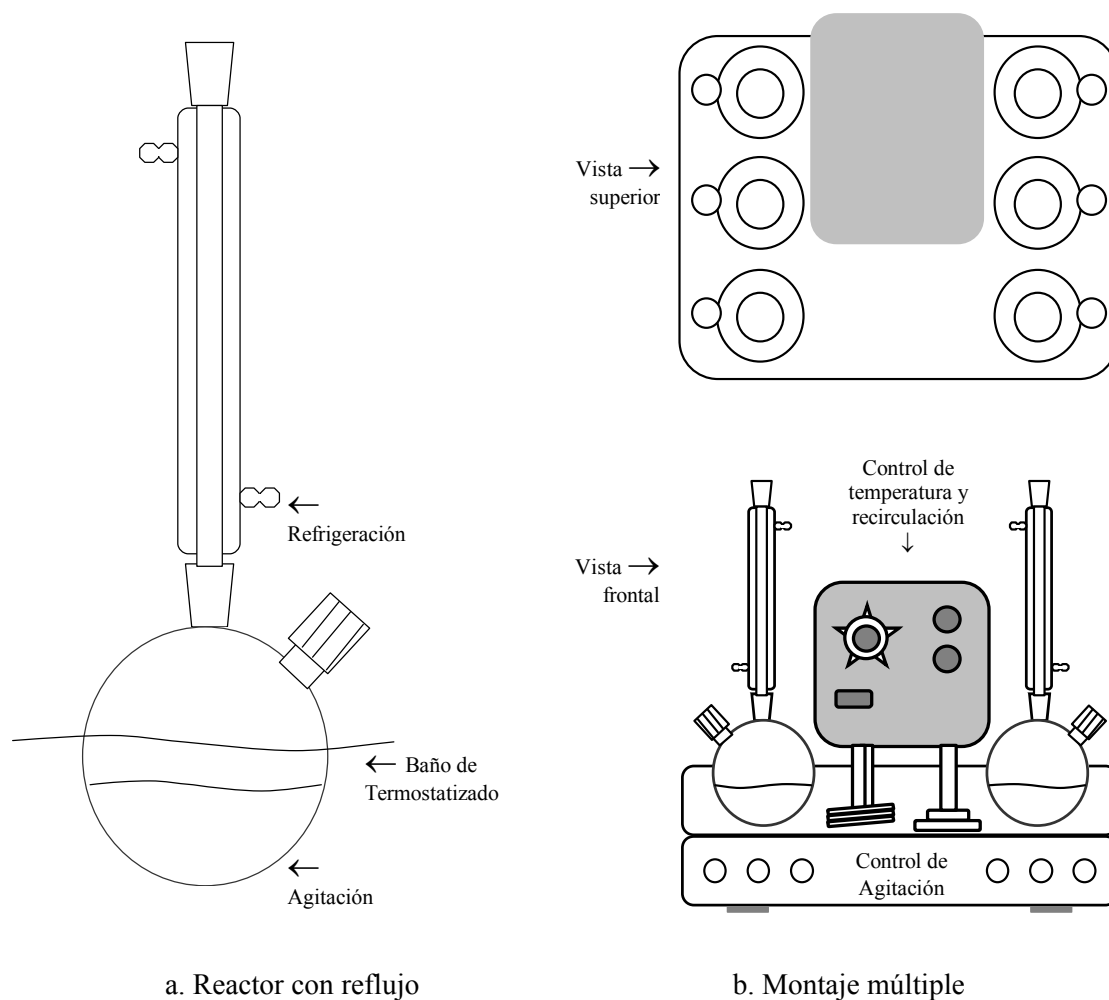


Figura 3.3 Esquema de la instalación experimental para los ensayos catalíticos

### 3.3. Preparación de catalizadores

#### 3.3.1. Catalizadores homogéneos: Alcóxidos de metales d<sup>0</sup>

Se han empleado catalizadores homogéneos de dos tipos, dependiendo de si el medio de reacción es o no una fase acuosa. Así, como fuentes de metal para la reacción homogénea de la mezcla acuosa se usaron las sales de los aniones metálicos: amonio titanil oxalato, amonio vanadato, amonio molibdato y sodio wolframato. Se disolvieron 0.5 mmol en 2 mL de agua de los cuales se añadieron 200  $\mu$ L a cada mezcla de reacción, de manera que en todos los casos, la adición de catalizador fue de 0.05 mmoles.

Como fuentes de metal, para las reacciones homogéneas de la mezcla no acuosa, se usaron los alcóxidos, los isopropóxidos de vanadilo, molibdenilo y wolframilo. Se prepararon en la caja seca según el siguiente procedimiento: en un vial de tapa rosca se agregan 0.5 mmol del oxiclورو de metal sobre 2 mL de isopropanol seco, y la mezcla se pone en agitación magnética durante una hora, hasta obtener disoluciones traslúcidas incolora, verde limón y amarillo débil, respectivamente. La disolución se tapa y se retira de la caja seca para ser utilizada lo antes posible. Para preparar la disolución de alcóxido de titanio, se disuelven 0.5 mmol de tetrabutyl titanato en 2 mL de isopropanol seco. Como en el caso de la fase acuosa, se utilizan siempre 200  $\mu$ L de la disolución (0.05 mmol de catalizador).

#### 3.3.2. Catalizadores heterogéneos de referencia

##### i. Preparación de xerogeles de Si y Si+Ti

Para preparar el xerogel sin titanio, Si xerogel, en un vaso de precipitados de 250 mL se hidrolizan 100 mmol (20.8g) de tetraetilortosilicato, TEOS, con 7.2 mL de HCl 0.05M, (0.36 mmol HCl (13 mg), 400 mmol H<sub>2</sub>O (7.2g)) con agitación magnética durante 45 minutos. Una vez alcanzado el estado sol, (las dos fases iniciales se han fundido a una sola), se deja enfriar hasta temperatura cercana al ambiente, sin detener la agitación. Se inicia entonces la gelificación por adición gota a gota de 0.36 mL de hidróxido de tetrapropilamonio, TPAOH, al 20% (1M, esto es, 0.36 mmol que neutralizarán el HCl añadido previamente). Para evitar la adición de TPAOH en exceso, pueden añadirse gota a gota 0.25 mL y luego una gota por minuto hasta que suceda la gelificación, cuando el magneto se detiene. Se obtiene así un gel con apariencia vítrea homogénea, sin turbidez.

El gel hidroalcohólico se rompe con una espátula hasta obtener trozos de dimensiones menores que 5mm, y se seca a 100°C durante 18 horas, obteniéndose hasta 8g de xerogel en equilibrio con la humedad ambiental: un 33% en peso de agua adsorbida (Uguina, 1994). Para su calcinación se utiliza una rampa de temperatura de 125°C/h, desde 50 hasta 550°C y cuatro horas a 550°C. A continuación, el xerogel se muele en un mortero y se tamiza para retener el material con tamaño de partícula entre 0.100 y 0.147 mm, números 100 y 150 de la serie Tyler. Tras secar de nuevo el material a 110°C durante 18 horas, se obtienen cerca de 6g de material seco, que puede llegar a adsorber agua de la humedad ambiental hasta en un 10% de su propio peso, de manera que debe almacenarse en un desecador.

El xerogel de titanio se prepara de forma muy similar: La cantidad de precursor de titanio se calcula para una relación Si/Ti de 100, lo que supone 1 mmol del butiltitanato, que se disuelve en isopropanol. El sol de TEOS se lleva a 0°C y a esa temperatura, se agrega la solución del titanato gota a gota. Una vez finalizada la adición, el vaso se retira del baño frío y, bajo agitación, se espera hasta alcanzar la temperatura ambiente. Entonces se continúa con el proceso de gelificación y demás etapas, tal como fue descrito para el xerogel sin titanio. En el momento de iniciarse la gelificación el sol debe ser translúcido, pues la turbidez conducirá a la presencia de óxido de titanio fuera de la red en el sólido preparado.

#### ii) Preparación de zeotipos con estructura MFI

Para preparar la silicalita S1 y la titanio silicalita TS1, se parte de 2g (aprox 33 mmol) del correspondiente xerogel cuya preparación fue descrita en el apartado anterior, que se humectan con 3mL de TPAOH 1M (3mmol de TPAOH, 167 mmol de agua) dentro de la funda de teflón del reactor de acero. El reactor se lleva a estufa a 170°C durante 24 horas, al final de los cuales se obtiene un lodo blanco que se lava al menos tres veces por suspensión en agua y separación mediante centrifugado. El sólido obtenido se seca a 120°C durante 18 horas. Para calcinarlo se usa una rampa de 125°C/h desde 50 hasta 550°C, y cuatro horas a 550°C. Se obtienen unos 2g de material seco, que adsorbe cerca de un 2% en peso de la humedad ambiental, por lo que, previo a su utilización, debe ser secado a 110°C durante al menos dos horas.

#### iii) Preparación de zeotipos con estructura BEA

La silicalita BEA se prepara utilizando fluoruro de tetraetilamina (TEAF) producido in situ como patrón de cristalización (Blasco y col, 1996). Para ello, en un vaso de precipitados de 250 mL se hidrolizan 100 mmol (20.8g) de TEOS con 23 mL de TEAOH 35%, (56 mmol TEAOH, 23.3g; Agua 0.84 mol, 15g), y 1 mL (55 mmol, 1g.) adicional de agua, bajo agitación magnética durante 2h.

Una vez alcanzado el estado sol, se continúa la agitación durante, al menos, cinco horas para permitir la evaporación de hasta 22g del etanol formado en la hidrólisis, más alguna cantidad de agua. Entonces, con agitación fuerte inicial se agrega gota a gota y con lentitud ácido fluorhídrico 40% hasta que se forma una pasta que no permite una buena mezcla. Se agrega el ácido remanente hasta completar 2.3 mL (56 mmol HF suficiente para neutralizar; agua 76mmol) y se remueve con espátula hasta obtener una masa uniforme (38g).

Para la síntesis del material cristalino, se cargan 7.5 g del sólido por cada reactor de síntesis (se emplearon cinco en total) y se llevan a estufa a 140°C durante diez días. De cada reactor se obtiene un lodo blanco que se separa de su sobrenadante oscuro, que se mezcla con los de los otros reactores, y se lava con agua caliente sobre un filtro al vacío. Para calcinarlo se usa una rampa de 125°C/h desde 50 hasta 550°C, y cuatro horas a 550°C. Se obtienen algo menos de 6g de material seco, que toma cerca de un 5% en peso de la humedad ambiental. Por lo que, para ser utilizado se recomienda secarlo a 110°C durante al menos dos horas.

Para preparar el zeotipo BEA de Ti, antes de la hidrólisis se agrega un exceso de peróxido de hidrógeno, 3 mL (33 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 117 mmol H<sub>2</sub>O) como peróxido de hidrógeno 33%, y la fuente de titanio como butóxido, en la cantidad requerida para obtener la relación Si/Ti, 1:100. Para este caso, 340 mg (1 mmol), disueltos en 1 mL de isopropanol y se continúa la síntesis como se ha descrito para la zeolita sin metal.

Los tres materiales silíceos sin metal, preparados tal como se ha descrito pero sin llegar a calcinarse, se utilizan también como soportes en los materiales catalíticos preparados por anclaje directo. Para esos casos conviene repetir el lavado tal como se ha descrito anteriormente.

### 3.3.3. Xerogeles con metales d<sup>0</sup> en red

i) a partir de los alcóxidos de metal d<sup>0</sup>

El procedimiento para la preparación de los xerogeles con metal d<sup>0</sup> en red es similar al del titanio xerogel, presentado en el apartado anterior. Tal como se llevó a cabo allí, se utilizan 100 mmol de TEOS y 1 mmol de la fuente de metal. Se prepararon materiales variando la temperatura de adición de la fuente de metal y el tiempo de envejecimiento, como se indica en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Síntesis de xerogeles con metal en la estructura a partir de los alcóxidos

Xerogel		Metales				
Envejecimiento	Temperatura	Blanco	Ti	V	Mo	W
0H	25 °C,	✓	✓	✓	✓	✓
	0 °C	✓	✓	✓	✓	✓
72H	25 °C,	✓	✓	✓	✓	✓
	0 °C	✓	✓	✓	✓	✓

ii) a partir de las sales de metal d<sup>0</sup>

Los materiales preparados a partir de las sales se muestran en la tabla 3.2, en la cual la especie oxo, hace referencia a la especie aniónica propia de la sal y la especie peroxo, a la que es producto de la misma sal reaccionada con peróxido de hidrógeno.

Tabla 3.2. Síntesis de xerogeles de sales

Xerogel		Metales				
Hidrólisis	Especie	Blanco	Ti	V	Mo	W
Ácida	Oxo	✓	✓	✓	✓	✓
	Peroxo	✓	✓	✓	✓	✓
Básica	Oxo	✓	✓	✓	✓	✓
	Peroxo	✓	✓	✓	✓	✓

Para la preparación de los xerogeles de hidrólisis ácida se utiliza el procedimiento de preparación del Ti xerogel, apartado 3.3.3 i), reemplazando el alcóxido por la sal del metal, para obtener la especie oxo. Para obtener la especie peroxo la sal se disuelve en 1.75mL de agua y se le agregan 0.25g (0.24mL) de peróxido de hidrógeno 33%, que contienen 2.5 mmol del peróxido.

Para la preparación de los xerogeles de hidrólisis básica, se hidrolizan 100 mmol de TEOS con 21g de disolución de la base, TEAOH 2M, que equivalen a 7.4g (50mmol) de TEAOH, y 13.6g de agua. Es necesario además, agregar agua a fin de conseguir una relación agua: TEOS de 8, para igualar las condiciones a las de los soles de hidrólisis ácida. Las especies oxo o peroxo se obtienen de igual forma que en el párrafo anterior.

Como fuente de metal se han utilizado las siguientes sales solubles en agua:

Oxalato de titanilo y amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Vanadato de sodio  $\text{NaVO}_3$

Molibdato de sodio  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

Wolframato de sodio  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

La adición de las fuentes de Mo y W a los hidrolizados ácidos fueron suficientes para provocar la gelificación de la mezcla, lo que significa que las sales tienen un carácter básico, tanto para las especies oxo como peroxo. Tal cosa no sucede con los hidrolizados básicos, que para ser neutralizados necesitaron de la adición de cerca de 4 mL de HCl concentrado, 12M . A continuación, los materiales se calcinan y pasan al procedimiento de lavado con peróxido de hidrógeno en n-propanol apartado 3.4.4

#### 3.3.4. Anclaje de metales por impregnación

La opción alterna a la heterogeneización del metal en la red de xerogeles preparados mediante el método sol-gel es la del anclaje, que requiere de materiales con grupos silanol superficiales disponibles para reaccionar con alcóxidos de metal. Se utilizaron como soportes xerogel, silicalita S1 y silicalita BEA, así como la SBA15, con el ánimo de estudiar el efecto del carácter hidrófobo de los soportes.

##### i) Preparación del soporte Si SBA15

Para preparar el material SBA 15 se sigue el procedimiento propuesto en la bibliografía (Stucky, 1998 y 2000): en un frasco de vidrio borosilicato de 500 mL, se disuelven 85g de pluronic en 250 mL de HCl 1M por agitación magnética durante 4h. A continuación se agregan 150 mmol de TEOS y se continúa la agitación por 16 h, tras las cuales se ha producido un lodo blanco ligero, que no impide su agitación. Se cierra el frasco con su contenido y se lleva a estufa a 100°C durante otras 24 h. El sólido obtenido se lava con agua caliente sobre un filtro al vacío y se seca a 100°C durante 18 horas. Para calcinarlo se usa una rampa de 125°C/h desde 50 hasta 550°C, y cuatro horas a 550°C. Tras un nuevo secado del material a 383K (110°C) durante 18 horas, se obtienen unos 9 g de material seco, que adsorben cerca de un 20% de su peso de agua.

##### ii) Impregnación con exceso de disolvente

Los materiales preparados por impregnación con exceso de disolvente, utilizando como fuente de metal los alcóxidos, son los que se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Anclajes por impregnación con exceso de disolvente

Soporte	Blanco	Ti	V	Mo	W
Xerogel	✓	✓	✓	✓	✓
SBA 15	✓	✓	✓	✓	✓
Silicalita BEA	✓	✓	✓	✓	✓
Silicalita MFI	✓	✓	✓	✓	✓

Para ello, en un crisol de porcelana se pesan 3g del soporte seco no calcinado. Aparte, se mezclan con agitación magnética 0.5 mmol del alcóxido y 8 mL de isopropanol y se agrega la disolución al crisol. El lodo se mantiene sobre la placa hasta que el disolvente se evapora por completo calcinándose el sólido a continuación.

### iii) Anclaje por impregnación a humedad incipiente en atmósfera de N<sub>2</sub>

Los materiales preparados por impregnación a humedad incipiente en atmósfera de nitrógeno a partir de los alcóxidos se corresponden con los indicados en la tabla 3.3. Debido a las diferencias en densidad y porosidad del sólido, fue necesario definir un volumen de líquido adecuado a cada soporte, como se presenta en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Volumen de Isopropanol para impregnación a humedad incipiente

Soporte	Isopropanol
Xerogel	4.5 mL
SBA 15	5.0 mL
Silicalita BEA	3.5 mL
Silicalita MFI	3.0 mL

La disolución del alcóxido se realiza en la caja seca. Se utilizan 0.5 mmol del alcóxido o del oxiclورو, cualquiera que sea la cantidad de disolvente a utilizar. Mediante una pipeta Pasteur se agrega el líquido sobre el sólido previamente secado a 180°C; entonces, la mezcla se somete a una rampa de temperatura de 60°C/h, desde 30°C hasta 180°C, durante la cual se lleva a cabo la reacción de heterogeneización. A continuación, se cambia la corriente de nitrógeno por una de aire seco para calcinar el material mediante una rampa de 125°C/h desde 50 hasta 500°C, y cuatro horas a 500°C (El vidrio de la celda de impregnación, limita la temperatura de calcinación). El enfriamiento hasta los 100°C se lleva a cabo durante doce horas.

### 3.3.5. Lavado con peróxido de hidrógeno en n-propanol

Para eliminar las especies metálicas más lábiles de los materiales preparados, se realizaron tres lavados bajo agitación durante tres minutos a 50°C, con porciones de 30 mL de una disolución de peróxido de hidrógeno (acuoso) 1.25M, en n-propanol, que imita la mezcla de reacción acuosa. Al final de cada lavado, el sólido se recupera por decantación y se repite el tratamiento, hasta que en la última etapa, el sólido se recupera por filtración. El material se vuelve a secar y a calcinar en las condiciones establecidas y a continuación, se mide la cantidad de metal presente en cada sólido calcinado de manera que, la relación entre la concentración de metal hallada y la puesta en su preparación, definen la incorporación de metal en el sólido.

### 3.3.6. Técnicas de caracterización de sólidos

- **Difracción de rayos X, DRX**

La identificación de las fases cristalinas y la determinación del grado de cristalinidad de los materiales microporosos se han llevado a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Para ello se utilizó un difractómetro de polvo PHILLIPS, modelo X'PERT MPD, provisto de un generador de radiación de CuK, con filtro de Ni y un contador de centelleo con un cristal analizador de NaF. Los parámetros seleccionados para el análisis son: Intervalo de barrido  $2\theta = 5$  a  $50^\circ$ , tamaño del paso  $0.2^\circ$ , tiempo de conteo por paso 1s.

- **Fluorescencia de rayos X, FRX**

Los análisis de fluorescencia de rayos X se han realizado en el servicio de fluorescencia de la UCM, en un espectrómetro Brucker, modelo S4 Explorer, dotado con un tubo de rayos X de radio de longitud de onda dispersiva. La concentración de los distintos elementos fue medida empleando sus correspondientes líneas espectrales, en atmósfera de helio, sobre una celda de 40 mm de diámetro fabricada en poliestireno de alta densidad, con una película de Mylar de  $2.5 \mu\text{m}$  de espesor.

- **Superficie específica y volumen de micro y mesoporos**

El área BET y el volumen de poros de los materiales preparados se determinó a partir de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77K en un equipo Micromeritics ASAP 2010. El área se determina por el método BET y el volumen de poros se ha llevado a cabo por el método t-plot, a partir de la misma isoterma. La distribución del tamaño de poro en la zona de mesoporos se determinó mediante el modelo BJH.

- **Análisis termogravimétrico (TG)**

Los análisis termogravimétricos se emplearon para determinar cuantitativamente la presencia de especies ajenas a las de los catalizadores de interés, como la presencia de promotores de cristalización, humedad, y otros adsorbatos no identificados previamente. Los análisis termogravimétricos se han realizado en una termobalanza Seiko Extar 6000 dotada con un módulo TG/DTA, 6200. Los flujos de He utilizados fueron de 15 ml/min, la rampa de temperatura fue de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , para análisis entre 20 y  $550^\circ\text{C}$ .

- **Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Se utilizó un microscopio de barrido Jeol, modelo JSM 6400. Las imágenes se obtuvieron mediante un detector de electrones secundarios del tipo Everhart-Hornley. Las condiciones de trabajo fueron: corriente de emisión de  $250\mu\text{A}$ , producida por un filamento de wolframio y un potencial acelerador de 250KV. Las muestras se preparan dispersando una pequeña cantidad de muestra sólida en acetona mediante un baño de ultrasonidos. Se deposita una gota de la dispersión sobre un soporte de carbón, se seca, y se metaliza con oro en un metalizador Balzers SCD004, durante 3 minutos con una corriente de  $20\mu\text{A}$ , a una presión menor a 0.08 mbar.

- **Espectroscopia infrarroja**

La caracterización por espectroscopía IR, es de gran utilidad para comprobar la presencia de metales incorporados en la estructura de tamices moleculares y el estado en que se encuentran, mediante la determinación de la absorción en determinadas frecuencias, pudiendo incluso obtener el grado de cristalinidad a partir de ciertas bandas características. Esta técnica, ha sido empleada para determinar diferencias cualitativas en los derivados del geraniol. Los espectros, tratados por transformadas de Fourier, fueron realizados en un equipo Termo Nicolet Avatar 360, barriendo la zona comprendida entre 7400 y 375  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 1  $\text{cm}^{-1}$  y una precisión de la longitud de onda superior a 0.01  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Ultravioleta de reflectancia difusa UVDR**

Se ha utilizado la espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa, para evaluar el metal contenido por las matrices silíceas de los diferentes materiales preparados. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Varian modelo CARY 1, equipado con un domo para reflectancia difusa a temperatura ambiente.

### **3.4. Experimentos catalíticos**

De acuerdo a los objetivos de éste trabajo, los componentes del sistema de reacción son geraniol, peróxido de hidrógeno, un disolvente, un catalizador metálico del conjunto [Ti, V, Mo, W] y los productos esperados de la oxidación: 2,3 epoxigeraniol, 6,7 epoxigeraniol y diepoxigeraniol. Para el sistema acuoso, el disolvente es n-propanol y el oxidante es peróxido de hidrógeno acuoso al 33%, que además aporta agua. Para el no acuoso, el disolvente es acetato de etilo y el oxidante peróxido de hidrógeno al 10% en acetato de etilo.

#### **3.4.1. Ensayo catalítico**

En un experimento típico, se ponen en marcha cinco reactores que contienen 40 mL de la mezcla de reacción de un medio único, acuoso o no acuoso. Bajo agitación, las disoluciones tardan 40 minutos en estabilizarse a los 50°C establecidos. Entonces, se toman muestras de 140  $\mu$ L de cada reactor para, de inmediato, medir concentración de peróxido y de los componentes orgánicos. A continuación, se agrega el blanco de catalizador al primer reactor, y se marca su tiempo de reacción cero. Seis minutos después, se toma la muestra de reacción que corresponde a 0.1h y de nuevo se miden los componentes. Se continúa con la adición secuencial de los catalizadores a los restantes reactores, en orden de peso atómico: Ti, V, Mo y W, y la medida de la evolución de la reacción desde tiempo 0.1h, para cada uno de ellos. Al finalizar, han transcurrido dos horas y se reinicia la toma y análisis de muestras en la misma secuencia, hasta cuatro veces, para completar ocho horas de seguimiento de la reacción. En los casos en que sea necesario, se realizan medidas a 20h de reacción.

Conviene hacer notar, que la adición del catalizador, 200  $\mu$ l si es líquido y menos de 1g si es sólido, no provoca variaciones apreciables de la temperatura de la mezcla. Asimismo, no se toman muestras a tiempo menor a seis minutos, en consideración a que la adición del catalizador altera la mezcla de reacción, y es necesario dar tiempo a que se establezca un nuevo equilibrio para obtener medidas reproducibles.

#### **3.4.2. Preparación del peróxido de hidrógeno en acetato de etilo**

La disolución de peróxido de hidrógeno al 10% en acetato de etilo, utilizada como oxidante para la reacción no acuosa, se prepara mediante extracción directa en un embudo de decantación. Se ponen 100 mL del acetato, y 100 mL de peróxido de hidrógeno al 50%, se agita, se permite la separación y se retira la fase acuosa, más pesada. La fase orgánica, se diluye con una nueva porción de 100 mL del acetato de etilo y se agregan 50g (exceso) de sulfato de sodio anhidro, para eliminar el agua excedente. Se deja actuar el desecante durante al menos 24 horas, se separa el sólido y se valora la concentración de peróxido en la disolución, para después ajustarla a la concentración final de consigna del 10%, mediante la adición de más acetato de etilo.

Para la determinación volumétrica de peróxido, se toman 100  $\mu$ L de la disolución, se agregan sobre 5 mL de ácido sulfúrico 4M, y se valoran con permanganato de potasio 0.25N (Kholthoff, 1946). Como referencia, se utiliza peróxido de hidrógeno 33%, para el cual es necesario utilizar 33 mL de titulante.

### 3.4.3. Métodos de análisis

Se presentan los métodos de análisis y los calibrados de la cromatografía de gases para la determinación de las concentraciones de geraniol y sus derivados, así como los de espectrofotometría para la determinación de concentración de peróxido de hidrógeno.

#### i) Cromatografía de gases

Los sustratos y productos de la reacción de oxidación parcial del geraniol se analizaron por cromatografía de gases, empleando un cromatógrafo Varian 3380 dotado con un inyector 1079, y un detector de ionización de llama (FID). El instrumento está dotado con un microprocesador que permite programar tiempos y temperaturas de inyección, y atenuar las señales entregadas por el detector en fracciones de  $2^n$ : 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ , hasta  $\frac{1}{64}$ .

El equipo fue programado para las siguientes condiciones:

Inyector 1079, flujo dividido a 1:33, sin programación específica, a 250°C.

Columna capilar Tracsil, de 60 m de longitud, diámetro interno 0.32 mm y relleno de polaridad media derivado del polietilenglicol.

Flujo de gas portador, helio: 2 ml/min

Temperatura inicial del horno: 150°C

Rampa de calentamiento: 25°C/min, hasta 250°C. (tiempo: 4min)

Temperatura final 250°C, por 11 minutos. (tiempo total 15 min)

Detector FID a 250°C, con atenuación 1/32 para los primeros 5 minutos del tiempo de retención cromatográfico y 1/8, para los 10 minutos finales.

Las señales son recibidas, procesadas, integradas y pueden visualizarse en el ordenador por medio del programa Star 5 de Varian, de manera que, después del calibrado, registra directamente los resultados finales de cada determinación.

Los calibrados se realizan atendiendo a las características de las mezclas de reacción. Se miden los picos, que representan más del 1% del área del pico del geraniol en su concentración inicial, en las mezclas de reacción. Para mantener constante la concentración del disolvente, con el fin de utilizarle como referencia, los calibrados se realizan por concentraciones de geraniol y producto, cuya suma equivale a la concentración inicial de geraniol  $C_0$ . Las ecuaciones de calibrado son, para el geraniol,  $Y=2550/C/C_0$ , ( $R^2=0.994$ ); para el 2,3 epoxigeraniol  $Y=2119/C/C_0$ , ( $R^2=0.995$ ) y para el diepóxigeraniol  $Y=1899/C/C_0$ , ( $R^2=0.993$ ). De esta manera, los factores de respuesta respecto de la del geraniol fueron, 0.838 y 0.738 respectivamente.

##### ii ) Análisis espectrofotométrico de peróxido de hidrógeno.

Dado que el método de iodometría redox (Sanz, 2002) resulta costoso y lento para hacer un seguimiento punto a punto de la concentración de peróxido de hidrógeno remanente, se desarrolló un método espectrofotométrico adaptado del propuesto en la bibliografía para medida de peróxidos en gases de chimenea (NIOSH, 2000).

De acuerdo con este método, la reacción del peróxido de hidrógeno con una disolución de sulfato de titanilo produce un complejo amarillo que absorbe energía a 410 nm, y cuyo intervalo lineal para la determinación varía entre 6 y 120  $\mu\text{g}$  de peróxido.

Para preparar la disolución de sulfato de titanilo en ácido sulfúrico, bajo agitación continua, se agregan 5.5 ml de una disolución comercial de sulfato de titanilo al 15% en ácido sulfúrico 70%, sobre 18 ml de ácido sulfúrico 96%. Cuando la disolución se ha enfriado hasta temperatura ambiente, se agregan 4g de sulfato de amonio que se han de disolver totalmente. A continuación, también bajo agitación continua, se agrega lentamente la disolución preparada sobre 50 ml de agua. Una vez se enfría hasta la temperatura ambiente, se completa hasta un volumen de 100 ml. Es indispensable trabajar en vitrina de protección y utilizar la protección adecuada.

Para obtener la curva de calibrado, se preparan pares de tubos de ensayo calibrados a 10 ml, uno de ellos con 3 ml de n-propanol y el otro con 3 ml de agua. Sobre el primero, con una micropipeta, se agregan 180  $\mu\text{l}$  de la muestra de un patrón de peróxido de hidrógeno 1.25M (concentración idéntica a la propia de las mezclas de reacción), se afora hasta 10 ml con agua y se agita. De allí se toman 180 $\mu\text{l}$  de muestra que se agregan al tubo con agua, y se vuelve a aforar hasta 10 ml. Se obtiene una disolución coloreada patrón de concentración relativa 1, esto es concentración inicial de peróxido en los sistemas de reacción. Los demás patrones de la curva de calibrado se preparan por la adición de cantidades menores de patrón al primero de los tubos, por ejemplo 144, 108, 72, 36 y 0  $\mu\text{l}$ , para concentraciones relativas de 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 y 0, respectivamente. La ecuación de calibrado es  $Y = 232 C$  ( $R^2 = 0.994$ ).

## 4. Resultados y discusión de resultados

Como se ha puesto de manifiesto en los apartados anteriores, éste trabajo tiene por objeto el desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos para la epoxidación regioselectiva de geraniol. A tal efecto, se diseñó un sistema de reacción que utiliza peróxido de hidrógeno como oxidante, activado mediante los metales catalíticos  $d^0$ , titanio, vanadio, molibdeno y wolframio.

Los experimentos iniciales definen las proporciones de los componentes de dos mezclas líquidas, una acuosa y otra no acuosa, a ser utilizadas como ensayos catalíticos. Con ellas, se llevó a cabo un estudio de las reacciones en fase líquida homogénea, seguido de unas reacciones con catalizadores sólidos de titanio conocidos: la TS1, Ti BEA y Ti xerogel. Utilizando los resultados obtenidos en homogéneo como referencia, se procedió al estudio de la heterogeneización de los metales, por incorporación del metal en la red de xerogeles silíceos y por anclaje directo de los metales en la superficie de otros materiales silíceos.

La interpretación y discusión de los resultados de la epoxidación, se ha llevado a cabo en función de la concentración relativa de compuestos en el medio de reacción,  $C/C_0$

$$C/C_0 = \frac{\text{Moles de compuesto}}{\text{Moles iniciales de geraniol}}$$

Como complemento, las figuras se presentan en términos de conversión de geraniol o peróxido de hidrógeno:

$$X = \frac{\text{Moles iniciales} - \text{Moles actuales}}{\text{Moles iniciales de geraniol}}$$

y, de selectividad hacia un producto (de los tres epóxidos: 2,3 epoxigeraniol, 6,7 epoxigeraniol, diepoxigeraniol):

$$S = \frac{\text{Moles formados}}{\text{Moles de geraniol convertidos}}$$

Asimismo, la cantidad de metal presente en el catalizador durante su preparación y uso, se ha expresado como concentración relativa o fracción molar respecto de la añadida inicialmente o en origen. Esta concentración relativa se ha determinado por UV-DR y/o XRF, en cuatro momentos de la vida del material que se han nombrado como:

O, tras añadir la cantidad inicial de metal o en origen

I, tras la etapa de lavado o incorporado

A, tras la reacción acuosa

N, tras la reacción no acuosa

### 4.1. Ensayos previos

El desarrollo del ensayo catalítico requiere, que las mezclas líquidas permanezcan como una única fase, pues la separación en dos fases, conduciría a inconsistencias en las medidas de concentración de oxidante, sustrato y productos. Además, conviene que la reactividad entre los componentes de la mezcla sea mínima, para que los productos sean obtenidos por efecto de los catalizadores. También es aconsejable, que la descomposición no productiva del peróxido sea mínima, para que el consumo del oxidante conduzca en proporción mayoritaria a la epoxidación.

Asimismo, para facilitar la interpretación de los resultados, es deseable que las concentraciones de oxidante y sustrato sean iguales en las dos mezclas, forzando a que las variaciones observadas en las reacciones sean debidas únicamente a la presencia de los catalizadores. Finalmente, para maximizar la eficiencia atómica y la velocidad de la reacción, conviene utilizar la mínima cantidad de disolvente, siempre que sea posible.

Por ello, los primeros experimentos, se realizaron para determinar las proporciones de los componentes definidos por diseño para las dos mezclas de reacción: la acuosa y la no acuosa, compuestas por el disolvente (n-propanol o acetato de etilo), el geraniol, y el peróxido de hidrógeno.

#### 4.1.1. Composición de las mezclas de reacción

Para definir la composición de las dos mezclas de reacción, se utilizaron los diagramas ternarios de los componentes líquidos. En cada mezcla, se identificó el área de coexistencia en una fase, y del análisis comparativo entre ambas, se seleccionaron las de concentración máxima e igual proporción de sustrato y oxidante.

Como en la preparación de la mezcla acuosa, se utiliza el peróxido de hidrógeno al 33% en agua, estas dos sustancias, sumadas al geraniol y al n-propanol resultan en un sistema de cuatro componentes. Por ello, para construir el diagrama ternario, se aproxima la disolución de peróxido de hidrógeno al 33% a una sustancia pura, cuyo peso molecular promedio es de  $21.31 \text{ g mol}^{-1}$ .

En las tablas 4.1 y 4.2 se presentan los resultados experimentales obtenidos para la determinación del diagrama ternario de las mezclas de reacción acuosa y no acuosa, que se

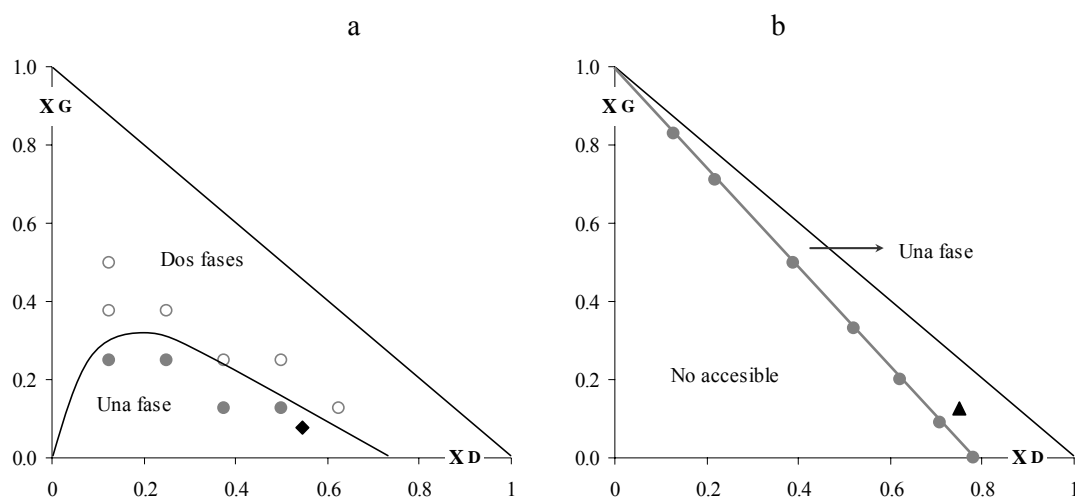
han representado en las figuras 4.1 a y b, respectivamente. Asimismo, en estas figuras se han señalado las composiciones de la mezcla acuosa ( $\blacklozenge$ ) y no acuosa ( $\blacktriangle$ ) seleccionadas.

Tabla 4. 1 Diagrama ternario para la mezcla de reacción acuosa

Fracción molar de consigna			Componentes (g)			Respuesta (fases)
Propanol	Peróxido	Geraniol	Propanol	Peróxido	Geraniol	
0.625	0.250	0.125	3.75	0.53	1.93	2
0.544	0.378	0.078	21.0	5.20	7.70	1 ( $\blacklozenge$ )
0.500	0.250	0.250	3.00	0.53	3.85	2
0.500	0.375	0.125	3.00	0.79	1.93	1
0.375	0.375	0.250	2.25	0.79	3.85	2
0.375	0.500	0.125	2.25	1.05	1.93	1
0.250	0.500	0.250	1.50	0.53	7.70	1
0.250	0.375	0.375	1.50	0.79	5.78	2
0.125	0.375	0.500	0.75	0.79	7.70	2
0.125	0.500	0.375	0.75	1.05	5.78	2
0.125	0.625	0.250	0.75	1.31	3.85	1

Tabla 4.2 Diagrama ternario para la mezcla de reacción no acuosa

Fracción molar de consigna			Componentes (g)			Respuesta (fases)
Acetato	Peróxido	Geraniol	Acetato	Peróxido	Geraniol	
0.78	0.22	0.00	9.00	1.00	0.00	1
0.71	0.20	0.09	9.00	1.00	2.00	1
0.62	0.18	0.20	9.00	1.00	5.00	1
0.52	0.15	0.33	9.00	1.00	10.00	1
0.39	0.11	0.50	9.00	1.00	20.00	1
0.22	0.06	0.71	9.00	1.00	50.00	1
0.13	0.04	0.83	9.00	1.00	100.00	1
0.125	0.125	0.75	26.40	1.71	7.7	1 ( $\blacktriangle$ )



Figuras 4.1 Diagramas ternarios para las mezclas de reacción. a) mezcla acuosa, b) mezcla no acuosa.

Puede apreciarse, que el diagrama ternario de la mezcla no acuosa, está limitado por la solubilidad del peróxido de hidrógeno en acetato de etilo.

Para seleccionar las proporciones de los componentes de las mezclas a utilizar como ensayo catalítico, primero se fijó la composición de la disolución no acuosa punto ▲ de la figura 4.1.b, que corresponde a una fracción molar 0.125, igual para geraniol y peróxido de hidrógeno y coincide con una concentración de 1.25 mol/l para cada uno, sustrato y oxidante. En el diagrama de la figura 4.1.a, las mismas concentraciones se corresponden con el punto marcado como ♦, con fracciones molares 0.544 de n-propanol, 0.378 de peróxido de hidrógeno (acuoso) y 0.078 de geraniol (y de peróxido de hidrógeno anhidro).

Considerando 40 mL como volumen de carga adecuado para el reactor de 100 mL utilizado, las formulaciones exactas de las mezclas de reacción a utilizar, son las que se incluyen en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Composición de las mezclas de reacción

Mezcla de reacción acuosa			
Componente	mMoles	ml	g
n-propanol	350	26.2	21.0
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	4.6	5.2
Agua <sup>a</sup>	200		
Geraniol	50	8.8	7.7
Volumen total		39.6	
Mezcla de reacción no acuosa			
Componente	mMoles	ml	g
Acetato	175	12.3	11.1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	18.9	17.0
Acetato <sup>b</sup>	140		
Geraniol	50	8.8	7.7
Volumen total		39.5	

<sup>a</sup> Agregada con el peróxido de hidrógeno al 33%

<sup>b</sup> Agregado con el peróxido de hidrógeno al 10%

Se ha conseguido así, llegar a mezclas de reacción que cumplen con las expectativas de estabilidad en una única fase y de concentraciones iguales de sustrato y oxidante, utilizando la mínima cantidad de disolvente.

### 4.1.2. Estabilidad de los componentes de las mezclas de reacción

Para verificar que la reactividad entre los componentes de las mezclas era mínima, se midieron las concentraciones de disolvente, sustrato y oxidante en las condiciones de reacción (50°C, 300 rpm), en ausencia de un catalizador, durante 24h. La tabla 4.4 presenta los resultados de estabilidad de los componentes obtenidos para la mezcla de reacción acuosa.

Tabla 4.4 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las mezclas de reacción acuosa

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)						Promedio
	0.1	1	2	4	8	24	
N Propanol	1.00	0.99	1.00	0.98	1.00	1.00	0.99
Geraniol	0.94	0.95	0.92	0.94	0.92	0.95	0.94
Peróxido	0.91	0.96	0.94	0.91	0.92	0.93	0.93

Puede apreciarse que, aunque el geraniol utilizado sea fresco, la simple acción de mezclar los componentes de la mezcla supone la conversión de geraniol y de peróxido hacia el 2,3 epoxigeraniol, en una proporción cercana al 7%. En estos experimentos, se observó que es preciso añadir primero el disolvente, después el peróxido, mezclar bien y por último el geraniol, para evitar que sustrato y oxidante entren en contacto a concentraciones mayores de las previstas; de otra manera, la oxidación del sustrato puede llegar al 15%. Resulta evidente que el orden de la adición afecta la estabilidad de la mezcla porque la presencia del disolvente controla la concentración de los componentes.

Con las limitaciones expuestas, el experimento muestra que la reacción homogénea no avanza en las horas siguientes, de manera que queda establecido, que la mezcla de reacción acuosa es estable tras la mezcla de sus componentes.

La tabla 4.5 presenta la estabilidad de los componentes de la mezcla no acuosa, que se ha determinado en las mismas condiciones que las de la mezcla acuosa, habiéndose denominado al acetato de etilo simplemente “acetato”.

Tabla 4.5 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las mezclas de reacción no acuosa

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)						Promedio
	0.1	1	2	4	8	24	
Acetato	1.00	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
Geraniol	0.94	0.95	0.92	0.92	0.92	0.92	0.93
Peróxido	0.94	0.94	0.92	0.91	0.90	0.86	--

Con la mezcla no acuosa, el orden de la adición no afecta a la composición inicial, debido a que el peróxido se añade como disolución 10% en acetato de etilo. También en éste caso, la mezcla de componentes lleva a una conversión cercana al 7%. El experimento muestra que la reacción avanza, aunque muy lentamente, en las horas siguientes, lo que implica que la mezcla no acuosa es menos estable que la acuosa.

Como se vio en la introducción, los puentes de hidrógeno estabilizan el peróxido. En el caso de la mezcla acuosa provienen de los grupos hidroxilo del n-propanol y el agua, mientras en la mezcla no acuosa, únicamente de los grupos cetónicos del acetato de etilo. La concentración final de esos puentes, tiene una fuerte dependencia del tamaño molecular de los componentes: un mol de agua, 18g aporta (al menos) la misma cantidad de puentes de hidrógeno que un mol de acetato, 90g. En peso, cinco veces más de esos puentes, que hacen evidente su influencia en la estabilidad del peróxido de hidrógeno.

Finalmente, puesto que la descomposición no productiva del peróxido de hidrógeno produce oxígeno y agua, de los resultados de la tabla 4.5 también se puede concluir que, al menos en ausencia de catalizador, el geraniol no es reactivo frente al dioxígeno, tal como fue previsto en el apartado 2.2.2, al ser descartado como posible oxidante, a pesar de ser más limpio y de menor costo que el peróxido de hidrógeno.

#### 4.1.3. Descomposición catalítica del peróxido en fase homogénea

La tabla 4.6 presenta los resultados del estudio de la descomposición no productiva de peróxido de hidrógeno en presencia de las sales de los metales  $d^0$  utilizadas como catalizadores en fase homogénea, con la mezcla acuosa. Para evitar la epoxidación, el sustrato se reemplazó por disolvente, de lo cual se obtiene una disolución 1.25M de peróxido de hidrógeno en n propanol. Tras añadir catalizador en proporción 1:1000 respecto del oxidante se midió la concentración de éste durante 24h.

Tabla 4.6 Evolución de la concentración relativa ( $C/C_0$ ) de peróxido de hidrógeno en n-propanol, en presencia de las sales del metal catalítico.

Metal	Tiempo (h)						Promedio
	0.1	1	2	4	8	24	
Blanco	0.98	0.99	0.98	1.00	0.99	0.97	0.98
Ti	1.00	0.97	1.00	0.98	1.00	0.97	0.98
V	0.97	0.95	0.98	1.00	0.99	0.97	0.97
Mo	0.96	0.99	1.00	0.98	0.99	0.98	0.98
W	1.00	0.97	1.00	0.98	0.97	0.98	0.98

Como puede apreciarse, tras 24 horas de reacción no hay diferencias significativas en los resultados obtenidos para los ensayos en presencia de los metales catalíticos, frente al que se realizó en su ausencia (blanco).

La tabla 4.7 presenta las medidas de la descomposición no productiva del peróxido de hidrógeno en una disolución de concentración 1.25M del peróxido en acetato de etilo, tras añadir catalizador en proporción 1:1000 respecto del oxidante.

Tabla 4.7 Evolución de la concentración relativa ( $C/C_0$ ) de peróxido de hidrógeno en Acetato de etilo, en presencia de los alcóxidos del metal catalítico.

Metal	Tiempo (h)					
	0.1	1	2	4	8	24
Blanco	0.99	0.95	0.96	0.96	0.95	0.91
Ti	0.96	0.92	0.87	0.74	0.71	0.67
V*	0.86	0.51	0.08	0.00	0.00	0.00
Mo	0.94	0.90	0.87	0.78	0.74	0.64
W	0.94	0.88	0.86	0.75	0.77	0.69

\* Relación vanadio: sustrato 1:10000

En este caso puede apreciarse que tras 24h en presencia de titanio, molibdeno y wolframio, la descomposición del peróxido alcanza niveles similares y muy cercanos al 35%, hecho que parece indicar una etapa limitante común en el mecanismo de la reacción. Asimismo, por comparación de los blancos en las dos tablas, puede apreciarse que la estabilidad del peróxido depende de los puentes de hidrógeno formados, confirmando el resultado del apartado anterior.

Por su parte, el vanadio descompone en segundos todo el peróxido cuando se agrega en la relación 1:1000 respecto del sustrato; aún en la relación 1:10000, consigue descomponer todo el peróxido de hidrógeno en apenas dos horas. Este resultado pone de manifiesto que en la fase acuosa, el vanadio está inhibido como catalizador de epoxidación. Se puede descartar el agua como causa de la inhibición, porque es el producto de la descomposición del peróxido y por tanto, bloquearía la reacción después de breves instantes (la relación vanadio sustrato es 1:10000), luego la inhibición es causada por el alcohol.

#### 4.1.4. Conclusiones

Se han definido las proporciones de los componentes para las dos mezclas de reacción, una acuosa y otra no acuosa, que cumplen con la condición de evitar reacciones paralelas hacia la formación de subproductos indeseados. Dichas mezclas cumplen también con la condición de utilizar concentración de sustrato y oxidante iguales, que facilitará el análisis de los resultados. Finalmente, la utilización de la mínima proporción de disolvente conseguirá las máximas velocidades de reacción al tiempo que enmarcan este proceso químico dentro de la química verde.

## 4.2. Epoxidación de geraniol en fase líquida homogénea

El propósito de los siguientes experimentos, es la mejor comprensión de la epoxidación del geraniol con metales  $d^0$  y peróxido de hidrógeno como oxidante. Conviene verificar que la epoxidación de geraniol: avance a velocidad suficiente para que sea útil como método de síntesis, saber si es selectiva hacia los epóxidos de interés y confirmar si la epoxidación sucede mediante el mecanismo de reacción descrito en el apartado 2.3. A este efecto, se midió la evolución en el tiempo de las concentraciones relativas de geraniol, de peróxido de hidrógeno y de los productos de oxidación, para las mezclas acuosa y no acuosa, a 50°C y 300 rpm (apartado 3.4.1), con metales  $d^0$ : titanio, vanadio, molibdeno y wolframio, como catalizadores (apartado 2.4).

### 4.2.1. Reacciones en medio acuoso

En las tablas 4.8, se presentan los resultados obtenidos para la epoxidación de geraniol, en las mezclas de reacción acuosa en fase líquida homogénea. En el encabezado de cada grupo de medidas, se indica la fuente de metal y la cantidad utilizada de ella, que, en todos los casos, corresponde a la relación molar 1:1000 respecto del geraniol.

Puede observarse, que las reacciones no avanzan cuando se utilizan titanio y vanadio como catalizadores, en un comportamiento análogo al sistema sin catalizador. Estos dos metales no entran al ciclo catalítico, debido a que forman complejos muy estables: el titanio con el peróxido y el vanadio con los alcoholes, en particular con los de tres carbonos. (Han, 1998). Así pues, en las mezclas de la reacción acuosa, ni el titanio ni el vanadio conducen a reacciones de utilidad práctica.

Para molibdeno y wolframio, se observa un único producto de reacción que se identificó como 2,3 epoxigeraniol. En el caso del molibdeno, tras seis horas de reacción, la conversión del geraniol llega hasta un 73% y continúa avanzando dado que la mezcla de reacción aún contiene oxidante. Asimismo, se ha producido un 73% del producto, lo que supone una selectividad del 100%. Para el wolframio, fueron suficientes tres horas de reacción para la conversión total del geraniol hacia el mismo monoepóxido, selectividad del 100%; en esta reacción, el oxidante se agotó.

Aceptando el criterio, de que para que un catalizador tenga utilidad práctica debe ser capaz de convertir del orden de  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  del sustrato de interés (Weisz, 1973), puede calcularse que durante la primera hora de trabajo, el molibdeno consigue convertir el peróxido de hidrógeno y el geraniol a epoxigeraniol a  $0.3 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$  y el wolframio a  $0.83 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , ambos dentro del orden de magnitud propuesto.

Desde un punto de vista práctico, cualquiera de estas dos últimas reacciones es útil como método de síntesis del 2,3 epoxigeraniol, ya que tienen lugar en un tiempo razonable, presentan una selectividad del 100% y conducen a una mezcla en la cual la concentración de producto es dominante, hecho que facilitará su separación.

Tabla 4.8 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones acuosas

Sin catalizador

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.97	1.00	0.99	0.96	0.98
Peróxido	1.00	0.97	0.98	1.00	0.97	0.95
2-3 Epóxido	0.00	0.01	0.03	0.04	0.01	0.02

Catalizador de titanio:  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OO})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 14.7 mg

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.96	0.96	0.96	0.99	0.98
Peróxido	1.00	0.97	0.94	0.96	0.95	0.94
2-3 Epóxido	0.00	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02

Catalizador de vanadio:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ; 5.8 mg

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.96	0.98	0.96	0.99	0.98
Peróxido	1.00	0.98	0.96	0.97	0.96	0.96
2-3 Epóxido	0.00	0.03	0.03	0.04	0.01	0.02

Catalizador de molibdeno  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ; 8.3 mg

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.92	0.76	0.62	0.41	0.27
Peróxido	1.00	0.92	0.73	0.57	0.34	0.21
2-3 Epóxido	0.00	0.08	0.24	0.38	0.59	0.73

Catalizador de wolframio:  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 16 mg

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)						
	0	0.1	0.5	1	1.5	2	3
Geraniol	1.00	0.90	0.62	0.34	0.15	0.10	0.06
Peróxido	1.00	0.89	0.60	0.35	0.14	0.08	0.01
2-3 Epóxido	0.00	0.10	0.38	0.66	0.85	0.90	0.94

La figura 4.2 presenta el avance de la reacción, con el molibdeno como catalizador, en términos de concentraciones relativas  $C/C_0$  para facilitar el análisis.

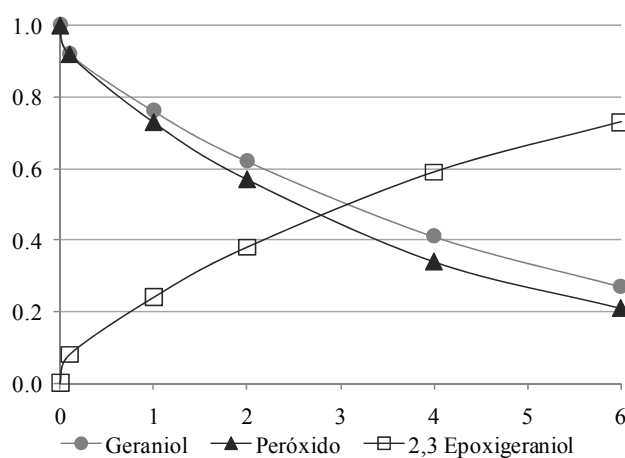


Figura 4.2 Evolución de la reacción para la mezcla estándar de la fase acuosa homogénea, utilizando molibdeno como catalizador

Dado que la epoxidación del geraniol consume peróxido de hidrógeno en proporción molar 1:1, que la concentración de peróxido cae a mayor velocidad, y que no aparecen otros productos de oxidación, el resultado sugiere la descomposición no productiva del peróxido. El ajuste de las curvas de consumo de sustrato y oxidante a una ecuación de caída exponencial ( $R^2 > 0.99$ ), en ambos casos, permite comparar las respectivas constantes de velocidad:

$$\text{Geraniol:} \quad (C/C_0) = 0.96 \exp(-0.21 t)$$

$$\text{Peróxido:} \quad (C/C_0) = 0.96 \exp(-0.25 t)$$

La relación de las dos constantes medidas, 0.21/0.25, indica que el 84% del peróxido ha sido utilizado en la epoxidación y el 16% complementario se ha perdido en su descomposición no productiva hacia agua. Asimismo, la relación entre el peróxido utilizado en la epoxidación (0.21) y el perdido por descomposición improductiva (0.04), muestra que la velocidad de la oxidación de geraniol es (0.21/0.04), 5.25 veces mayor que la velocidad de la descomposición del peróxido (Sharpless, 1979).

La figura 4.3 presenta el avance de las reacciones de la mezcla acuosa, cuando se utiliza el wolframio como catalizador, también en términos de concentraciones relativas  $C/C_0$  para facilitar el análisis. En este caso, las concentraciones de peróxido y geraniol disminuyen prácticamente a la misma velocidad, indicando que no existe otra reacción paralela. Las curvas de consumo se ajustan a una única exponencial ( $R^2 > 0.99$ ):

$$\text{Consumo de sustrato y oxidante:} \quad (C/C_0) = 0.92 \exp(-0.99 t)$$

En este caso, las diferencias mínimas entre las curvas de concentración de sustrato y oxidante, indican que, para este catalizador, la selectividad de sustrato y oxidante hacia el producto, 2,3 epoxigeraniol, es del 100%.

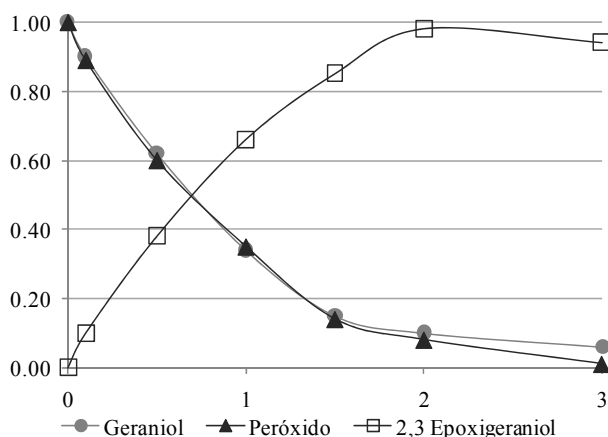


Figura 4.3. Evolución para la mezcla estándar de reacción en fase acuosa homogénea, utilizando wolframio como catalizador

Para comparar las actividades catalíticas de los dos metales, se puede medir velocidad relativa de consumo del peróxido en ambos experimentos, a partir de la relación de las exponenciales experimentales:  $0.99/0.25 = 4$ , es decir, la velocidad de la reacción sobre wolframio es cuatro veces mayor a la reacción sobre molibdeno. Conviene recordar, que se utilizaron como fuente de metal el wolframato monómero  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , y molibdato oligómero  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , por lo que puede postularse que la diferencia en las velocidades de reacción se debe a que no todos los átomos de molibdeno son accesibles para el efecto catalítico. La relación entre exponenciales de 0.25 se acerca lo suficiente a  $2/7 (= 0.28)$ , para indicar que sólo son activos dos de los siete átomos de molibdeno del oligómero.

El ajuste de las curvas experimentales a una exponencial simple, indica que la epoxidación de geraniol con peróxido de hidrógeno sobre wolframio, es una reacción de orden uno. Este resultado sugiere una cinética de saturación del catalizador (González, 2002); al considerar una reacción de recepción y entrega como la propuesta en el apartado 2.1.1, el catalizador se encuentra saturado de peróxido y todo ello significa que la etapa limitante es la entrega del oxígeno al geraniol.

La forma de las curvas obtenidas permitió la determinación de la energía de activación de la epoxidación de geraniol en la mezcla acuosa. Para el efecto, se llevaron a cabo experimentos a 35, 50 y 65°C, limitados a molibdeno y al wolframio, puesto que el titanio y el vanadio son inertes. La tabla 4.9 y la figura 4.4 presentan la concentración relativa de geraniol para dichas reacciones.

Tablas 4.9 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de geraniol en reacciones acuosas a diferentes temperaturas

T: 35°C						
Catalizador	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Blanco	1.00	0.96	0.98	0.96	0.99	0.98
Molibdeno	1.00	0.98	0.83	0.75	0.63	0.54

T: 50°C,						
Catalizador	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Blanco	1.00	0.98	0.96	0.96	0.99	0.98
Molibdeno	1.00	0.91	0.76	0.62	0.41	0.27
Wolframio	1.00	0.9	0.34	0.15	0.02	-

T: 65°C						
Catalizador	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Blanco	1.00	0.95	0.96	0.96	0.99	0.98
Molibdeno	0.76	0.47	0.30	0.10	-	-
Wolframio	1.00	0.51	0.04	-	-	-

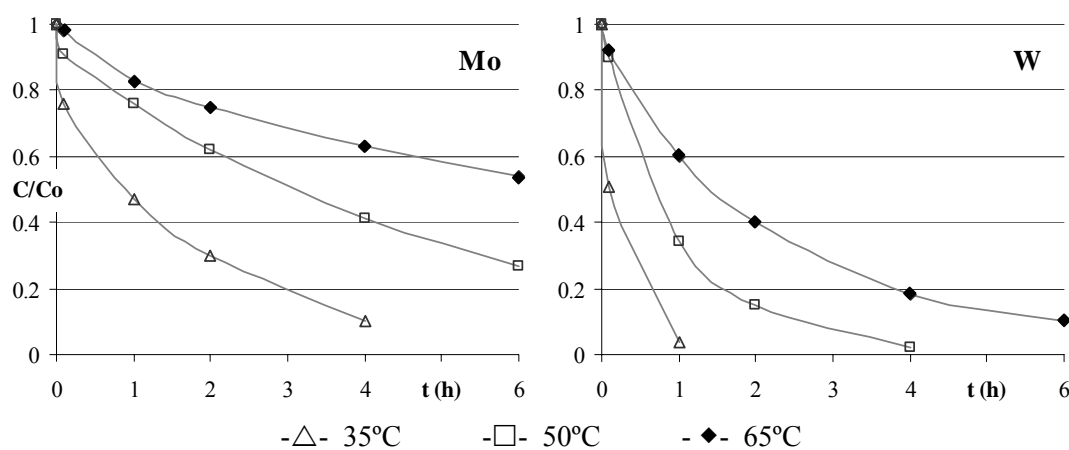


Figura 4.4 Efecto de la temperatura en la cinética de la reacción de epoxidación de geraniol en fase acuosa homogénea, utilizando como catalizadores molibdeno y wolframio.

Las reacciones que se presentan en la figura 4.4, muestran el comportamiento típico de aumento de la velocidad de la reacción con la temperatura, con similar conversión de geraniol en presencia de molibdeno a cuatro horas, respecto de las obtenidas con el wolframio en una hora. Un hecho que confirma la relación 1:4 de las velocidades de reacción para estos dos metales.

La tabla 4.10 y la figura 4.5 presentan resultados de la medida de la energía de activación para la epoxidación de geraniol en fase acuosa homogénea, con molibdeno y wolframio como catalizadores.

Tabla 4.10 Energía de activación para la reacción acuosa con wolframio y molibdeno como catalizadores

Catalizador de molibdeno				
T, °C	1000/T	Ajuste	R <sup>2</sup>	Log K
35	3,247	Y = 0.960 exp(-0.101t)	0,990	-0,996
50	3,096	Y = 0.955 exp(-0.211t)	0,997	-0,676
65	2,959	Y = 0.876 exp(-0.545t)	0,974	-0,264

Catalizador de wolframio				
T, °C	1000/T	Ajuste	R <sup>2</sup>	log K
35	3,247	Y = 0.924 exp(-0.386t)	0,992	-0,413
50	3,096	Y = 0.979 exp(-0.970t)	0,999	-0,013
65	2,959	Y = 0.840 exp(-3.064t)	0,988	0,486

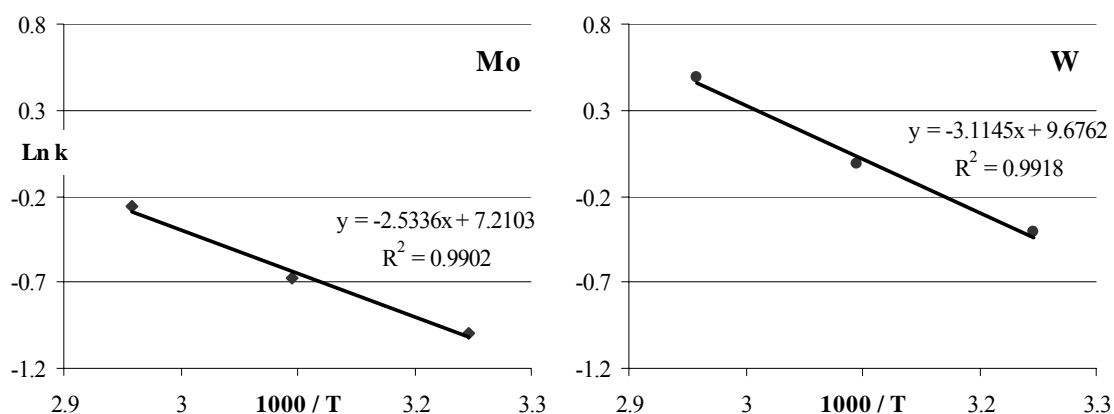


Figura 4.5 Energía de activación para la epoxidación de geraniol en fase acuosa utilizando molibdeno y wolframio como catalizadores.

El ajuste de los datos obtenidos, confirma el orden uno de la reacción y con los datos de la constante cinética, se deduce una energía de activación de 74.7 KJ/mol, para la reacción catalizada por el molibdeno y de de 91.8 KJ/mol, para la catalizada por wolframio.

#### 4.2.2. Reacciones en medio no acuoso

En las tablas 4.11, se presentan los resultados de la epoxidación de geraniol sobre catalizadores homogéneos en las mezclas de reacción no acuosa (N). En cada tabla, se indica la fuente de metal y la cantidad utilizada de ella, para una relación molar 1:1000 respecto del geraniol, excepto en el caso del vanadio, para el cual fue necesario utilizar la proporción 1:10000, debido a que la alta velocidad de reacción con mayor contenido de metal no permitía un adecuado control. La figura 4.6 presenta la evolución de las reacciones de la mezcla no acuosa, en los términos de conversión y selectividad definidos en el apartado 4.

Tabla 4.11 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones no acuosas  
Sin catalizador

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.97	1.00	0.99	0.96	0.98
Peróxido	1.00	0.97	0.98	1.00	0.97	0.95
2-3 Epóxido	0.00	0.01	0.03	0.04	0.01	0.02

Catalizador de titanio:  $Ti (BuO)_4$ , 17 mg.

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.96	0.96	0.96	0.99	0.98
Peróxido	1.00	0.97	0.94	0.96	0.95	0.94
2-3 Epóxido	0.00	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02

Catalizador de vanadio  $VO (iPrO)_3$ , 1..2 mg.

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				
	0	0.1	0.5	1	2
Geraniol	1.00	0.56	0.54	0.54	0.53
Peróxido	1.00	0.22	0.10	0.06	0.06
2-3 Epóxido	0.00	0.42	0.41	0.40	0.39

Catalizador de molibdeno:  $MoO (iPrO)_4$ , 20 mg.

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.82	0.62	0.46	0.36	0.29
Peróxido	1.00	0.79	0.52	0.32	0.17	0.08
2-3 Epóxido	0.00	0.18	0.24	0.34	0.45	0.50

Catalizador de wolframio  $WO (iPrO)_4$ , 25 mg

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)			
	0	0.1	0.5	1
Geraniol	1.00	0.38	0.10	0.10
Peróxido	1.00	0.30	0.03	0.03
2-3 Epóxido	0.00	0.62	0.79	0.82

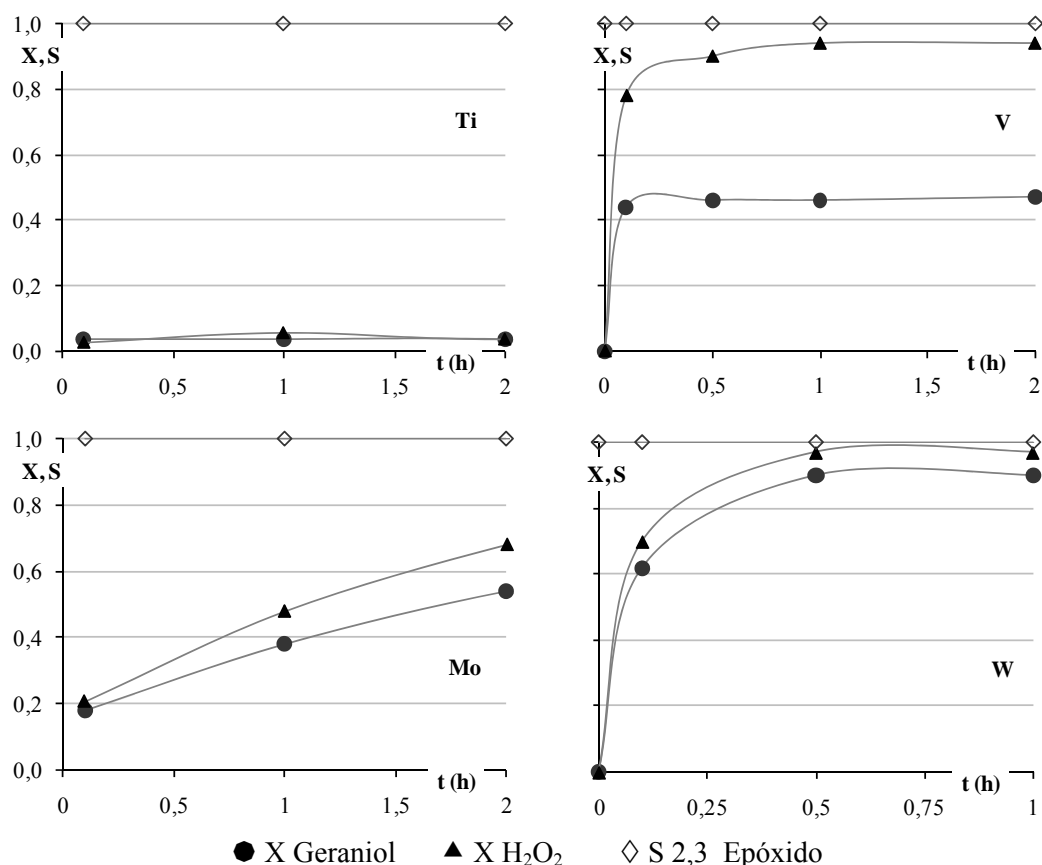


Figura 4.6 Evolución de la epoxidación de geraniol en las mezclas de reacción homogénea no acuosa.

Ninguna de las reacciones de la fase no acuosa presenta un perfil que pueda describirse por una exponencial simple, por lo que se puede suponer, la existencia de otros efectos asociados al mecanismo de recepción y entrega de oxígeno.

Asimismo, puede observarse, que para la mezcla de reacción no acuosa con titanio como catalizador, la reacción no avanza de forma análoga a lo observado en fase acuosa. Este hecho confirma que la formación del complejo peroxo de titanio inhibe su acción catalítica, sin que ello dependa de la presencia de agua en el medio de reacción, o del disolvente utilizado. Como era previsible tras los experimentos previos, las reacciones de epoxidación de geraniol catalizadas por V, Mo y W, en fase no acuosa son mucho más rápidas que en la fase acuosa debido a la densidad de puentes de hidrógeno presentes en cada caso.

Para el caso del vanadio, puede apreciarse que en los primeros instantes, la reacción avanza muy rápido aún cuando, en este caso, la proporción de vanadio a sustrato utilizada es 1:10000. Sin embargo, aunque la selectividad hacia 2,3 epóxido es aceptable, la eficiencia de peróxido es baja, menor del 50%. El rápido avance de la reacción y la presencia de agua, derivada del peróxido de hidrógeno, confirman que en la fase acuosa, es la presencia del n-propanol la que inhibe la acción catalítica de este metal. Es de suponer, que una reducción en la proporción del catalizador a sustrato, mejoraría tanto la conversión efectiva, hacia el epóxido, como la eficiencia de peróxido.

Se observa, que la conversión de geraniol en la reacción de la mezcla no acuosa catalizada por molibdeno, presenta un perfil semejante al de la reacción de la fase acuosa. Puede decirse entonces, que el cambio de disolvente no conduce a cambios en las especies catalíticas. Sin embargo, en este caso, parte del peróxido de hidrógeno se pierde por la descomposición no productiva.

Finalmente, por comparación de las figuras 4.6 y 4.3 puede observarse que con el wolframio como catalizador, la reacción es mucho más rápida que la de la mezcla acuosa, y que la selectividad en la conversión del geraniol hacia 2,3 epoxigeraniol se mantiene cerca del 100%.

El resultado de las reacciones en fase no acuosa con molibdeno y wolframio, difiere respecto al de las reacciones de la fase acuosa, en la velocidad de la epoxidación, y en que se observa descomposición no productiva del peróxido de hidrógeno. Si se asume, que el cambio de disolvente no conduce a cambios en las especies catalíticas y dado que las concentraciones de sustrato y oxidante son iguales, el resultado indica que el descenso en la concentración de peróxido de hidrógeno, es la causa del cambio en la velocidad de las dos reacciones paralelas, en un efecto idéntico al que se describió en el apartado 4.1.4.

Asumiendo como válido, el mecanismo de recepción y entrega directas propuesto en el apartado 2.4, si el oxígeno se recibe lento y se entrega rápido, la concentración del intermedio peroxo tiende a cero en todo momento; si por el contrario, la limitante de la velocidad, es la entrega del oxígeno, la concentración del intermedios peroxo será constante e igual a la máxima concentración del catalizador. Puesto que para la descomposición no productiva del peróxido, en la mezcla no acuosa, se requiere del intermedio peroxo, el resultado confirma que la etapa limitante es la de entrega del oxígeno. Además, la entrega del oxígeno puede darse, bien al sustrato, para producir el epóxido; o bien a otro radical  $O^{\cdot-}$ , para formar el  $O_2$ , lo cual implica que el mismo sistema catalítico peroxo-metal puede ser útil para otro tipo de oxidaciones parciales de compuestos orgánicos. Finalmente, el mecanismo de reacción propuesto, también es acorde con la estabilidad de las disoluciones de peróxido de hidrógeno en fase acuosa: cuando no existe una molécula que reciba el oxígeno, la reacción se detiene.

Finalmente, el estudio de la epoxidación de geraniol en fase líquida homogénea conduce a resultados acordes con lo que cabe esperar de un mecanismo de sistema de epoxidación por recepción y entrega de oxígeno en presencia de metales  $d^0$ .

### 4.2.3. Efectos de modificadores

De acuerdo con lo descrito en el apartado 2.3, pueden modificarse los resultados de una reacción por variación del entorno molecular del centro catalítico, esto es, por ligandos que se ubican en la primera esfera de coordinación del metal y por tanto, en cantidades estequiométricas respecto de este. También pueden modificarse los resultados añadiendo a la mezcla de reacción otras sustancias en cantidades estequiométricas o aún mayores, respecto de oxidante o sustrato. En ambos casos, el modificador altera el sistema de reacción mediante excesos de carga, que modifican tanto la disponibilidad de una especie química como las energías de activación, de manera que se modifica la respuesta de todo el sistema.

Para estudiar la influencia de los modificadores del entorno del metal, se utilizó molibdato de sodio, frente al molibdato de amonio utilizado en las reacciones anteriores. Para estudiar la influencia de los modificadores de los reactivos en la mezcla acuosa, se reemplazó el n-propanol por metanol y en la mezcla no acuosa, se reemplazó el acetato de etilo por acetona.

La tabla 4.12 presenta los resultados obtenidos para la reacción de epoxidación del geraniol en la mezcla estándar de la fase acuosa, utilizando como catalizador el molibdato de sodio. La figura 4.7 presenta, para comparación, los perfiles de la epoxidación de geraniol obtenidos con ambas sales.

Tabla 4.12 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de la reacción no acuosa catalizada por el molibdato de sodio

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.96	0.89	0.78	0.62	0.48
Peróxido	1.00	0.98	0.78	0.61	0.37	0.22
2-3 Epóxido	0.00	0.03	0.11	0.22	0.38	0.50

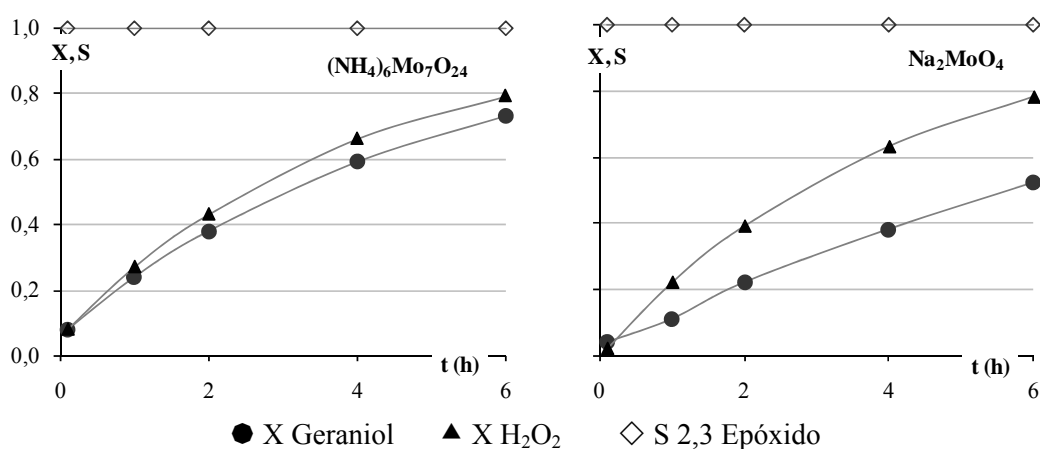


Figura 4.7 Comparativa de la evolución de la epoxidación de geraniol al utilizar como catalizador las dos sales de aniones del molibdeno

Puede apreciarse, como la conversión del peróxido ronda en ambos casos el 79%, pero la conversión de geraniol en uno es del 73%, mientras que en el otro es del 52%, es decir, la descomposición no productiva del peróxido pasa de un 8% a un 30% cuando se utiliza la sal sódica como fuente de molibdeno. Este hecho confirma, que la reacción de descomposición no productiva del peróxido es competitiva a la de la epoxidación

La similitud en el perfil de consumo del peróxido para ambos catalizadores, indica que el número de los centros catalíticos activos es igual, lo que permite considerar que, a pesar de que las fuentes metal son monómero y oligómero respectivamente, la especie activa es, posiblemente, la misma. Sin embargo, no es posible diferenciar qué especie pueda ser la responsable del efecto catalítico. Asimismo, puede apreciarse la influencia de los ligandos en el entorno del centro activo, pues la mínima concentración de iones amonio de la sal del catalizador, estabiliza el complejo peroxo metal durante el tiempo suficiente para permitir que la epoxidación sea la reacción preferente.

La tabla 4.13 presenta los resultados obtenidos para epoxidación del geraniol en la mezcla acuosa, al reemplazar el disolvente n-propanol por metanol y utilizando como catalizador el molibdato de amonio. La figura 4.8 presenta, para comparación, los perfiles de la reacción obtenidos con ambos disolventes.

Tabla 4.13 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de la reacción de la mezcla acuosa, con metanol como disolvente y molibdato de amonio como catalizador

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.87	0.52	0.33	0.16	0.11
Peróxido	1.00	0.85	0.48	0.27	0.07	0.04
2-3 Epóxido	0.00	0.13	0.48	0.67	0.84	0.89

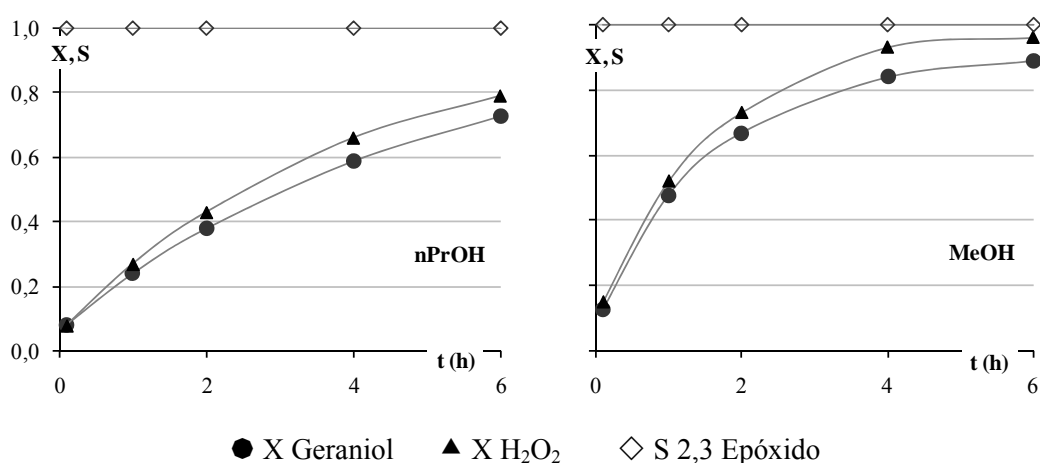


Figura 4.8 Comparativa de la evolución de la epoxidación de geraniol al utilizar dos alcoholes como disolventes acuosos con molibdato de amonio como catalizador

En la figura 4.9 puede apreciarse que en el metanol, la velocidad de reacción del geraniol aumenta, como cabía esperar. El pequeño tamaño de la molécula del metanol frente al n-propanol mejora la difusividad de reactivos y productos. Este efecto, resulta más importante, que el de una posible reducción en la velocidad, debido al aumento de la densidad de puentes de hidrógeno en el metanol respecto al n-propanol. Parece normal, que los dos efectos no se compensen por completo y como resultado aparecen cambios apreciables en la velocidad de la epoxidación.

La tabla 4.14 presenta los resultados obtenidos para epoxidación del geraniol en la mezcla acuosa, al reemplazar el disolvente n-propanol por metanol y utilizando como catalizador el wolframato de sodio. La figura 4.9 presenta, para comparación, los perfiles de la reacción obtenidos con ambos disolventes.

Tabla 4.14 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de la reacción de la mezcla acuosa, con metanol como disolvente y wolframato de sodio como catalizador

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					
	0	0.1	1	2	4	6
Geraniol	1.00	0.90	0.64	0.40	0.21	0.14
Peróxido	1.00	0.89	0.60	0.35	0.14	0.04
2-3 Epóxido	0.00	0.10	0.36	0.59	0.78	0.85

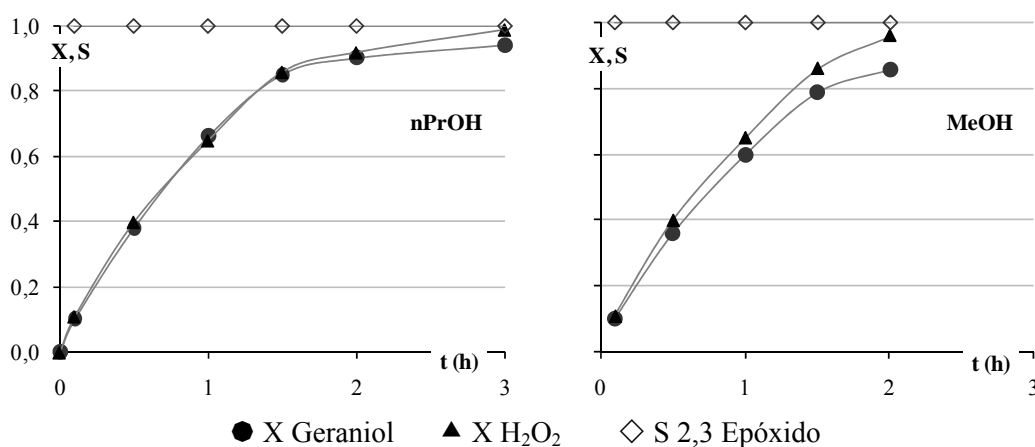


Figura 4.9 Comparativo de la evolución de la epoxidación de geraniol al utilizar dos alcoholes como disolventes acuosos con wolframato de sodio como catalizador

En la figura puede apreciarse, que el cambio en la velocidad de epoxidación de geraniol con el cambio del alcohol, es mínimo, resultado que contrasta con el obtenido para el catalizador de molibdeno. En este caso, parece evidente que los efectos de difusividad y puentes de hidrógeno se compensan. Sin embargo, en la reacción con el molibdeno se ha mostrado que el efecto de la difusividad es mayor que el de los puentes de hidrógeno, de manera que la explicación parece insuficiente. Conviene recordar ahora que los metales de transición pueden formar aductos con bases de Lewis débiles, como los alcoholes, con enlaces más energéticos, de mayor estabilidad, a mayores estados de oxidación del metal. De esta manera, es posible decir que, en este

caso, el metanol parece tener un efecto adicional sobre el catalizador, reduciendo la velocidad del ciclo catalítico por su complejación con la especie catalítica

La tabla 4.15 presenta los resultados obtenidos para la epoxidación del geraniol en la mezcla no acuosa, al reemplazar el disolvente acetato de etilo por acetona utilizando como catalizador el molibdato de amonio. En la figura 4.10 se presentan, los perfiles de la reacción obtenidos con ambos disolventes, con fines comparativos.

Tabla 4.15 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de la reacción de la mezcla no acuosa, con acetona como disolvente y molibdato de amonio como catalizador

Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				
	0	0.1	1	2	3
Geraniol	1.00	0.76	0.52	0.36	0.18
Peróxido	1.00	0.69	0.48	0.29	0.08
2-3 Epóxido	0.00	0.21	0.46	0.59	0.73

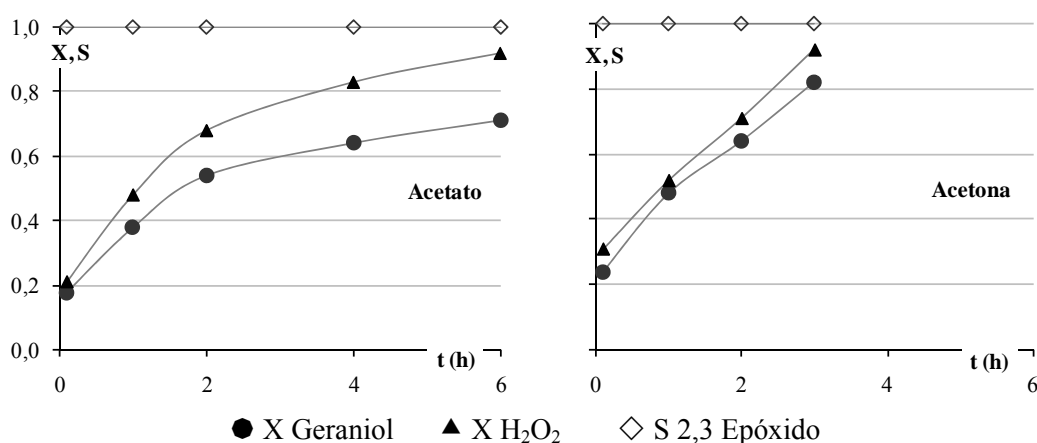


Figura 4.10 Comparativo de la evolución de la epoxidación de geraniol al utilizar disolventes no acuosos, con molibdato de amonio como catalizador.

En la acetona, tanto la difusividad como la densidad de puentes de hidrógeno, favorecen la epoxidación del geraniol; por el primer efecto, se mejora la velocidad de la reacción y por el segundo, se consigue una adecuada reducción de la descomposición no productiva del peróxido de hidrógeno.

El estudio del efecto de los modificadores de reacción, permite confirmar la fuerte influencia que tiene la concentración de los puentes de hidrógeno, en la velocidad de la epoxidación. El disolvente, también actúa sobre la velocidad de la reacción, ya que por su tamaño molecular, afecta a la difusividad del sustrato y del oxidante.

Por otro lado, puede apreciarse, que ninguno de los modificadores llega a cambiar la selectividad del sistema catalítico, en la conversión de geraniol a 2,3 epoxigeraniol. El sistema es difícil de cambiar en cuanto a los productos, que sólo conducen a la epoxidación. Desafortunadamente, no aparecen signos que indiquen la posibilidad de variar la regioselectividad de la epoxidación y tampoco de conseguir la epoxidación del doble enlace de 6,7.

#### 4.2.4. Espectros electrónicos de los intermedios catalíticos

Los espectros de absorción UV Vis reflejan saltos de electrones entre orbitales moleculares, por excitación hacia niveles de mayor energía. Puesto que la energía de la radiación visible es menor que la del ultravioleta, una molécula, o especie molecular, que absorbe en el visible, será más reactiva que una que absorbe en el ultravioleta (Portier, 2003). A fin de investigar la reactividad de las especies involucradas en el efecto catalítico de las especies de metales  $d^0$ , se midieron los espectros UV Vis de disoluciones de las sales en sus estados oxo y peroxo.

En la figura 4.11 se muestran los cuatro espectros de cada especie metálica en distintas disoluciones y partiendo de distintas fuentes de metal: la sal del metal disuelta en agua a una concentración 1.25mM (sal); el alcóxido disuelto en n-propanol a una concentración 1.25mM. (alcx); la sal del metal en una concentración 1.25mM en una disolución de  $H_2O_2$  1.25M en n-propanol, que imita la mezcla acuosa de reacción. (Px A); el alcóxido del metal a una concentración 1.25mM, en disolución de  $H_2O_2$  1.25M en acetato de etilo, que imita la disolución no acuosa de reacción (Px N). Como blancos espectrales se utilizan los disolventes o disoluciones sin metal.

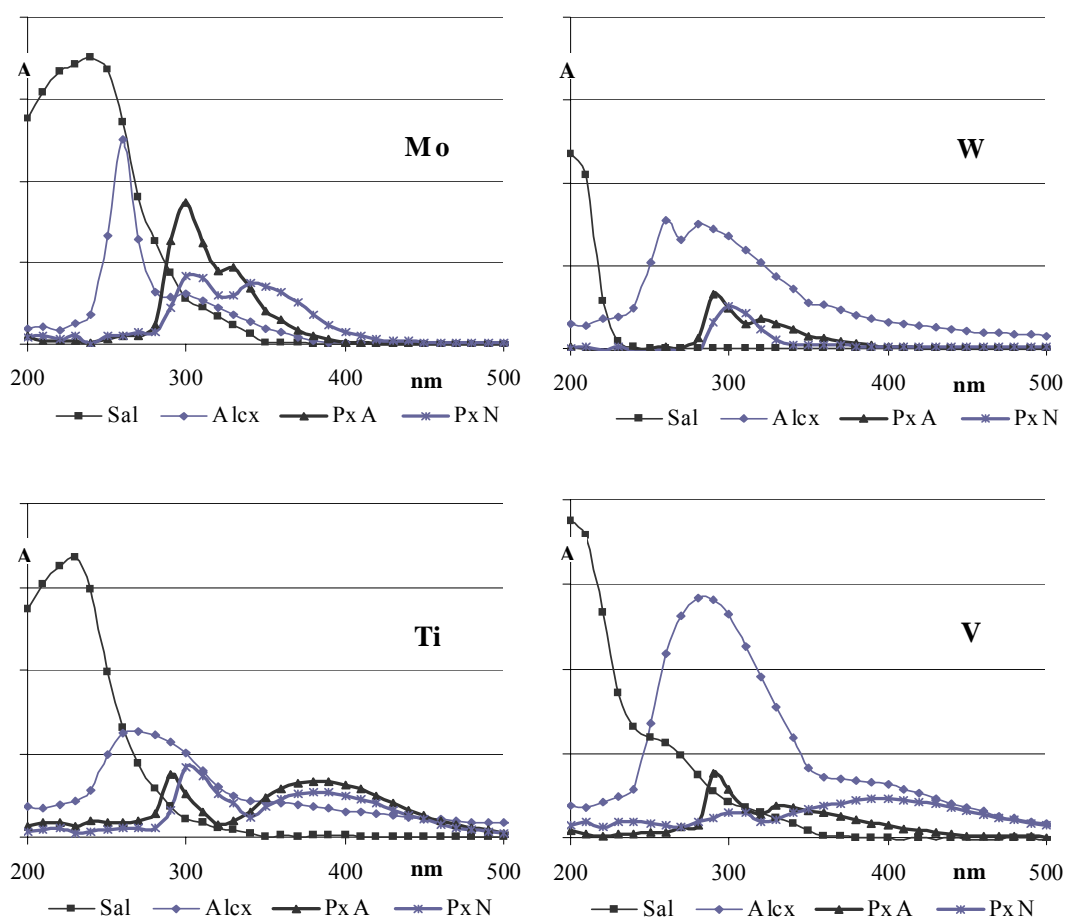


Figura 4.11 Espectros UV de las especies de metal

Los espectros de las sales de metal disueltas en agua, son los de los aniones solvatados; para permitir el salto electrónico, requieren de la mayor energía, como corresponde a las especies más estables. Los espectros de alcóxidos, desplazan sus máximos de absorción hacia el visible, y son un poco más reactivos, mientras que en los complejos peroxoA y peroxoN el desplazamiento hacia el visible es aún mayor. De acuerdo con esta respuesta espectral, el orden de la reactividad de las especies, de menor a mayor será sal, alcóxido, peroxo. Los complejos peroxoN muestran un ligero desplazamiento de sus máximos espectrales hacia el visible, respecto de los peroxoA, indicando que serán un poco más reactivos. El resultado obtenido se corresponde con los resultados de estabilidad de peróxido del apartado anterior.

#### 4.2.5. Conclusiones

Las reacciones de epoxidación de geraniol, utilizando catalizadores de metales  $d^0$  en fase líquida homogénea, han mostrado que la selección de los componentes del sistema de reacción ha sido acertada, en cuanto a que se consiguen reacciones selectivas, libres de subproductos no deseados. Dicha selectividad, junto con una razonable velocidad y un perfil de reacción que puede ser descrito por una exponencial simple, parecen confirmar el mecanismo de recepción y entrega directas del oxígeno. Sin embargo, estas reacciones han resultado todas selectivas hacia la producción del 2,3 epoxigeraniol, de manera que no han aportado información de valor hacia la obtención del epóxido 6,7 y un consecuente cambio en la regioselectividad de la reacción.

Asimismo, se ha comprobado la importancia de los enlaces por puentes de hidrógeno, en la actividad de los catalizadores y en la estabilidad del peróxido de hidrógeno, con fuerte influencia en la velocidad y en la eficiencia atómica de la reacción. La selectividad de la reacción, ha facilitado la separación del producto de epoxidación 2,3 epoxigeraniol en buenas condiciones de pureza (apéndice 2).

El estudio de reacciones en presencia de modificadores, ha mostrado que su efecto es debido a los puentes de hidrógeno y que pequeños cambios en la concentración de esos puentes de hidrogeno en el entorno del centro catalítico, causan cambios importantes en la velocidad de la reacción.

Finalmente, los espectros UV vis revelan que el intermedio peroxo es de mayor energía. Puede decirse entonces, que el metal activa el peróxido, facilitando el efecto catalítico.

### 4.3. Catalizadores heterogéneos de referencia

Tras las reacciones en fase homogénea, se estudió la epoxidación de geraniol sobre tres catalizadores utilizados ampliamente en reacciones de oxidación parcial: Un xerogel de titanio, la zeolita de titanio de estructura BEA (Ti Beta) y la zeolita de titanio de estructura MFI (TS1) (Perego, 2001). Estos catalizadores han sido bien estudiados e incluso se utilizan en procesos industriales; además, los tres son ejemplo de catalizadores heterogéneos simples de preparar, con buena incorporación del metal, excelente estabilidad, y buena selectividad en reacciones de oxidación con peróxidos orgánicos y/o peróxido de hidrógeno. A todo ello, se suma el hecho de que el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS-UCM), dentro del cual se realizó este trabajo, posee una dilatada experiencia en su preparación y aplicación a reacciones de oxidación en fase líquida (Saenz, 2004).

A tal efecto, se preparan y caracterizan los materiales con titanio a utilizar en la epoxidación. Además, se verificó la estabilidad del metal en su soporte, tras la reacción.

#### 4.3.1. Caracterización de los materiales preparados

La figura 4.12 presenta los espectros DRX de los materiales de titanio en la red o estructura de soportes silíceos. Los espectros presentados son, en cada caso, idénticos a los correspondientes materiales silíceos sin titanio.

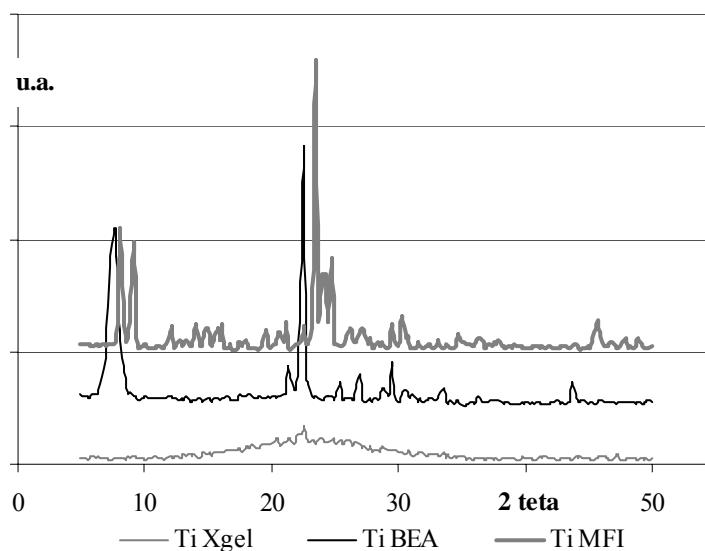


Figura 4.12 Espectro DRX de materiales silíceos con titanio.

En la figura se aprecian espectros bien diferenciados para cada una de las estructuras zeolíticas, que corresponden con los de referencia (IZA, 2005). Por comparación con otros materiales sintetizados previamente en éste grupo de investigación, las zeolitas BEA y MFI, tienen una cristalinidad cercana al 100%, sin diferencias significativas entre las que contienen titanio y los que no. La cristalinidad, medida como la relación del área bajo la curva de los picos de máxima intensidad espectral ( $2\theta = 23.5$  y  $22.5 \pm 0.2$ , para Ti BEA y TS1 respectivamente). Por su parte, el xerogel muestra el halo característico de materiales amorfos, sin presencia de fases sólidas extrañas.

La microscopía electrónica de barrido, SEM, permitió determinar la morfología de estos materiales y evaluar algunas diferencias entre ellos. La figura 4.13 presenta las fotografías de los tres materiales con titanio preparados.

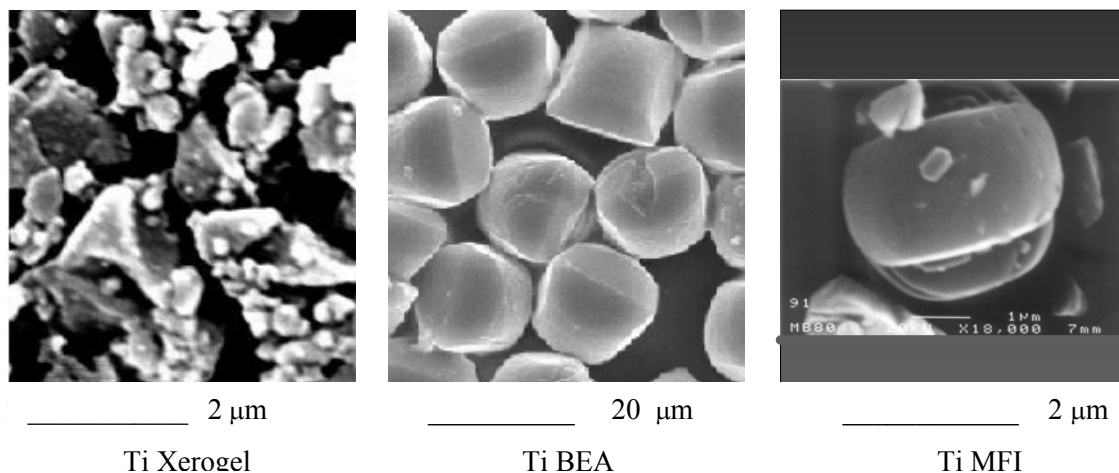


Figura 4.13 Fotografías SEM de los materiales obtenidos

En la figura puede observarse claramente el carácter amorfo del xerogel y cristalino de las dos zeolitas preparadas, que presentan tamaños medios de cristal de  $15 \mu\text{m}$  para la zeolita Ti BEA y de  $2 \mu\text{m}$  para la zeolita Ti MFI.

En la figura 4.14 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a  $77^\circ\text{K}$ , para los tres materiales catalíticos con titanio.

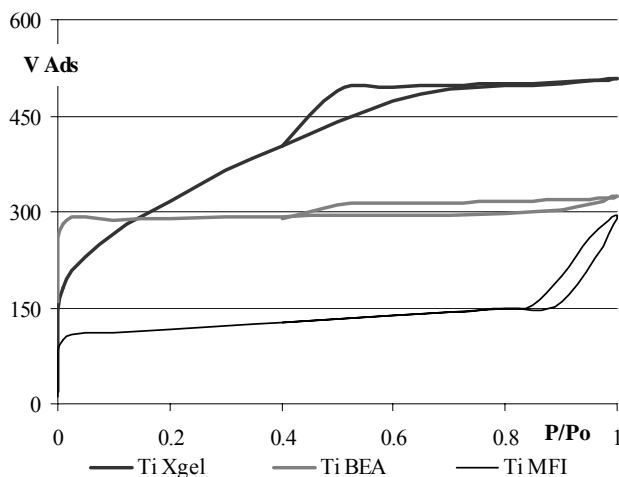


Figura 4.14 Isothermas de adsorción-desorción de los materiales obtenidos

Puede apreciarse que las isothermas para estos materiales son (IUPAC, 1993): de tipo IV para el xerogel mesoporoso, y de tipo I y II para los zeotipos Ti-BEA y TiMFI, respectivamente, a pesar de ser, ambos, materiales microporosos. El ligero aumento de capacidad a presiones relativas superiores a 0.1 así como la histéresis que se observan en el material TiMFI, pueden asignarse a una adsorción en multicapa sobre la superficie externa de los cristales de la muestra así como a que la muestra no sea totalmente cristalina. Por tanto, si

no se tiene en cuenta estos fenómenos, la adsorción en los microporos del zeotipo TiMFI también presentaría una isoterma de tipo I. Mediante la aplicación de los modelos matemáticos adecuados, se obtiene el área específica para los materiales, resultados que se presentan en la tabla 4.16.

Tabla 4.16 propiedades superficiales de los materiales obtenidos

	S BET (m <sup>2</sup> /g)	S ext (m <sup>2</sup> /g)
Si Xerogel	584	--
Ti Xerogel	643	--
Si BEA	449	27.4
Ti BEA	463	25.7
Si MFI	451	33.3
Ti MFI	438	31.4

Los resultados obtenidos son acordes con los encontrados en la bibliografía, tanto para el xerogel como para las zeolitas Ti MFI (Martos, 2004), y la Ti BEA, (Corma, 2002).

En la figura 4.15 se presentan los espectros FTIR para los tres materiales catalíticos con y sin titanio, en la región de interés, entre los 400 y los 1400 cm<sup>-1</sup>.

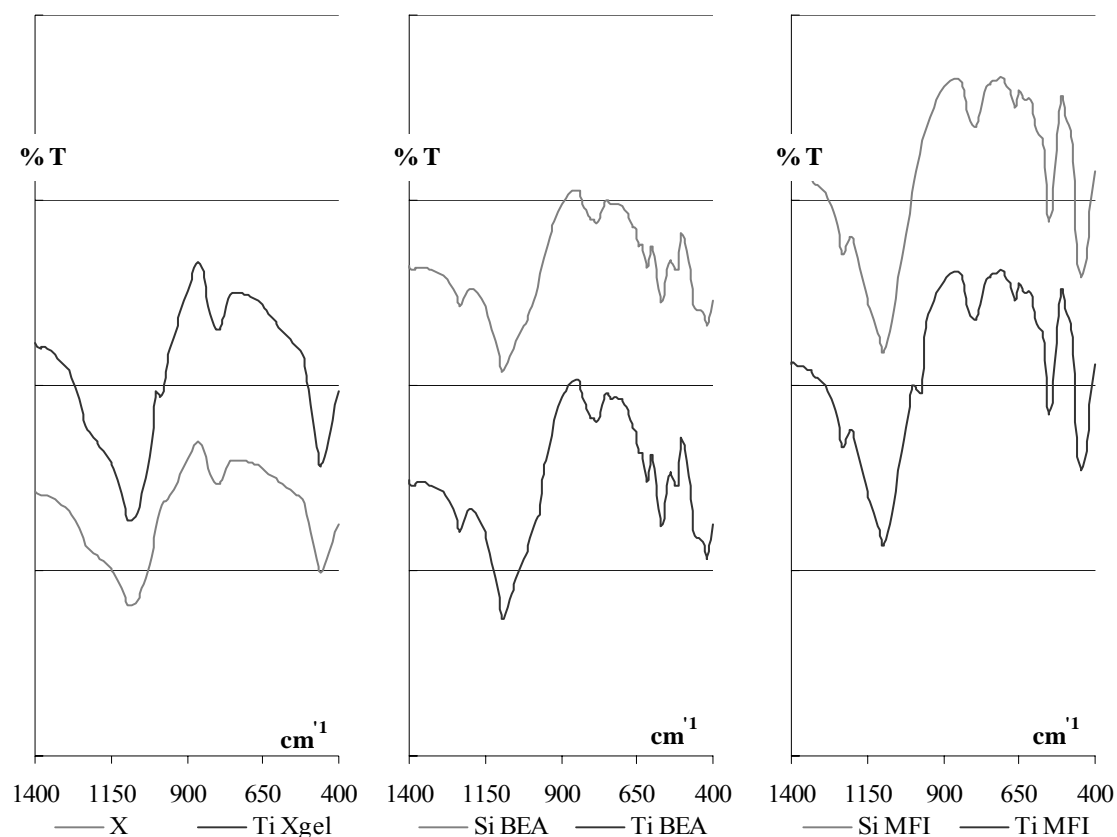


Figura 4.15 región espectral 400 a 1400 cm<sup>-1</sup> (FTIR) de los materiales obtenidos

En todos los espectros se aprecian las bandas atribuidas a los materiales silíceos, que aparecen en las longitudes de onda de 1100 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a vibraciones de tensión asimétrica, y las de vibraciones de tensión simétrica en 800 y 465  $\text{cm}^{-1}$ . También puede apreciarse que, entre estas últimas, no existen bandas adicionales en el caso de los xerogeles, mientras que para las zeolitas cristalinas aparecen tres bandas, en el caso de la zeolita BEA, a los 480, 570 y 620  $\text{cm}^{-1}$ ; y dos bandas el caso de la zeolita MFI, en los 550 y 660  $\text{cm}^{-1}$ . Se confirman así, las estructuras de los materiales preparados. La banda de 960  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida a la presencia de titanio, que en sustitución isomórfica del silicio, es apenas un hombro en los espectros del xerogel y la zeolita Ti MFI, mientras que casi desaparece en el espectro de la zeolita Ti BEA. Este hecho es acorde con la baja concentración de titanio esperada.

La caracterización de los materiales obtenidos, muestra que sus propiedades corresponden con las de los materiales esperados. Para conservar el orden de la presentación definido en este trabajo, se abre un nuevo apartado para evaluar la incorporación del metal a los diferentes soportes silíceos.

#### 4.3.2. Incorporación de titanio a los materiales preparados

La composición de los materiales preparados se determinó mediante fluorescencia de rayos X, FRX. En la tabla 4.17 se presentan los resultados de la incorporación del metal en la red en los materiales de referencia.

Tabla 4.17 Incorporación de titanio en los catalizadores heterogéneos de referencia

Xerogel	Ti Xerogel	Si BEA	Ti BEA	Si MFI	Ti MFI
0.001	0.98	0.000	0.34	0.001	0.93

Los xerogeles de titanio, preparados por el método sol-gel y utilizados como material de partida para la cristalización de la zeolita Ti MFI, presentan una elevada incorporación de forma análoga a lo descrito en la bibliografía (Camacho, 1999). En la preparación de la zeolita Ti BEA, no se consigue un nivel tan alto de incorporación. Asimismo, se observa que los materiales silíceos preparados no contienen titanio.

En la figura 4.16, se presentan los espectros UVDR de los materiales preparados, tanto los que contienen titanio, como de los materiales que no lo contienen.

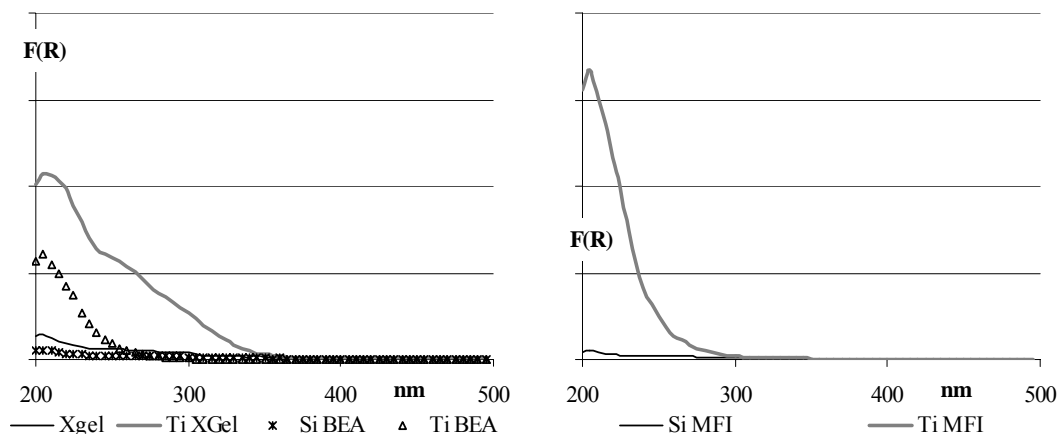


Figura 4.16 Espectros UVDR de los materiales preparados

Los espectros UVDR de materiales síliceos que contienen titanio, han sido estudiados en detalle en la bibliografía (Fierro, 2002), asignándose la primera banda, que aparece a los 212 nm, al titanio en geometría tetraédrica; la segunda a los 264 nm, asignada al titanio en geometría octaédrica, la tercera los 312 nm, a óxidos poliméricos de titanio no incorporados a la red o cristal, y la última, hacia los 350 nm, a óxido de titanio. Sobre esta base, los espectros de la zeolita TS1, muestran una casi perfecta sustitución tetraédrica del titanio, prácticamente exenta de especies en coordinación octaédrica. Para la zeolita Ti BEA aumenta la proporción de especies octaédricas, mientras que en el caso del Ti Xerogel, las especies octaédricas son ya muy importantes. Los espectros muestran además, la diferencia en el contenido de titanio para la zeolita Ti BEA respecto de los otros materiales. El menor contenido de titanio, que ya provocó la reducción de la banda en los  $960\text{ cm}^{-1}$  del espectro infrarrojo, causa también la reducción de la absorción en el ultravioleta.

### 4.3.3. Reacciones de epoxidación de geraniol

En las tablas 4.18 y 4.19 se presentan los resultados de la epoxidación de geraniol sobre catalizadores síliceos con y sin titanio en las mezclas de reacción acuosa y no acuosa. En cada tabla se indica el material y la cantidad utilizada de él, para una relación molar 1:1000 del metal catalizador respecto del geraniol.

En las tablas, puede apreciarse que ninguno de los materiales presenta actividad catalítica en las condiciones de reacción establecidas. Es conocido que los xerogeles son poco reactivos con peróxido de hidrógeno acuoso, pero las zeolitas con titanio sí presentan actividad catalítica; parece entonces que el tamaño molecular del geraniol, es demasiado grande para que pueda penetrar en los poros de las zeolitas. Los materiales que contienen titanio, toman en su superficie el color amarillo propio de los complejos de ese metal, lo que parece indicar que el peróxido accede al material, al menos en su superficie y que el titanio permanece como complejo inhibido por el mismo peróxido.

Tablas 4.18 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de la reacción de la mezcla acuosa

Si Xerogel, 308mg.					Ti Xerogel, 308 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.96	0.94	0.95	0.96		0.93	0.94	0.95	0.94
Peróxido	0.94	0.94	0.94	0.95		0.92	0.94	0.91	0.93
2,3 epóxido	0.02	0.04	0.05	0.04		0.05	0.05	0.04	0.06

Si BEA, 1000 mg					Ti BEA, 1000 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.97	0.94	0.97	0.98		0.94	0.95	0.93	0.92
Peróxido	0.94	0.94	0.94	0.93		0.95	0.94	0.94	0.93
2,3 epóxido	0.02	0.05	0.04	0.04		0.05	0.05	0.05	0.06

Si MFI, 323 mg					Ti MFI, 323 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.99	0.94	0.92	0.98		0.91	0.91	0.89	0.90
Peróxido	0.98	0.92	0.94	0.94		0.90	0.92	0.93	0.91
2,3 epóxido	0.04	0.04	0.05	0.04		0.08	0.07	0.08	0.09

Tablas 4.19 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de la reacción de la mezcla no acuosa

Si Xerogel, 308 mg.					Ti Xerogel, 308 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.93	0.92	0.90	0.91		0.91	0.86	0.88	0.94
Peróxido	0.90	0.87	0.87	0.89		0.95	0.88	0.89	0.95
2,3 epóxido	0.06	0.09	0.09	0.08		0.06	0.06	0.04	0.06

Si BEA, 1000 mg					Ti BEA, 1000 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.98	0.97	0.97	0.94		0.97	0.95	0.96	0.97
Peróxido	0.92	0.97	0.94	0.93		0.97	0.95	0.94	0.89
2,3 epóxido	0.01	0.02	0.04	0.02		0.02	0.03	0.05	0.04

Si MFI, 323 mg					Ti MFI, 323 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.93	0.97	0.96	0.96		0.96	0.91	0.95	0.97
Peróxido	0.92	0.94	0.94	0.94		0.90	0.87	0.88	0.89
2,3 epóxido	0.06	0.04	0.03	0.03		0.01	0.06	0.04	0.04

#### 4.3.4. Estabilidad del metal en el soporte y del soporte.

La tabla 4.20 presenta la estabilidad del metal en la red de los xerogeles, tras las reacciones.

Tabla 4.20 Estabilidad del titanio en los catalizadores heterogéneos de referencia tras las reacciones de epoxidación de geraniol

	Xerogel	BEA	MFI
Acuosa	0.94	0.88	0.99
No acuosa	0.95	0.91	1.00

Aunque la estabilidad del titanio en los soportes es elevada, ello no significa que el contenido del metal también lo sea, ya que este depende de la etapa previa de incorporación. Así mismo, la tendencia de estabilidad sigue el orden: zeolita MFI > xerogel > zeolita BEA, puesto que para ambas zeolitas se espera sustitución de Si por Ti en coordinación tetraédrica, parece posible que la estructura de la zeolita BEA resulte comprometida en el curso de la reacción. Para confirmarlo, en la tabla 4.21 se presentan los resultados de los análisis de cristalinidad para las zeolitas TiBEA y TiMFI, tras ser utilizadas en las reacciones de epoxidación de geraniol, acuosa y no acuosa.

Tabla 4.21 Cristalinidad de los zeotipos de titanio tras las reacciones

Ti BEA		Ti MFI	
Acuosa	No acuosa	Acuosa	No acuosa
0.83	0.86	0.96	0.98

Se observan diferencias significativas en la cristalinidad de la zeolita TiBEA, respecto de las iniciales. Este hecho pone de manifiesto que la inestabilidad de la estructura de la zeolita es la causante de la pérdida de titanio en ese material, y confirma lo observado en la bibliografía (Carati et Al, 1999).

En la figura 4.17 se presentan los espectros UVDR del material tras el lavado y tras las reacciones acuosa y no acuosa, momentos I, A y N respectivamente, desplazados unos de otros para facilitar la comparación. Conviene destacar que los espectros fueron tomados el mismo día, en condiciones iguales para todos los materiales.

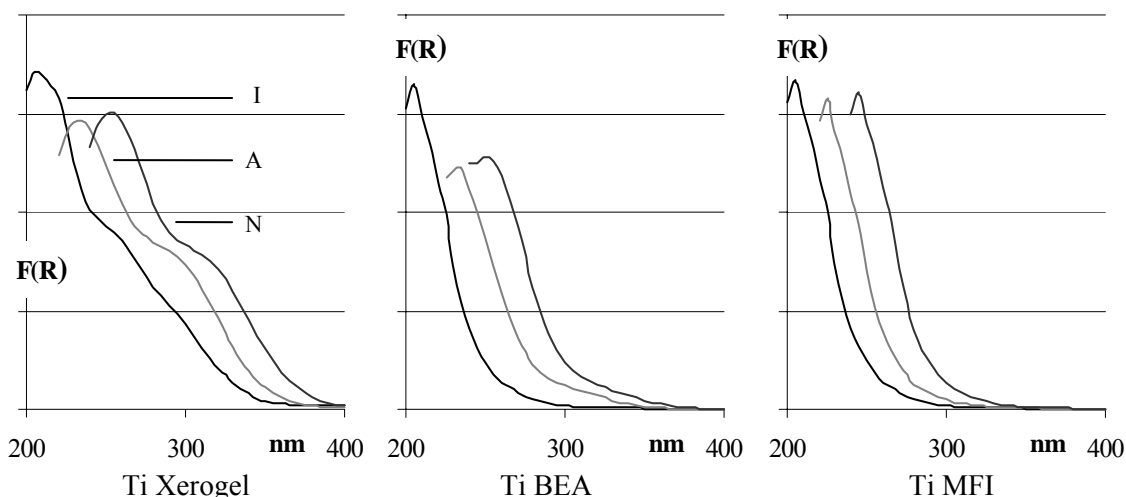


Figura 4.17 Comparativa de espectros UVDR. En todos los casos, de izquierda a derecha, material con metal en los momentos I, A y N respectivamente

Puede observarse que los espectros de los xerogeles de titanio tras las reacciones acuosa y no acuosa muestran una menor absorción, relacionada con la pérdida de metal ya detectada previamente (tabla 4.20); además, resulta evidente un aumento en la proporción de las especies que absorben a 264 nm, esto es, las especies octaédricas, sin que se puedan apreciar diferencias significativas entre las curvas correspondientes a los materiales tras las reacción acuosa y no acuosa. Asimismo, los espectros de la zeolita Ti BEA tras la reacción acuosa y no acuosa muestran la pérdida de metal, mientras que los espectros de la zeolita Ti MFI no presentan diferencias significativas entre sí, conforme a lo observado por FRX. Finalmente, los espectros de las zeolitas Ti BEA y Ti MFI no presentan la banda correspondiente a las especies octaédricas.

#### 4.3.5. Conclusiones

De los materiales de referencia preparados, el xerogel de titanio y los zeotipos Ti Beta y TS1, es esta última la que presenta la mayor incorporación y estabilidad del metal en la estructura. Asimismo, la estructura MFI es más estable que la BEA en reacción.

Los materiales heterogéneos de referencia, se han mostrado inactivos en la epoxidación del geraniol, tanto en fase acuosa como no acuosa. Sin embargo, se puede concluir que los reaccionantes son estables en presencia de los soportes, es decir, no se producen reacciones paralelas ni la descomposición no productiva del peróxido de hidrógeno.

#### 4.4. Xerogeles con metal en red a partir de los alcóxidos

El método sol-gel para la preparación de xerogeles de sílice con metal, parte de la hidrólisis ácida de un alcóxido de silicio (TEOS), para llevarlo al estado sol, seguida de la adición de un alcóxido de metal, que se disuelve sin alterar el estado sol, de manera que se neutraliza la masa hasta alcanzar el estado gel. De acuerdo con la bibliografía (Bradley, 1989), la eficacia en la incorporación del metal, depende del control de las diferencias en la velocidad de hidrólisis del alcóxido de metal, respecto de la de la fuente de silicio. Dado que los alcóxidos de metal poseen una velocidad de hidrólisis mayor que la del silicio, para reducirla, se agregan después de conseguir la hidrólisis del TEOS, hecho que evita el contacto directo del alcóxido con el agua. Adicionalmente, la velocidad de la hidrólisis de los alcóxidos metálicos, también puede reducirse operando a temperatura próxima a 0° C.

Por otra parte, la neutralización que conduce al gel, implica un rápido entrecruzamiento de las cadenas silíceas y de metal. Durante el envejecimiento o maduración del gel, el entrecruzamiento y la condensación continúan, aunque a muy baja velocidad, en un proceso que favorece la incorporación del metal y reduce el área superficial.

De esta manera, las variables objeto de estudio en la preparación de xerogeles a partir de los alcóxidos, fueron la temperatura de adición del alcóxido al sol (0 y 25 °C) y el tiempo de maduración del gel antes de la etapa de secado (0 y 72 h). Se prepararon xerogeles con los cuatro metales seleccionados y un blanco sin metal en cada una de esas condiciones. La tabla 4.22 presenta las condiciones de preparación de los materiales que se utilizaron en estos experimentos.

Tabla 4.22 Preparación de los xerogeles con metal en red a partir de alcóxidos

Condiciones de preparación	
Envejecimiento h	Temperatura °C
0	0
0	25
72	0
72	25

##### 4.4.1. Incorporación de los metales a la red del xerogel

La tabla 4.23 presenta los resultados de la incorporación del metal en la red de los xerogeles. En la tabla, se han incluido los valores promedio de metal incorporado, porque indican una tendencia diferente para cada metal. Conviene decir, que los xerogeles recién preparados presentan partículas coloreadas de una segunda fase sólida (óxido): los de vanadio, ámbar; los de molibdeno, azul suave y los de wolframio, amarillo débil. Sin embargo, una vez lavados y calcinados de nuevo, su apariencia es casi blanca y homogénea, sin evidencia a la vista de otras fases sólidas, aunque los sólidos con vanadio, evolucionan hacia el color ámbar en presencia de la humedad ambiental.

Tabla 4.23 Incorporación de metales a la red del xerogel

Xerogel		Blanco	Ti	V	Mo	W
Envejecimiento (h)	Temperatura °C					
0	0	--	0.86	0.21	0.36	0.67
0	25	--	0.95	0.24	0.31	0.55
72	0	--	0.83	0.18	0.42	0.51
72	25	--	0.96	0.16	0.38	0.72
Promedio			0,90	0,20	0,37	0,61

En la tabla puede observarse, que la tendencia de los metales a la incorporación en la red del xerogel mediante el método sol-gel, es  $Ti > W > Mo > V$ . Conviene recordar que, en el estado sol como en cualquier disolución, el alcóxido de metal habrá alcanzado un equilibrio entre sus especies  $M(OR)_4$ ,  $(OH)M(OR)_3$ ,  $(OH)_2M(OR)_2$ ,  $(OH)_3M(OR)$ ,  $(OH)_4M$ , y las de la disolución acuosa  $M \cdot (H_2O)_n$ , del cual dependerá la incorporación de ese metal particular al xerogel (Inczedki, 1976). En el método sol-gel se asume que la especie más hidroxilada del metal participa mejor en la copolimerización con la especie hidrolizada de sílice  $Si(OH)_4$ . Es posible proponer entonces, que la incorporación se ve favorecida por una mayor proporción de la especie más hidrolizada del metal  $M(OH)_4$ .

Los mejores resultados de incorporación de titanio se obtienen, cuando la adición del alcóxido de metal al sol de sílice, se realiza a  $0^\circ C$  respecto de los preparados por adición a  $25^\circ C$ . Para los demás metales, no se evidencia mejor incorporación por la adición del alcóxido a una de las dos temperaturas seleccionadas, lo que significa que para ellos, la velocidad de la hidrólisis no es una variable de importancia experimental.

Así mismo, los resultados indican que la incorporación de los metales en los xerogeles maduros, no es diferente de la correspondiente en los materiales frescos. El efecto de la maduración en la incorporación de metal, se atribuye a la consolidación lenta de la red del xerogel, que permite la polimerización y el entrecruzamiento, aumentando el peso molecular de la macromolécula y reduciendo el área superficial del material. Para evaluar el efecto de la maduración en los materiales producidos, se determinaron las áreas superficiales para los xerogeles lavados y calcinados, que se presentan en la tabla 4.24.

Tabla 4.24 Área superficial de los xerogeles

Xerogel		Blanco	Ti	V	Mo	W
Envejecimiento (h)	Temperatura °C					
0	0	540	558	578	571	610
0	25	577	654	644	638	568
72	0	578	616	593	616	643
72	25	553	543	531	582	598
Promedio		562	593	587	602	605

Los xerogeles preparados tienen un área específica que se corresponde con lo esperado para éste tipo de materiales, si bien no se observan diferencias significativas entre ellas. De hecho, el valor promedio es de  $592 \text{ m}^2/\text{g}$  con una desviación estándar de  $38 \text{ m}^2/\text{g}$ . Se puede inferir, que las áreas superficiales de los xerogeles frescos no resultan significativamente diferentes a las de los xerogeles envejecidos, por tanto, puede concluirse que, en el intervalo de tiempos de envejecimiento estudiado, el efecto de esta variable es despreciable.

La figura 4.18 presenta los espectros UVRD, agrupados por metal a fin de evaluar la coordinación de las especies metálicas incorporadas.

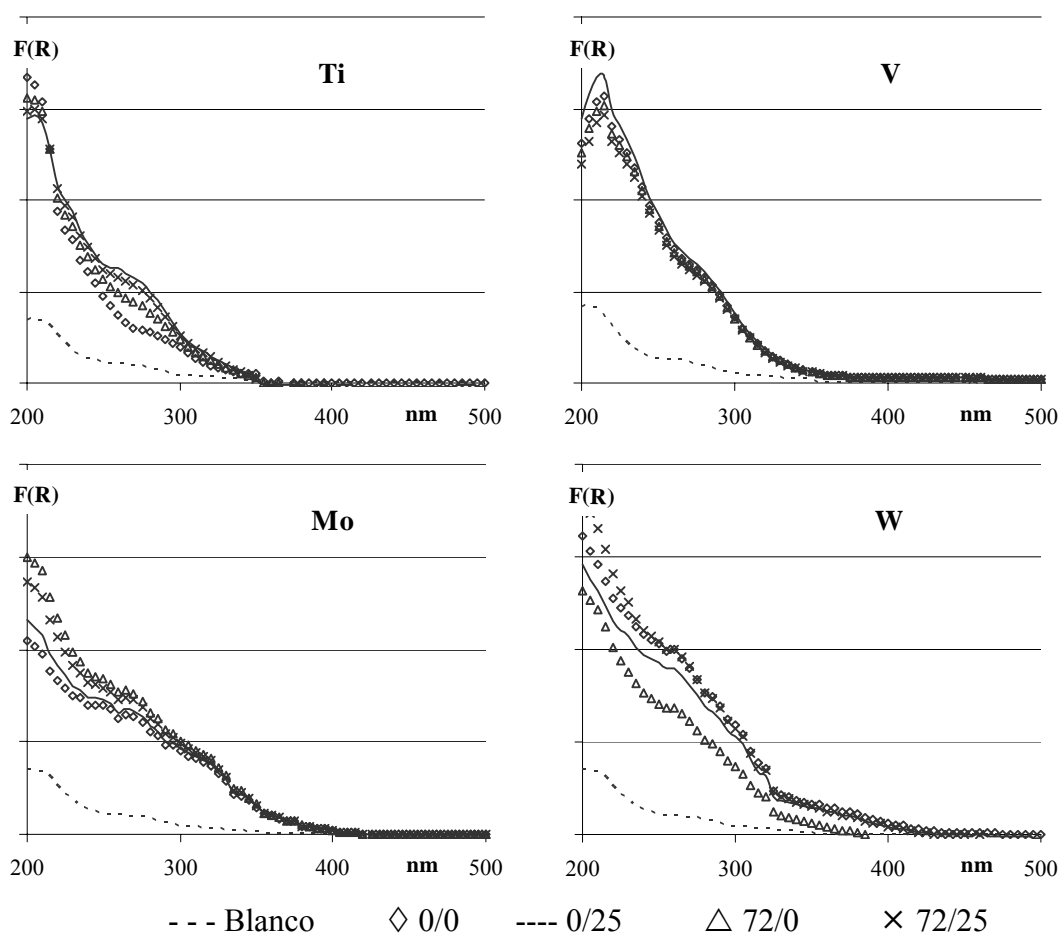


Figura 4.18 Espectros UVRD de los xerogeles preparados a partir de los alcóxidos, en las condiciones de la tabla 4.22

Puede observarse en los espectros xerogeles con titanio tetraédrico, cerca los 210 nm y octaédrico de amplia absorción en los alrededores de 264 nm (Fierro, 2001). No aparecen absorciones a longitudes de onda superiores, asociadas a las especies de óxido. Los espectros UVRD de los xerogeles con V, Mo y W muestran la presencia de los metales con máximos cerca de 215 nm, que sólo pueden corresponder a especies tetraédricas, otros máximos cercanos a 250 nm asociados a especies octaédricas, y colas de absorción por encima de 300 nm que deben corresponder a porciones de óxido. Los espectros obtenidos para cada metal son muy similares entre sí, hecho indicativo de la escasa influencia de las variables de preparación estudiadas en los productos obtenidos.

#### 4.4.2. Reacciones de epoxidación de geraniol

Como era previsible por los resultados de la caracterización de los materiales, las reacciones de epoxidación de geraniol, presentaron resultados similares para cada uno de los grupos de xerogeles preparados con un mismo metal. A fin de no repetir información de poca utilidad, para el análisis de los resultados de la epoxidación de geraniol, se han seleccionado los xerogeles obtenidos por adición de la fuente de metal a 0°C, no envejecidos (0 h).

En las tablas 4.25 y 4.26 y en las figuras 4.19 y 4.20, se presentan los resultados obtenidos para la epoxidación de geraniol en las mezclas de reacción acuosa y no acuosa, sobre los catalizadores de xerogel con metal en red a partir de los alcóxidos. No se incluyen los resultados obtenidos para los soportes sin metal, inactivos y con resultados que no se diferencian de los obtenidos para los materiales que contienen titanio. En el encabezado de cada tabla, se incluye la cantidad de sólido catalítico puesto en la mezcla de reacción para conseguir la relación metal sustrato (1:1000) de consigna; sólo en el caso del vanadio dicha relación es menor, debido a la baja incorporación de este metal. A fin de identificar los materiales utilizados en cada reacción, se utiliza el subíndice x, para indicar que la fuente del metal es el alcóxido.

Se aprecia en las figuras, una diferencia notoria en los tiempos y perfiles de avance de las reacciones, respecto de los obtenidos en fase homogénea (apartado 4.2), que puede interpretarse como consecuencia de la catálisis heterogénea.

En cuanto al efecto catalítico de los metales, de nuevo el titanio no es activo en ninguna de las dos mezclas y dado que los perfiles de reacción coinciden con los del blanco sin metal, queda claro que es inactivo ante los reaccionantes. El color amarillo desarrollado por el sólido durante el proceso, indica que se forma el complejo peroxo titanio que, como en el caso de la reacción homogénea, inhibe su acción catalítica. En el caso del vanadio, con la mezcla acuosa, la epoxidación avanza muy lentamente con bajo consumo de geraniol. Para la mezcla acuosa con el xerogel de molibdeno, la reacción avanza lentamente hacia el 2,3 epoxigeraniol, con baja descomposición del peróxido. En fase no acuosa, la reacción avanza aún con mayor lentitud pero, tras cuatro horas de reacción, se identifica la presencia del diepoxigeraniol entre los productos. La reacción acuosa con el wolframio avanza con rapidez, con baja descomposición no productiva de peróxido de hidrógeno y produce también alguna cantidad del diepóxido. Asimismo, el perfil de avance de la reacción es muy diferente al de la reacción homogénea.

Estas reacciones, con los xerogeles con metal en red a partir de los alcóxidos, muestran otra importante diferencia respecto de las reacciones en la fase homogénea, en la presencia del diepóxido entre los productos de la reacción; aunque el grado de avance de la reacción hacia el producto es pobre, su presencia supone la epoxidación del doble enlace de 6,7, reacción que no había sido observada hasta ahora y que supone, variaciones en cuanto a la regioselectividad de la epoxidación. Sin embargo, la ausencia de 6,7 epoxigeraniol entre los productos de la reacción permite afirmar que el geraniol se oxida inicialmente hacia el 2,3 epóxido y la oxidación posterior del otro doble enlace conduce al diepóxido, secuencia que no favorece al objetivo de cambio en la regioselectividad.

Tabla 4.25 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre xerogeles con metal en red a partir de los alcóxidos

Ti Xerogel, 316 mg.					V Xerogel, 1000 mg.				
Componentes	Tiempo (h)				Componentes	Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.92	0.90	0.92	Geraniol	0.91	0.86	0.78	0.74
Peróxido	0.92	0.87	0.87	0.87	Peróxido	0.95	0.78	0.69	0.65
2,3 epóxido	0.06	0.05	0.07	0.06	2,3 epóxido	0.07	0.09	0.12	0.14
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	Diepóxido	0.00	0.01	0.08	0.09

Mo Xerogel, 917 mg.					W Xerogel, 545 mg.				
Componentes	Tiempo (h)				Componentes	Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.89	0.79	0.69	0.68	Geraniol	0.76	0.51	0.35	0.27
Peróxido	0.92	0.78	0.64	0.60	Peróxido	0.70	0.47	0.28	0.19
2,3 epóxido	0.09	0.18	0.29	0.29	2,3 epóxido	0.17	0.41	0.58	0.63
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	Diepóxido	0.00	0.00	0.05	0.08

Tablas 4.26 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre xerogeles con metal en red a partir de los alcóxidos

Ti Xerogel, 316 mg.					V Xerogel, 1000 mg,				
Componentes	Tiempo (h)				Componentes	Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.97	0.94	0.94	0.94	Geraniol	0.92	0.78	0.77	0.75
Peróxido	0.97	0.96	0.93	0.90	Peróxido	0.77	0.41	0.24	0.18
2,3 epóxido	0.03	0.06	0.06	0.05	2,3 epóxido	0.09	0.16	0.16	0.17
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	Diepóxido	0.00	0.03	0.05	0.07

Mo Xerogel, 917 mg.					W Xerogel, 545 mg.				
Componentes	Tiempo (h)				Componentes	Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.92	0.85	0.82	0.75	Geraniol	0.65	0.51	0.51	0.51
Peróxido	0.80	0.77	0.69	0.62	Peróxido	0.62	0.45	0.41	0.37
2,3 epóxido	0.08	0.15	0.16	0.19	2,3 epóxido	0.35	0.40	0.41	0.38
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.06	Diepóxido	0.00	0.07	0.08	0.11

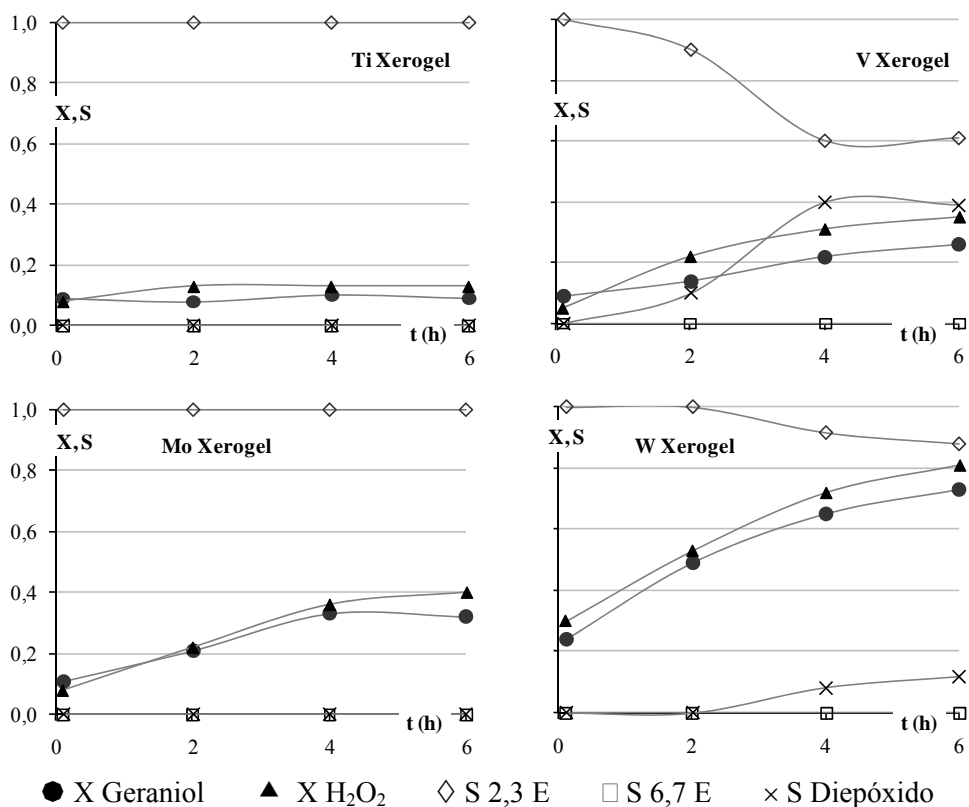


Figura 4.19 Evolución de la epoxidación de geraniol en la mezcla acuosa sobre xerogeles con metal en red a partir de los alcóxidos.

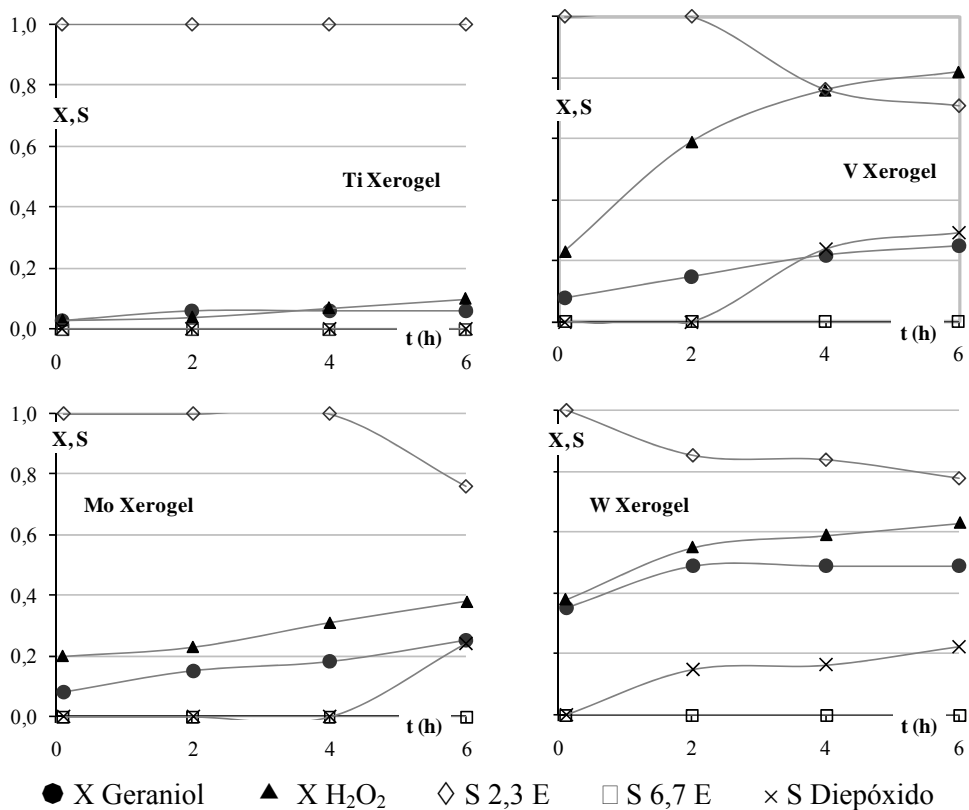


Figura 4.20 Evolución de la epoxidación de geraniol en la mezcla no acuosa sobre xerogeles con metal en red a partir de los alcóxidos.

### 4.4.3. Estabilidad del metal en el soporte

Las tablas 4.27 y 4.28 presentan la estabilidad del metal tras la reacción acuosa y no acuosa.

Tabla 4.27 Estabilidad del metal en el soporte tras las reacciones acuosas

Xerogel		Blanco	Ti	V	Mo	W
Envejecimiento h	Temperatura °C					
0	0	--	0.96	0.38	0.92	0.71
0	25	--	0.96	0.36	0.96	0.95
72	0	--	0.83	0.31	0.74	0.57
72	25	--	0.96	0.44	0.58	0.94
Promedio			0.97	0.37	0.80	0.79

Tabla 4.28 Estabilidad del metal en el soporte, tras las reacciones no acuosas

Xerogel		Blanco	Ti	V	Mo	W
Envejecimiento h	Temperatura °C					
0	0	--	0.94	0.76	0.67	0.91
0	25	--	1.03	0.61	0.94	0.96
72	0	--	0.97	0.81	0.91	0.79
72	25	--	0.96	0.66	0.69	0.84
Promedio			0.98	0.71	0.80	0.88

De acuerdo con las tablas, la concentración relativa de los metales en su soporte mantiene la tendencia observada en la incorporación (tabla 4.26). Sin embargo, de la comparación también resulta evidente que los valores promedios de los datos de estabilidad son mejores que los de incorporación.

La tendencia de la estabilidad tras las reacciones de la mezcla acuosa es similar a la de la incorporación, en el orden de mayor a menor estabilidad: titanio, wolframio, molibdeno y vanadio. El titanio es muy estable, al igual que en los catalizadores de referencia; molibdeno y wolframio tienen una estabilidad muy similar, con variaciones que pueden indicar un lavado incompleto; respecto de los demás, el vanadio es el más inestable.

Tras las reacciones de la mezcla no acuosa, al igual que en el caso de las reacciones en la mezcla acuosa, la concentración relativa de los metales en su soporte mantiene la tendencia de la incorporación y los valores promedio de estabilidad son mejores que los de incorporación, tabla 4.23. Estos resultados sugieren que las características del medio no afectan a la estabilidad del metal. La excepción es el vanadio y la reducción en su estabilidad en las mezclas acuosas, parece implicar que persiste el efecto de complejación con el n-propanol, que facilita su desestabilización.

Del conjunto de los resultados de las tablas 4.27 y 4.28, llama la atención la similitud en los contenidos finales promedio de metal en el soporte, que permite esperar que, mejorando las condiciones de la incorporación, será posible conseguir catalizadores heterogéneos adecuados para la epoxidación.

A modo de ejemplo, los gráficos de la figura 4.21 presentan los espectros UVDR de los materiales en las diferentes etapas de la preparación y el uso de los materiales, momentos O, I, A y N. Para facilitar la comparación, se han agrupado según el metal puesto en la red del xerogel. Se presenta además, el espectro del xerogel sin metal añadido, marcado como blanco.

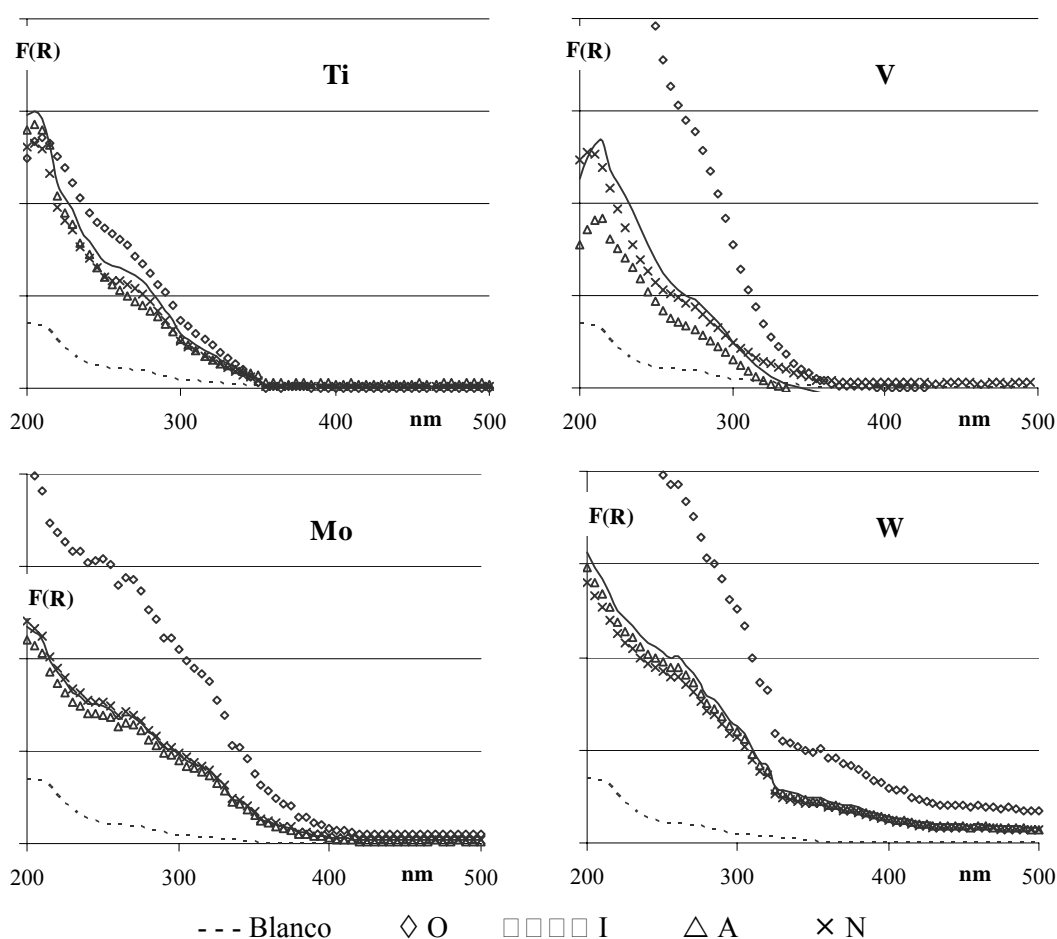


Figura 4.21 Secuencia de espectros UVDR de xerogeles con metal en red a partir de alcóxidos en los distintos momentos de su preparación y uso.

Puede apreciarse que el titanio conserva la intensidad y forma de sus espectros, como un ejemplo de lo esperado para un metal estable en la red; el vanadio muestra una gran diferencia entre los espectros del material original y el incorporado, causada por el lavado, cuando el metal no se incorpora a la red, y por las reducciones en la intensidad al perder metal tras las reacciones. Molibdeno y wolframio pierden metal e intensidad espectral en el lavado, pero los conservan tras la reacción. En resumen, puede apreciarse que los espectros UVDR son coherentes con los análisis de contenido de metal por FRX.

#### 4.4.4. Conclusiones

El método sol-gel utilizado para la preparación de xerogeles mixtos Si-M a partir de los alcóxidos, no conduce a una buena incorporación de los metales en la red del xerogel, al parecer porque las especies en el sol conducen a óxidos. Asimismo, los metales incorporados, tampoco tienen la suficiente estabilidad para considerarlos catalizadores de utilidad práctica, y no ha sido posible establecer un criterio para mejorar la estabilidad de las especies de metal en el xerogel.

Los perfiles de las reacciones y la presencia del diepóxido, producto que no se obtuvo en las reacciones en fase homogénea, apuntan a que, al menos parcialmente, estas reacciones son heterogéneas. Sin embargo, dicho diepóxido sólo se forma por epoxidación del 2,3 epoxigeraniol, por lo que con estos materiales no se ha conseguido modificar la regioselectividad de la reacción. Cabe anotar, que con base en estas reacciones, tras la adición de excesos de peróxido, se ha conseguido separar e identificar el diepoxigeraniol (apéndice).

## 4.5. Xerogeles con metal en red a partir de las sales

Con el propósito de incrementar los niveles de incorporación y estabilidad del metal en los xerogeles, se consideró la utilización de fuentes de metal alternas a los alcóxidos y de otros métodos para la preparación de los xerogeles. Así, en la bibliografía se encontró, que además del método de hidrólisis ácida de los alcóxidos, seguida de la neutralización del sol para obtener el cogel (apartado 4.4), existe un método de hidrólisis básica, seguida de neutralización con ácido para obtener el cogel, que se ha utilizado para la preparación de la zeolita titanio BEA (Blasco, 2003). En dicho método, se obtiene el sol por hidrólisis básica y se adiciona peróxido de hidrógeno para producir in-situ una especie peroxo (de titanio) que permite que el metal se incorpore en medio alcalino, evitando la formación del óxido.

Aunque ambos métodos apuestan por utilizar como fuente de metal los alcóxidos, es razonable pensar que la especie peroxo puede originarse a partir de otras fuentes, con la única condición de que sean solubles. Este argumento condujo a considerar como fuente de metal, las sales solubles más simples. Así, las alternativas de preparación de xerogeles a partir de las sales, son el carácter ácido o básico del sol y las especies del metal disponibles para entrar en la red: las oxo, de la sal original, o peroxo, derivada de la adición del peróxido de hidrógeno al sol. Se prepararon xerogeles con los cuatro metales seleccionados y un blanco sin metal en cada una de esas condiciones. La tabla 4.29 presenta la identificación asignada a los materiales preparados, que se utilizará en este apartado.

Tabla 4.29 Preparación e identificación xerogeles con metal en red a partir de sales

Xerogel	
Hidrólisis	Especie de metal
Ácida	Oxo
Ácida	Peroxo
Básica	Oxo
Básica	Peroxo

### 4.5.1. Caracterización de los xerogeles sin metal

Debido a que los sólidos obtenidos a partir de hidrólisis básica, presentan una densidad aparente, mucho más baja que la acostumbrada para los xerogeles de hidrólisis ácida, se consideró necesario realizar la caracterización previa de los dos tipos de xerogeles sin metal, con fines comparativos y para asegurar que los materiales obtenidos, son apropiados para utilización como soportes catalíticos. Para ello, se utilizaron materiales calcinados.

En la figura 4.22, se presentan las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, de los dos materiales obtenidos y en la tabla 4.30, los valores de áreas superficiales calculadas a partir de ellas.

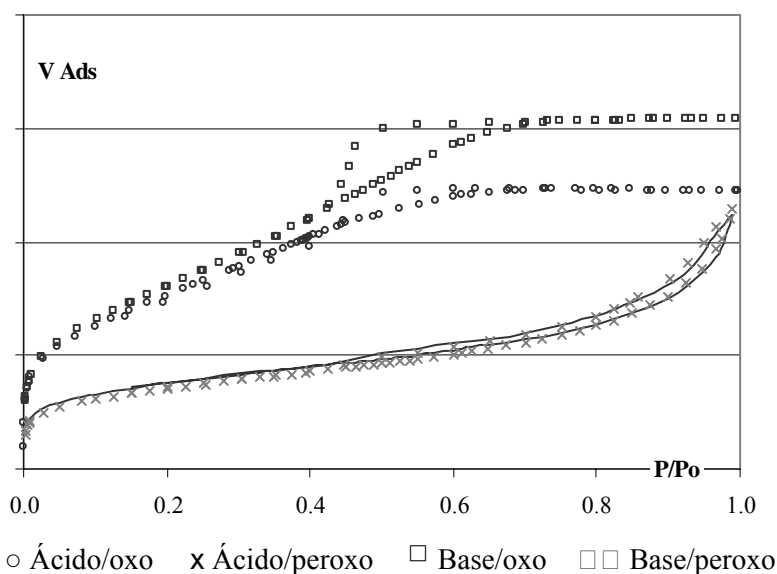
Figura 4.22 Isotherma de adsorción de  $N_2$  de los soportes libres de metal

Tabla 4.30 propiedades texturales de los soportes exentos de metal

Xerogel	Área, $m^2/g$	Área externa $m^2/g$
Acido, oxo	562	4
Acido, peroxo	571	32
Base, oxo	262	201
Base, peroxo	248	132

Las isothermas de los xerogeles de sol ácido responden al tipo IV, propio de sólidos mesoporosos, mientras que las de los xerogeles de sol básico son de tipo II, que corresponden a materiales macroporosos o no porosos. La práctica ausencia de histéresis en estos últimos confirma el resultado y los caracteriza como sólidos no porosos. Queda claro que los materiales preparados a partir de hidrólisis ácida y básica son diferentes entre sí, mientras que el efecto de la adición de peróxido de hidrógeno no parece afectar de forma importante la textura de los materiales obtenidos.

De acuerdo con estos resultados del análisis textural, puede preverse que en los catalizadores preparados a partir del sol ácido, las especies metálicas serán más accesibles a los reactivos, y por tanto, presentarán una mayor velocidad de epoxidación. A cambio, y a condición de que existan grupos silanol en su superficie, los catalizadores preparados a partir de un sol básico, las especies metálicas deberían ser más estables.

En la figura 4.23 se presentan los espectros UVRD de los xerogeles sin metal, preparados de forma análoga a los xerogeles con metal: hidrólisis ácida o básica añadiendo peróxido de hidrógeno, o no, así como una muestra de polvo de cuarzo sintético utilizada como referencia de la estructura tetraédrica perfecta. La absorción de los materiales en el UV es muy pequeña, por lo que la escala se ha ampliado cien veces respecto de la utilizada en los otros espectros presentados en ésta memoria.

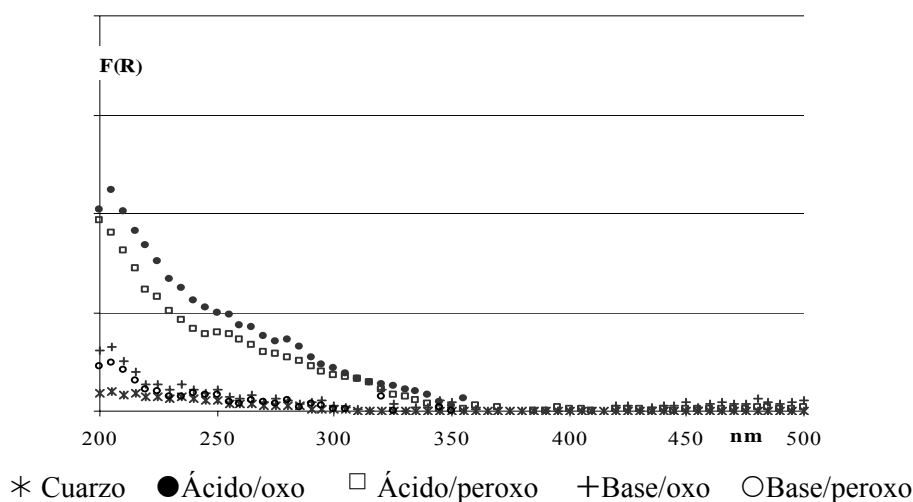


Figura 4.23. Espectros UVRD de los soportes silíceos preparados

Puede observarse, que el espectro UVRD del cuarzo es plano, indicando que las especies tetraédricas de silicio no absorben en el ultravioleta. Por ello, y por analogía con los análisis de los espectros de sólidos que contienen titanio, puede decirse que la absorción en el UV de los xerogeles de sol ácido, se debe a especies octaédricas en la red, quizá con la presencia de alguna cantidad de sílice como óxido. Por comparación con el espectro UVRD del cuarzo, puede apreciarse que los xerogeles de sol básico tampoco contienen defectos por la presencia de especies octaédricas. Este resultado, coincide con el obtenido de las medidas de textura, en cuanto muestra, que la red de los xerogeles preparados a partir de sol ácido es mesoporosa y con defectos a nivel molecular, mientras que los xerogeles preparados a partir de sol básico no son porosos y están libres de especies octaédricas.

En la figura 4.24 se presentan los espectros DRX, de los xerogeles preparados, para constatar que son sólidos amorfos como se esperaba.

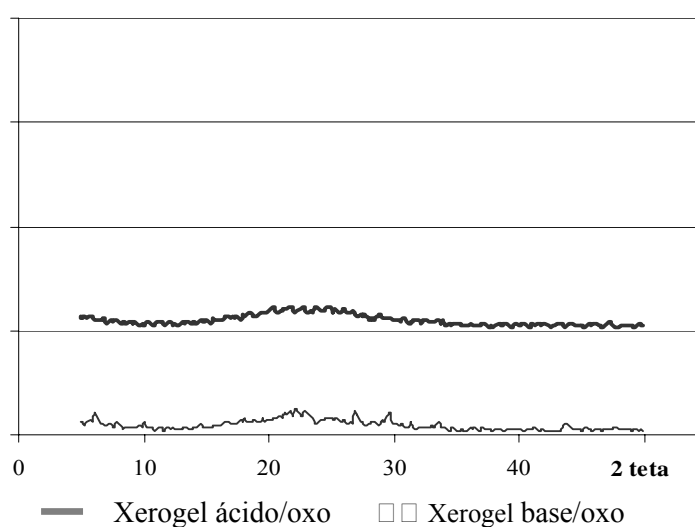


Figura 4.24 Difractograma DRX de los soportes de xerogel libres de metal

La figura 4.25 presenta los espectros FTIR de los materiales preparados, que presentan una banda a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , asignada a los enlaces Si-O-Si, mucho más intensa en los xerogeles de origen básico, confirmando los resultados obtenidos de las isotermas de adsorción y de los espectros UVDR. En el xerogel preparado a partir de sol ácido, aparecen bandas no asignadas a  $980$  y  $1250\text{ cm}^{-1}$  y es más intensa la banda de  $820\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros no muestran otras bandas intensas a menores longitudes de onda, hacia  $500\text{ cm}^{-1}$ , como es propio de los espectros de materiales no cristalinos. Las bandas de  $3500\text{ cm}^{-1}$  son de forma e intensidad similar, lo que indica que la cantidad de agua adsorbida también es similar.

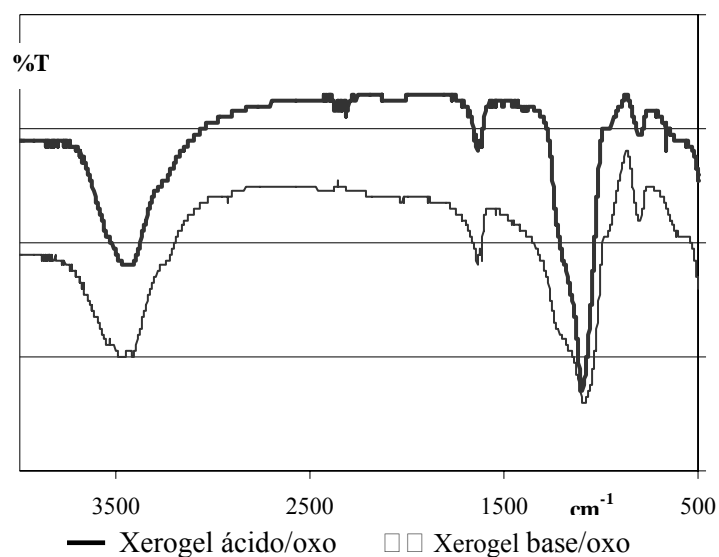


Figura 4.25. Espectros FTIR de los soportes silíceos exentos de metal

#### 4.5.2. Incorporación de los metales a la red del xerogel

La tabla 4.31 presenta los resultados de la incorporación del metal en la red de los xerogeles. Conviene decir, que en este caso, la apariencia de los xerogeles recién preparados y tras el lavado y calcinación, es blanca y homogénea, sin evidencia de una segunda fase sólida. Como los xerogeles preparados a partir de los alcóxidos, los sólidos con vanadio son de un amarillo muy suave, cuando están secos y de color ámbar, en presencia de la humedad ambiental.

Tabla 4.31 Incorporación de metal para los xerogeles de sales

Xerogel	Blanco	Ti	V	Mo	W
Acido, oxo	0	0.93	0.21	0.18	1.00
Acido, peroxo	0	0.96	0.24	0.27	0.87
Base, oxo	0	0.83	0.38	1.05	1.03
Base, peroxo	0	0.74	0.28	0.97	1.00

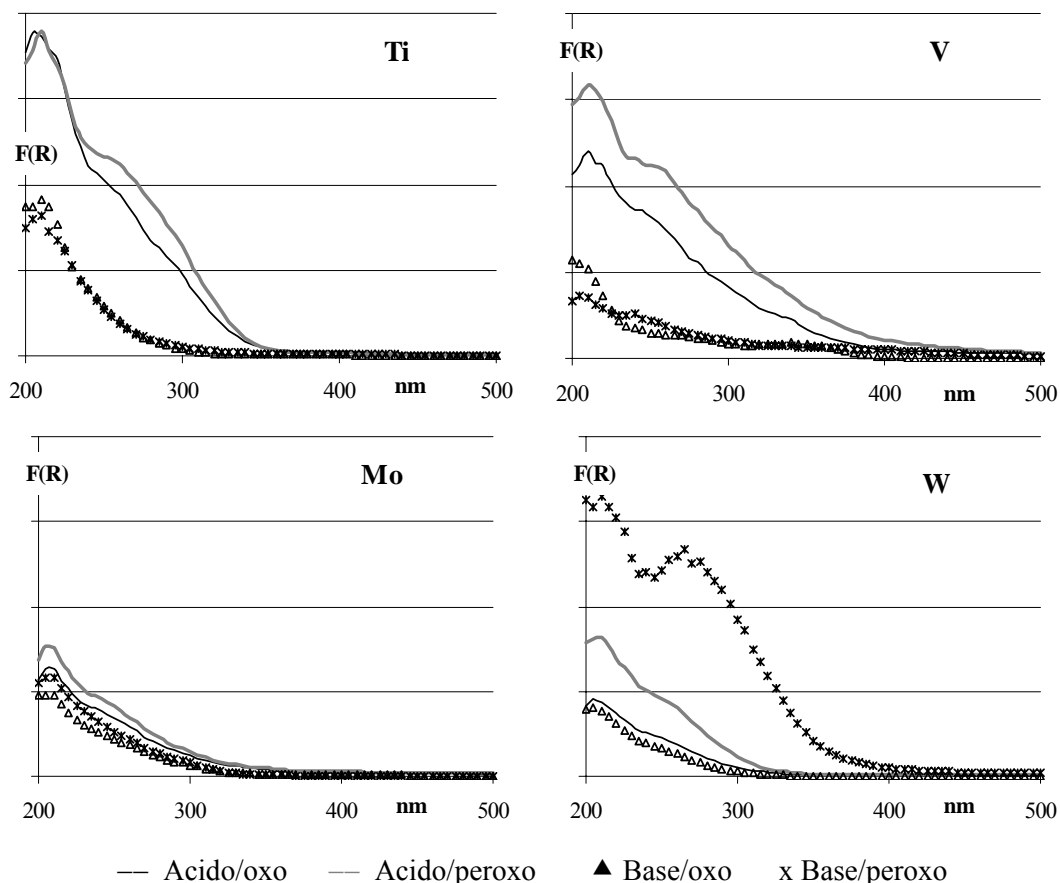
La efectividad de la incorporación de metal, a los xerogeles preparados a partir de las sales, en particular en el medio ácido, resulta similar a cuando se utilizan como fuente de metal los alcóxidos (tabla 4.27). El resultado es valioso, porque se trata de fuentes de metal de especies inorgánicas simples, menos complejas y de menor coste que las elaboradas especies organometálicas de los alcóxidos. Conviene recordar, que la utilización de materiales menos elaborados, es uno de los principios la química verde.

Los resultados de la tabla 4.31, muestran que existen diferencias notables en la incorporación de metal en el material, por efecto de la acidez o basicidad del hidrolizado (sol), en general a favor de los soles básicos e independientemente de si la especie de metal utilizada en la preparación fue oxo o peroxo.

La incorporación del titanio es muy alta, sin importar si el sol es ácido o alcalino, o si la especie de metal utilizada en la preparación fue oxo o peroxo. Frente a los resultados de incorporación con los alcóxidos, la diferencia tampoco es significativa, lo que indica que los efectos del medio y la especie de titanio en la heterogeneización de éste metal, son mínimos. En el caso del vanadio, la incorporación es baja en todos los casos, con alguna ventaja para los materiales preparados a partir del sol básico. Este resultado es similar al obtenido al preparar los materiales a partir de alcóxidos. En la incorporación del molibdeno, sucede un cambio fuerte entre los materiales provenientes de la hidrólisis ácida y básica. Los resultados muestran con claridad, que las especies de molibdeno en medio ácido, no se incorporan adecuadamente a la red silícea del xerogel, mientras que las el medio básico, conducen a materiales que retienen el metal. Respecto de la preparación del material a partir de alcóxidos, también las diferencias son grandes, siempre a favor de la preparación a partir de un sol de hidrólisis básica. La incorporación del wolframio es ahora muy alta, tanto para los soles preparados en medio ácido como en medio básico, y siempre mayor que la obtenida al utilizar los alcóxidos, al punto de llegar a ser, en promedio, mejor que la del titanio. Dado que el wolframio se ha mostrado como un catalizador heterogéneo activo, el resultado es de gran interés.

En resumen, los resultados muestran que la incorporación del metal a la red del aerogel, es más efectiva cuando la hidrólisis del sol es básica. No queda claro el efecto de la especie de metal, ya que no se aprecian diferencias entre las especies oxo o peroxo.

En la figura 4.26 se presentan los espectros UVRD de los materiales preparados, agrupados en función del metal incorporado. Los diferentes xerogeles se identifican como en la tabla 4.31. De forma general, se puede apreciar allí que los xerogeles originados a partir del sol básico, muestran menor absorción. El hecho no parece depender de la concentración de metal, ya que para el titanio y el vanadio los contenidos de metal son muy similares, pero los espectros muestran importantes diferencias. Asimismo, en el caso del molibdeno, los contenidos de metal de los xerogeles de sol básicos, son casi cinco veces los de los xerogeles de sol ácido, pero la señal obtenida es muy similar. Puesto que la técnica de UVRD para muestras sólidas, exige que las matrices sean similares, por lo que parte del efecto observado podría ser debido a la menor densidad de los sólidos de sol básico. Sin embargo, el tamaño de partícula y la homogeneidad del material pueden ser otras causas de las diferencias observadas.



— Acido/oxo — Acido/peroxo ▲ Base/oxo x Base/peroxo  
 Figura 4.26 Espectros UVRD de los xerogeles con metal, tabla 4.29

Los perfiles de los espectros UVDR, en su relación con el análisis de la coordinación de las especies presentes en el sólido, son en cambio bastante claros. Para el titanio, los xerogeles de sol ácido muestran las especies tetraédricas a 210 nm, las octaédricas a 264 nm y una reducida proporción de las especies fuera de la red, a 312 nm. Para los xerogeles de sol básico, las especies fuera de la red no existen, mientras las octaédricas están en una proporción muy pequeña. Es decir, que la incorporación de especies en coordinación tetraédrica es mayoritaria. Resulta claro que el cambio en el carácter ácido o básico del sol, provoca cambios importantes en la coordinación de las especies de titanio incorporadas.

Los espectros de los sólidos con vanadio incorporado, presentan características similares a las descritas para el titanio, baste indicar que las señales son similares en magnitud, aunque corresponden a diferentes contenidos de metal, tal como se consignó en la tabla 4.31, hecho que puede ser debido al coeficiente de extinción molar de cada metal. Para el molibdeno, la incorporación es mayoritaria en coordinación tetraédrica, si bien, los xerogeles de sol ácido conducen a un aumento de las especies octaédricas. En el caso del wolframio, sorprende el espectro del xerogel de sol básico a partir de la sal, ya que muestra señales muy fuertes en relación con las demás de su grupo, posiblemente, debido a que la incorporación no ha sido homogénea, caso en el cual estamos frente a una porción de material de mayor contenido en metal.

### 4.5.3. Reacciones de epoxidación de geraniol

Las tablas 4.32 a 4.39 presentan los resultados obtenidos para la epoxidación de geraniol en las mezclas de reacción acuosa y no acuosa, sobre los catalizadores de xerogel con metal en red a partir de las sales. No se incluyen los resultados obtenidos para los soportes sin metal, inertes a todos los efectos y con resultados que no se diferencian de los obtenidos para los materiales que contienen titanio. En el encabezado de cada tabla, se incluye la cantidad de sólido catalítico puesto en la mezcla de reacción, para conseguir la relación metal sustrato (1:1000) de consigna; sólo en el caso del vanadio, dicha relación es menor, debido a la baja incorporación de este metal.

De las tablas 4.32 a 4.39 puede observarse que, para cada metal  $d^0$ , las diferencias encontradas entre el comportamiento catalítico de los cuatro materiales preparados para cada uno de ellos, son mínimas. Por ello, para la discusión de los resultados, sólo se han representado gráficamente, los casos que presentan diferencias claras en la respuesta catalítica de cada metal  $d^0$  para la epoxidación de geraniol, tomando estas respuestas como referencia para discutir las no presentadas en las figuras.

La figura 4.27 presenta la evolución de la epoxidación de geraniol sobre los xerogeles con titanio en red a partir de las sales.

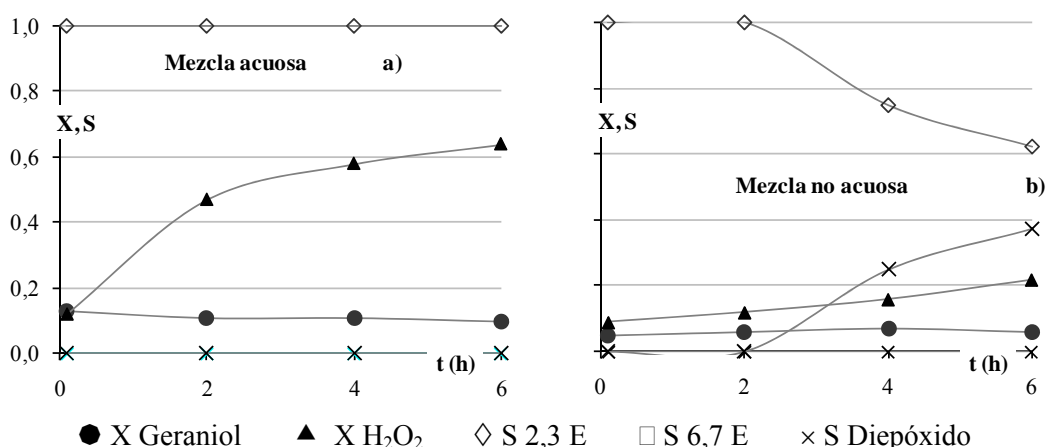


Figura 4.27 Evolución de la epoxidación de geraniol sobre xerogeles con titanio preparados de a) sol ácido y fuente de metal peroxo y b) sol básico y fuente de metal peroxo.

Puede observarse, que los xerogeles con titanio en red a partir del sol ácido, no son activos para la epoxidación de geraniol; sin embargo, muestran actividad en la descomposición no productiva del peróxido, alcanzándose en los casos extremos para cada mezcla de reacción, una conversión del 64% (TiXerogel de ácido y peroxo en la mezcla acuosa) y un 28% (TiXerogel(AP) N). Puede decirse, que los centros de titanio no están inhibidos por completo y que la reacción de descomposición es de mayor velocidad que la epoxidación, como muestra la figura. Cabe destacar, que no es posible establecer una tendencia que relacione las variables de síntesis, las especies oxo-peroxo, o el carácter acuoso o no acuoso de la mezcla de reacción, con los resultados obtenidos en la reacción catalizada por este metal, que es la de descomposición no productiva del peróxido de hidrógeno.

Tablas 4.32 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre xerogeles con titanio en red a partir de las sales

Ti Xerogel (ácido, oxo) 258 mg 249 mg					Ti Xerogel (ácido, peroxo)				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Tiempo (h)				
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6	
Geraniol	0.95	0.94	0.93	0.89	0.87	0.89	0.89	0.90	
Peróxido	0.88	0.80	0.74	0.70	0.88	0.53	0.42	0.36	
2,3 epóxido	0.04	0.06	0.06	0.10	0.13	0.11	0.11	0.10	
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Ti Xerogel (base, oxo) 288 mg mg					Ti Xerogel (base, peroxo) 378				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Tiempo (h)				
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6	
Geraniol	0.91	0.90	0.88	0.91	0.93	0.92	0.89	0.90	
Peróxido	0.86	0.85	0.87	0.80	0.86	0.85	0.87	0.86	
2,3 epóxido	0.10	0.12	0.09	0.11	0.07	0.08	0.11	0.10	
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Tablas 4.33 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre xerogeles con titanio en red a partir de las sales.

Ti Xerogel (ácido, oxo) 258 mg 249 mg					Ti Xerogel (ácido, peroxo)				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Tiempo (h)				
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6	
Geraniol	0.91	0.91	0.92	0.92	0.88	0.89	0.89	0.86	
Peróxido	0.82	0.78	0.74	0.73	0.93	0.76	0.76	0.72	
2,3 epóxido	0.10	0.10	0.08	0.08	0.12	0.11	0.11	0.14	
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

Ti Xerogel (base, oxo) 288 mg					Ti Xerogel (base, peroxo) 378 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Tiempo (h)				
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6	
Geraniol	0.93	0.91	0.93	0.93	0.95	0.94	0.93	0.94	
Peróxido	0.88	0.86	0.78	0.73	0.91	0.88	0.84	0.78	
2,3 epóxido	0.07	0.09	0.07	0.07	0.04	0.06	0.06	0.10	
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

#### 4. Resultados y discusión de resultados

Tablas 4.34 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre xerogeles con vanadio en red a partir de las sales.

V Xerogel (ácido, oxo) 1000 mg					V Xerogel (ácido, peroxo) 972 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.92	0.94	0.96	0.94		0.87	0.89	0.89	0.90
Peróxido	0.88	0.60	0.44	0.32		0.88	0.53	0.42	0.36
2,3 epóxido	0.08	0.04	0.04	0.06		0.13	0.11	0.11	0.10
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.02	0.06		0.00	0.00	0.00	0.00

V Xerogel (base, oxo) 630 mg					V Xerogel (base, peroxo) 1000 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.89	0.92	0.93	0.90		0.89	0.93	0.94	0.90
Peróxido	0.83	0.48	0.30	0.10		0.67	0.47	0.42	0.36
2,3 epóxido	0.11	0.08	0.07	0.10		0.11	0.07	0.06	0.06
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00

Tablas 4.35 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre xerogeles con vanadio en red a partir de las sales.

V Xerogel (ácido, oxo) 1000 mg					V Xerogel (ácido, peroxo) 972 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.87	0.65	0.62	0.61		0.87	0.63	0.63	0.63
Peróxido	0.37	0.22	0.24	0.22		0.70	0.18	0.16	0.10
2,3 epóxido	0.11	0.22	0.25	0.24		0.13	0.29	0.29	0.29
6,7 epóxido	0.00	0.07	0.07	0.07		0.00	0.05	0.05	0.05
Diepóxido	0.00	0.03	0.03	0.03		0.00	0.03	0.03	0.03

V Xerogel (base, oxo) 630 mg					V Xerogel (base, peroxo) 1000 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.57	0.56	0.59	0.58		0.89	0.92	0.93	0.90
Peróxido	0.55	0.14	0.08	0.00		0.90	0.64	0.56	0.50
2,3 epóxido	0.31	0.33	0.30	0.29		0.31	0.33	0.30	0.29
6,7 epóxido	0.09	0.09	0.06	0.06		0.09	0.09	0.06	0.06
Diepóxido	0.02	0.02	0.06	0.06		0.02	0.02	0.06	0.06

Tablas 4.36 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre xerogeles con molibdeno en red a partir de las sales.

Mo Xerogel (ácido, oxo) 1000 mg					Mo Xerogel (ácido, peroxo)				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.96	0.95	0.91	0.86		0.87	0.81	0.76	0.69
Peróxido	0.82	0.80	0.77	0.74		0.94	0.86	0.78	0.66
2,3 epóxido	0.05	0.05	0.09	0.14		0.13	0.19	0.24	0.31
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00

Mo Xerogel (base, oxo) 228 mg					Mo Xerogel (base, peroxo) 289 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.92	0.89	0.88	0.85		0.90	0.90	0.89	0.90
Peróxido	0.93	0.94	0.92	0.88		0.89	0.86	0.85	0.86
2,3 epóxido	0.08	0.11	0.12	0.15		0.10	0.10	0.11	0.10
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00

Tablas 4.37 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre xerogeles con molibdeno en red a partir de las sales.

Mo Xerogel (ácido, oxo) 1000 mg					Mo Xerogel (ácido, peroxo) 876 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.90	0.90	0.92	0.92		0.88	0.84	0.86	0.64
Peróxido	0.88	0.85	0.81	0.79		0.78	0.84	0.79	0.41
2,3 epóxido	0.10	0.10	0.08	0.08		0.12	0.16	0.14	0.36
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.06

Mo Xerogel (base, oxo) 228 mg					Mo Xerogel (base, peroxo) 289 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.92	0.93	0.93	0.93		0.92	0.89	0.88	0.04
Peróxido	0.82	0.82	0.82	0.76		0.94	0.82	0.81	0.00
2,3 epóxido	0.09	0.07	0.07	0.07		0.08	0.11	0.12	0.96
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00

#### 4. Resultados y discusión de resultados

Tablas 4.38 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre xerogeles con wolframio en red a partir de las sales.

W Xerogel (ácido, oxo) 280 mg					W Xerogel (ácido, peroxo) 276 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.86	0.12	0.12	0.09		0.83	0.10	0.06	0.04
Peróxido	0.76	0.06	0.08	0.00		0.90	0.11	0.10	0.01
2,3 epóxido	0.14	0.88	0.88	0.91		0.17	0.90	0.93	0.94
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.01	0.02
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00

W Xerogel (base, oxo) 231 mg					W Xerogel (base, peroxo) 281 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.87	0.23	0.14	0.04		0.86	0.35	0.31	0.17
Peróxido	0.87	0.31	0.16	0.02		0.82	0.31	0.21	0.16
2,3 epóxido	0.13	0.77	0.86	0.93		0.14	0.62	0.67	0.80
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.01	0.01	0.01
Diepóxido	0.00	0.00	0.05	0.05		0.00	0.00	0.00	0.00

Tablas 4.39 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre xerogeles con wolframio en red a partir de las sales.

W Xerogel (ácido, oxo) 280 mg					W Xerogel (ácido, peroxo) 276 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.87	0.83	0.76	0.66		0.90	0.69	0.63	0.32
Peróxido	0.73	0.62	0.51	0.42		0.74	0.64	0.56	0.25
2,3 epóxido	0.13	0.16	0.24	0.33		0.10	0.31	0.37	0.68
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00

W Xerogel (base, oxo) 231 mg					W Xerogel (base, peroxo) 281 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.91	0.87	0.84		0.87	0.66	0.14	0.04
Peróxido	0.82	0.83	0.83	0.81		0.90	0.62	0.10	0.10
2,3 epóxido	0.09	0.09	0.13	0.12		0.13	0.33	0.86	0.93
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.02		0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	0.00	0.00

La figura 4.28 presenta la evolución de la epoxidación de geraniol sobre los xerogeles de vanadio.

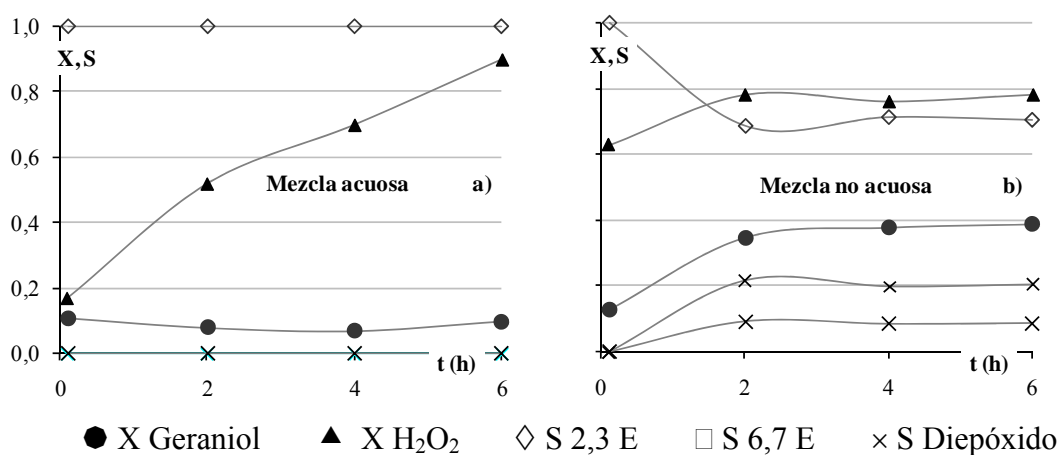


Figura 4.28 Epoxidación de geraniol sobre xerogeles con vanadio preparados de a) sol básico y fuente de metal oxo y b) sol ácido y fuente de metal oxo.

Para las reacciones de la mezcla acuosa, los xerogeles con vanadio en red preparados a partir de las sales, no son activos para la epoxidación de geraniol, aunque muestran actividad en la descomposición no productiva del peróxido, que en los casos extremos para cada mezcla de reacción, alcanza un 90% (VXerogel(BOA))A y un 68% (TiXerogel(AO) A) de conversión. La respuesta es muy diferente a la de inhibición completa observada en las reacciones homogéneas, de manera que, puede decirse, que la heterogeneización impide, al menos en parte, la complejación del vanadio con el n-propanol, que sucede en las reacciones homogéneas de la mezcla acuosa.

Para las reacciones de la mezcla no acuosa, la inhibición aparece, en momentos diferentes del avance de la reacción para cada sólido, una inhibición que a veces detiene la epoxidación sin detener la descomposición y a veces, detiene ambas sin que se pueda establecer relación de causalidad entre el resultado obtenido y las variables de síntesis, o el carácter de la mezcla de reacción.

Las reacciones de epoxidación de geraniol en fase no acuosa, presentan un resultado de máximo interés en la presencia entre los productos, por vez primera en éste trabajo, del 6,7 epoxigeraniol. El resultado es importante, porque implica que se puede conseguir la epoxidación del doble enlace remoto (6,7) del geraniol, como primera etapa de la reacción de epoxidación, esto es, el cambio en la regioselectividad de la reacción.

La figura 4.29 presenta la evolución de la epoxidación de geraniol sobre los xerogeles de molibdeno.

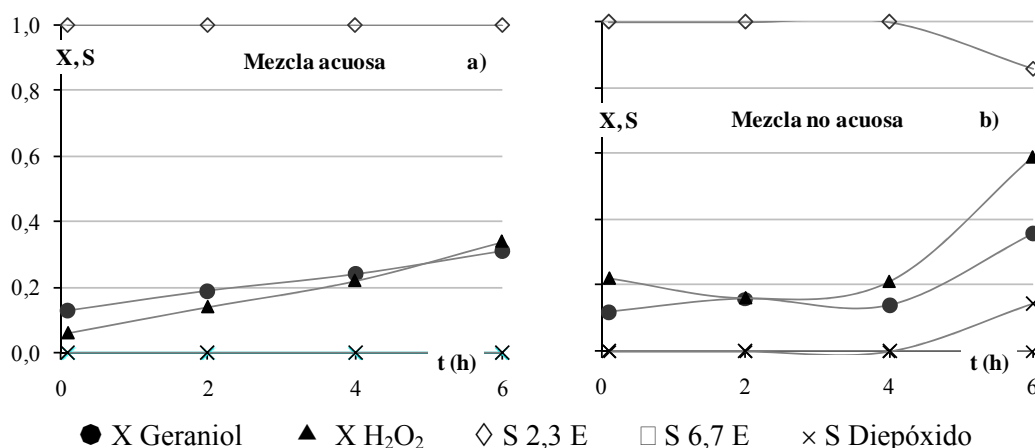


Figura 4.30 Epoxidación de geraniol sobre xerogel con molibdeno preparados de a) sol ácido y fuente de metal peroxo y b) sol ácido y fuente de metal peroxo.

Los xerogel con molibdeno en red a partir de las sales, son poco activos, tanto para la epoxidación de geraniol, como para descomposición no productiva del peróxido. Resulta de interés, la reacción sobre el Mo xerogel de base y peroxo en la mezcla no acuosa, porque tiene el perfil de una activación tardía del catalizador, que parece indicar que el metal ha sido lixiviado.

La figura 4.30 presenta la evolución de la epoxidación de geraniol sobre los xerogel con wolframio.

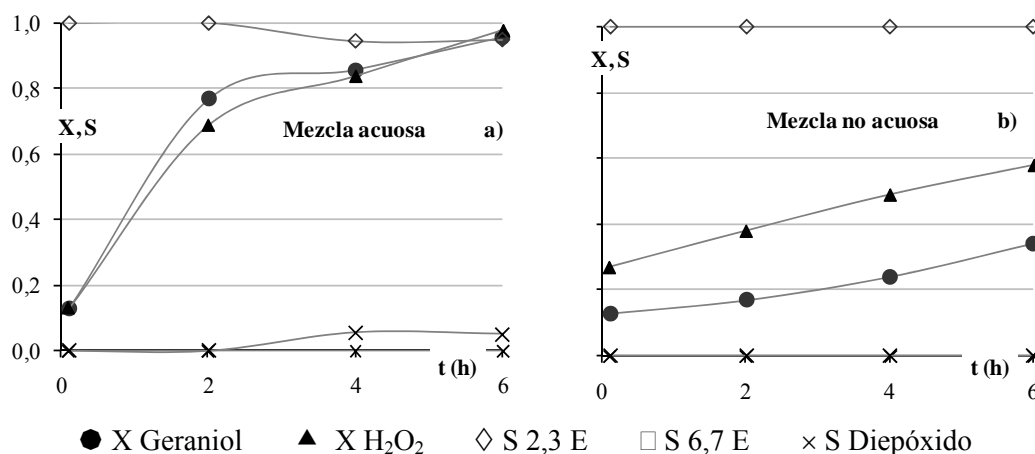


Figura 4.30 Epoxidación de geraniol sobre xerogel con wolframio preparados de a) sol básico y fuente de metal oxo y b) sol ácido y fuente de metal oxo.

Puede observarse, que en las reacciones de la mezcla acuosa sobre xerogel con wolframio, se produce el 2,3 epoxigeraniol con muy alta selectividad y a velocidades menores respecto de las homogéneas correspondientes. El efecto en la velocidad, puede ser debido a una reacción heterogénea o un lixiviado rápido y quizá incompleto, que conduce a la reacción homogénea. Las pequeñísimas cantidades de 6,7 epoxigeraniol y diepoxigeraniol que se identifican entre los productos, pueden indicar que una parte de la reacción sucede en un régimen diferente al de las reacciones homogéneas. En resumen, los resultados de las reacciones acuosas, parecen indicar predominio de las reacciones homogéneas sobre las heterogéneas. En fase no acuosa, el xerogel de wolframio es menos activo como catalizador y se obtiene 2,3 epoxigeraniol como único producto de la reacción

#### 4.5.4. Estabilidad del metal en el soporte

Las tablas 4.40 y 4.41 presentan la estabilidad del metal en su soporte, tras la reacción en las mezclas acuosa y no acuosa.

Tablas 4.40 Estabilidad del metal en el soporte para las reacciones de la mezcla acuosa

Xerogel	Blanco	Ti	V	Mo	W
Acido, oxo	--	1.04	1.12	0.63	0.17
Acido, peroxo	--	1.08	0.93	0.42	0.23
Base, oxo	--	1.12	0.81	0.41	0.97
Base, peroxo	--	0.88	0.76	0.50	1.03

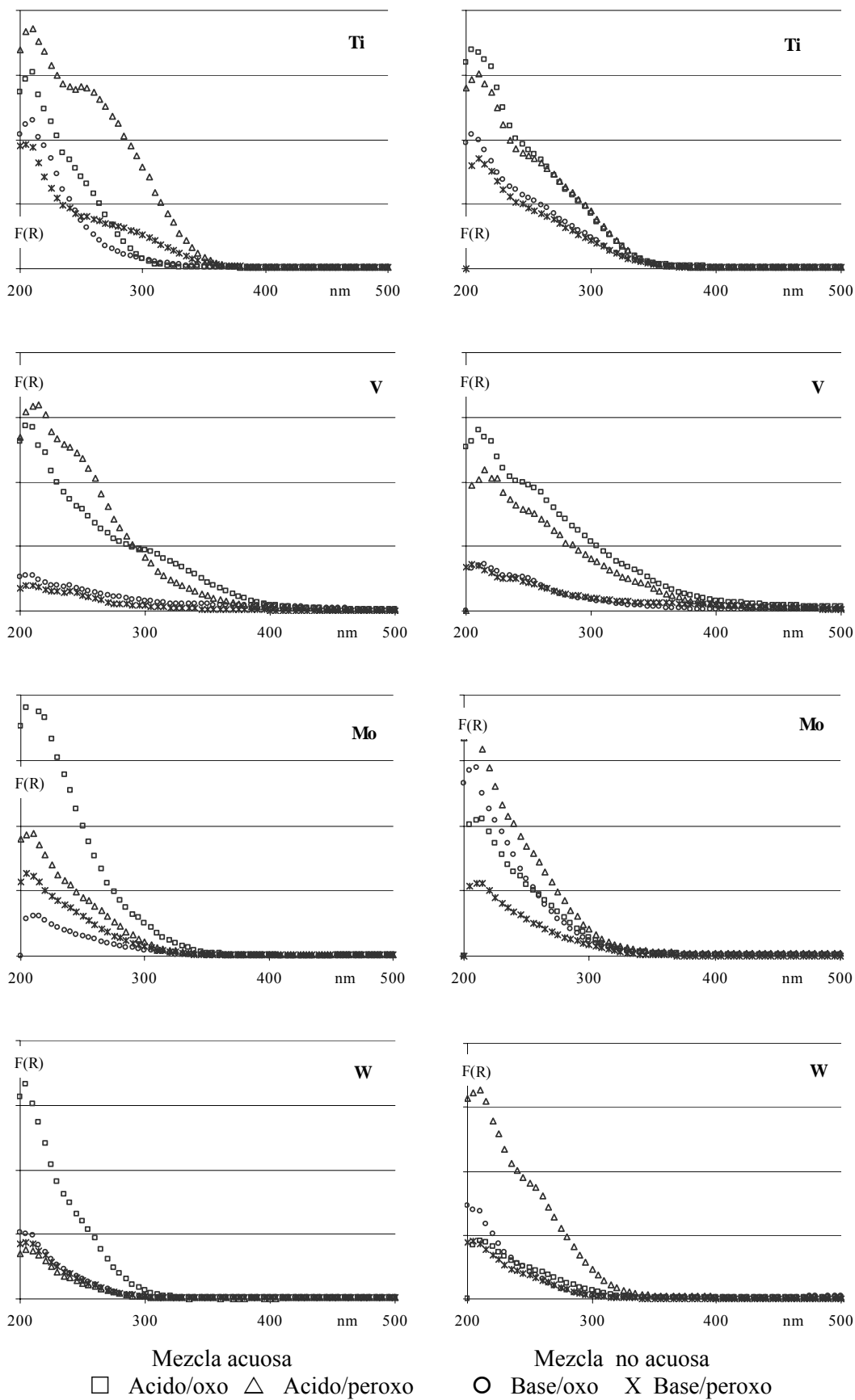
Tablas 4.41 Estabilidad del metal en el soporte para las reacciones de la mezcla no acuosa

Xerogel	Blanco	Ti	V	Mo	W
Acido, oxo	--	1.06	1.07	0.49	0.26
Acido, peroxo	--	1.05	1.01	0.50	1.05
Base, oxo	--	1.08	0.66	0.56	0.91
Base, peroxo	--	1.09	0.76	0.40	0.26

De las tablas, resulta evidente que los valores promedios de los datos de estabilidad, son mejores que los de incorporación presentados en la tabla 4.41, mostrando que los enlaces de los metales en la red son relativamente estables en reacción y que la etapa limitante del proceso de heterogeneización es la de incorporación, resultados acordes con los obtenidos con los xerogeles preparados a partir de los alcóxidos. Los resultados de estabilidad mayor que uno, son consecuencia de la pérdida de material silíceo por disolución en la reacción y sus operaciones posteriores. El titanio es estable, excepto en el xerogel de base y peroxo; el vanadio se incorpora en poca cantidad pero es estable; el molibdeno no es estable en estos soportes, mientras que el wolframio es estable cuando los xerogeles se han preparado a partir de un sol básico.

La figura 4.31, presenta los espectros UVDR de los materiales tras las reacciones de las mezclas acuosa y no acuosa, agrupados por metales, tal como allí aparece.

Los espectros UVDR de los xerogeles con titanio, muestran que la mayoría de las especies son tetraédricas y octaédricas, con mínima participación de las que se sitúan fuera de la red, consistentes con las medidas de estabilidad. En el caso del vanadio, es evidente que el lixiviado sucede en todas las especies incorporadas, mientras que la dispersión de los espectros de molibdeno, no permite deducir conclusiones claras sobre la estabilidad del metal en su soporte. Por el contrario, en el caso del wolframio, la tendencia hacia un espectro reproducible, es un indicio de que este metal puede ser estable en su soporte, una vez alcanzado el nivel adecuado.



Figuras 4.31 Espectros UVRD de los catalizadores tras las reacciones

#### 4.5.5. Conclusiones.

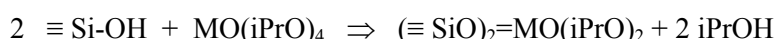
Los cambios en las variables de síntesis de los xerogeles con metal en red, soles de hidrólisis ácida o básica y fuentes de metal oxo o peroxo, no han provocado cambios de importancia en las propiedades de catalíticas de los materiales o en la estabilidad del metal en la red.

Los resultados obtenidos en este grupo de experimentos, permiten confirmar que el titanio, aunque es muy estable en los xerogeles, no es activo como catalizador; la incorporación del vanadio es muy pobre y su estabilidad insuficiente; la estabilidad media del molibdeno lo hace inútil e induce a considerar que existe algún parámetro fuera de control; en el wolframio, que presenta las mejores conversiones, la estabilidad es igualmente irregular, pero los espectros UVRD permiten considerar que se puede alcanzar una estabilidad en niveles bajos de incorporación.

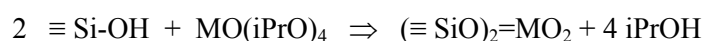
Sin embargo, de estos experimentos, es importante el hecho que entre los productos de reacción, aparece por primera vez el 6,7 epoxigeraniol, indicando que es posible un cambio en la regioselectividad.

#### 4.6. Metales anclados por impregnación con exceso de disolvente

Una opción alternativa a la heterogeneización del metal en la red, de xerogeles preparados mediante el método sol-gel, es la del anclaje de los metales sobre materiales silíceos, que contengan grupos silanol superficiales disponibles para reaccionar con alcóxidos de metal. En este caso, se produce una reacción de desplazamiento que conduce a la incorporación del metal y a la liberación del alcohol que dio origen al alcóxido. Para un metal con seis valencias disponibles para enlace, la reacción se representa como (Bradley, 1989):



Pudiendo avanzar hasta:



Puesto que el anclaje directo no incluye especies que se pierdan en la oxidación, estos catalizadores pueden calcinarse y por tanto, recuperarse con facilidad.

Asimismo, enfocando el objetivo de la epoxidación regioselectiva, interesa considerar, que el carácter hidrófilo de los soportes de materiales silíceos, puede seleccionarse según un orden de carácter hidrofóbico creciente, desde los materiales mesoporosos del tipo MCM 41 o SBA 15, de carácter hidrófilo medio, hasta llegar a los hidrófobos, como la silicalita de estructura BEA, o muy hidrófobos, como la silicalita de estructura MFI. Los materiales hidrófilos, pueden facilitar el acercamiento y por tanto, la epoxidación, de la molécula de geraniol por su extremo alcohólico, mientras los hidrófobos, pueden promover el acercamiento por el extremo no polar, tal como se ha propuesto en el apartado 2.4

El propósito de los experimentos de anclaje de metales por impregnación con exceso de disolvente, es evaluar la eficacia del método y a la vez estudiar los cambios en la selectividad de la epoxidación del geraniol, producidos por efecto del carácter hidrófobo de los soportes silíceos. A tal fin, se utilizaron como soportes hidrófilos, un xerogel y una SBA 15 y como hidrófobos, las silicalitas con estructura BEA y MFI.

#### 4.6.1. Caracterización de los soportes

Para verificar que los materiales obtenidos son los soportes esperados, se determina su estructura cristalina (DRX). La figura 4.32 presenta los espectros para los cuatro materiales preparados, que se han identificado como xerogel para él mismo, SBA para la SBA15 y con el nombre de la estructura, BEA y MFI (IZA, 2005), para las silicalitas. Los materiales marcados como C, se calcinaron; los marcados con NC no lo fueron.

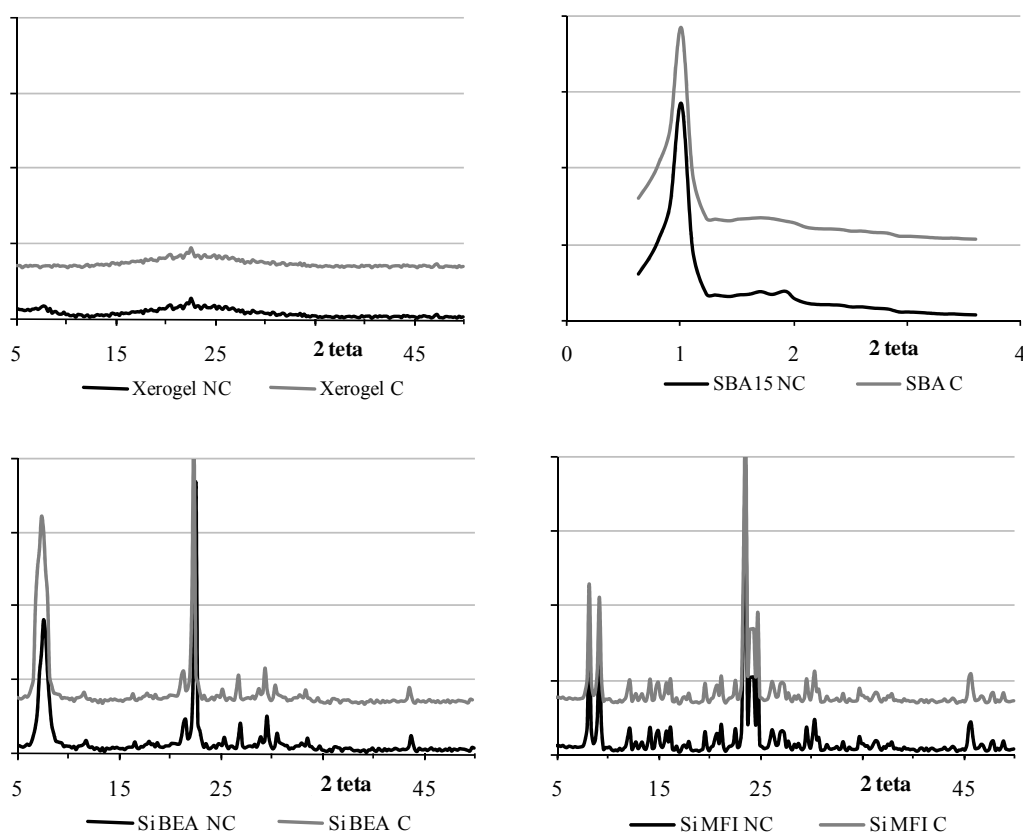


Figura 4.32 Espectros DRX de los soportes preparados.

Se puede observar que los espectros DRX de los materiales corresponden a los de los patrones aceptados para cada material; por tanto, se cuenta con los cuatro soportes requeridos. Asimismo, se aprecia que el procedimiento de calcinación, 4h a 550°C tras el incremento a razón de 125°C/h, no afecta la estructura de los soportes.

En la figura 4.33 se presentan los espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS para los soportes calcinados y sin calcinar. Para facilitar la visualización, se han marcado las regiones del espectro que corresponden a los grupos silanol terminal  $\equiv \text{Si-OH}$ :  $\text{Q}_2$ , geminal  $= \text{Si}(\text{OH})_2$ :  $\text{Q}_3$ , y los grupos siloxano  $-\text{O-Si-O}-$ :  $\text{Q}_4$ .

Puede apreciarse en la figura, que los materiales no calcinados son ricos en las especies de interés,  $Q_2$  y  $Q_3$  y que, en todos los casos, la calcinación conduce a la reducción de la proporción de esas especies, hasta el punto de que en las silicalitas se llega a la desaparición completa de los grupos silanol. Así, los materiales no calcinados son adecuados para el anclaje, mientras que los calcinados no permiten tal reacción.

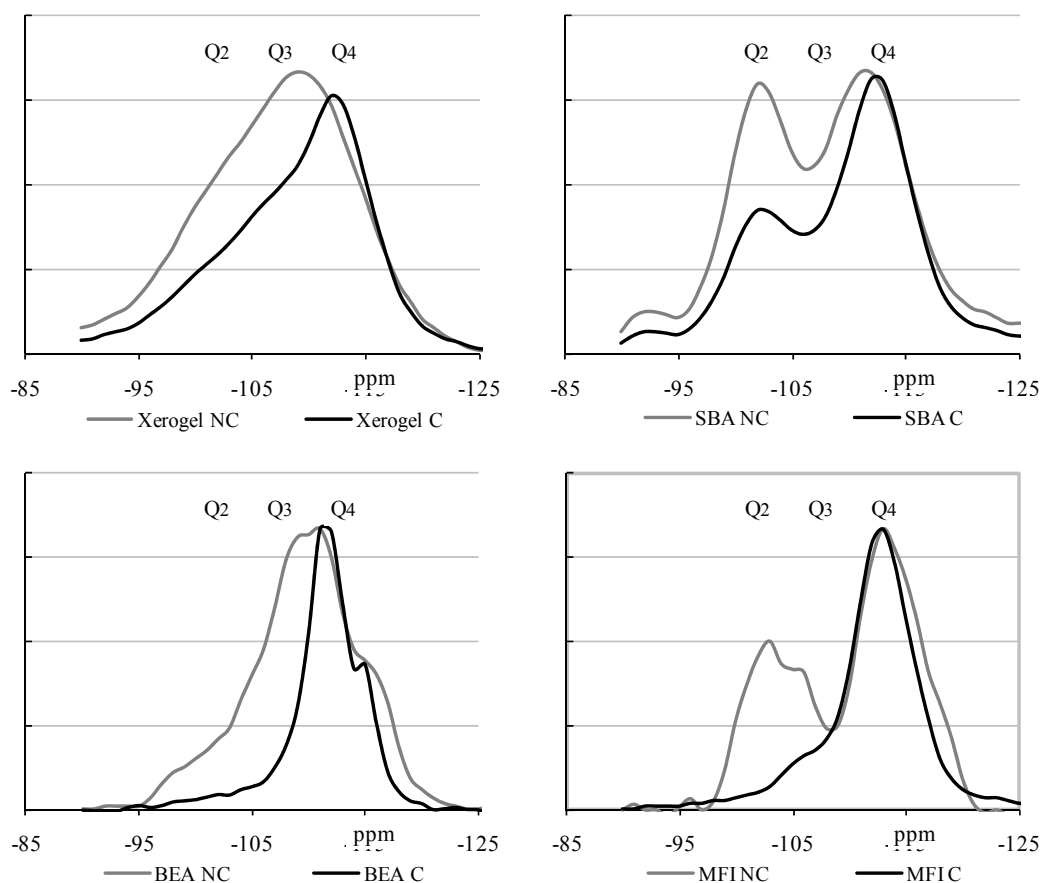


Figura 4.33 Espectros de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS, de los soportes preparados.

Conviene recordar que en los materiales no calcinados, los poros de los soportes están saturados de los promotores de estructura y que, dado el tamaño de esos poros, no es posible retirarlos completamente por extracción con disolventes. Sin embargo, con un lavado adecuado los grupos silanol de la superficie externa estarán disponibles para la reacción.

El resultado conduce a trabajar con soportes lavados y sin calcinar, hecho que hace indispensable conocer la proporción de promotor orgánico contenido en cada material, para definir la masa de sólido a poner en cada reacción de anclaje. La figura 4.34 presenta los análisis termogravimétricos de los cuatro materiales preparados, lavados y secados en estufa a  $110^\circ\text{C}$  durante 2 horas (apartado 3.3). La tabla 4.42 muestra el contenido de humedad, como pérdida de peso hasta los  $120^\circ\text{C}$ , y el residuo orgánico, como pérdida de peso hasta los  $500^\circ\text{C}$ , y la suma total de peso que se pierde en la calcinación, determinados a partir de dichos termogramas.

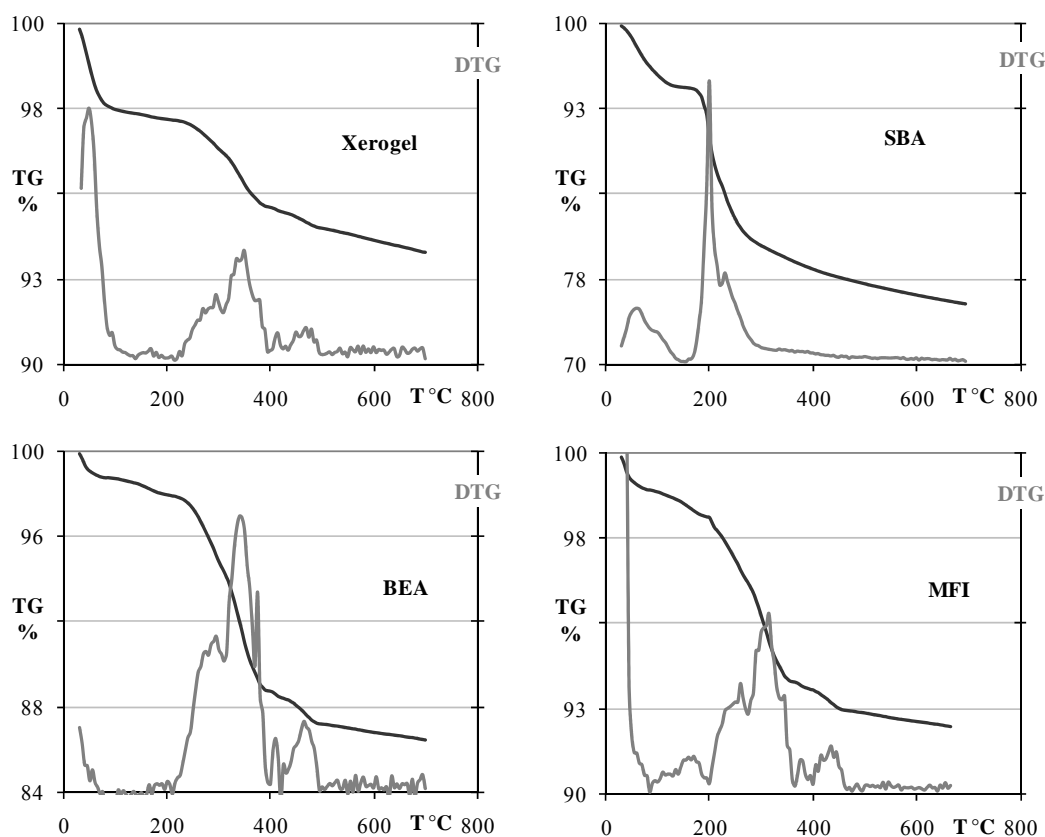


Figura 4.34 Termogramas de los soportes preparados

Tabla 4.42 Humedad y residuo orgánico en los soportes preparados.

Soporte	Pérdida de material (%)		
	Humedad	Residuo orgánico	Total
Xerogel	2.0	4.5	6.5
SBA	6.0	19.0	25.0
BEA	1.5	12.0	13.5
MFI	1.0	8.0	9.0

De los termogramas puede apreciarse un mínimo contenido de agua y bajo contenido de residuos del promotor de estructura en todos los soportes. La proporción de materia orgánica calcinable, se corresponde con las cantidades del promotor utilizadas en cada síntesis de esos materiales. En la SBA, el residuo es mayor debido a la afinidad entre los grupos hidroxilo presentes en el sólido y en el promotor de cristalización, los puentes de hidrógeno impiden una mejor extracción. En el xerogel y la zeolita MFI responde a las bajas proporciones de aditivo necesarias para esas síntesis. Los datos de la tabla 4.42 son útiles para ajustar las cantidades de soporte a ser anclado en cada caso.

En la figura 4.35 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K de los soportes calcinados y en la tabla 4.43 se presentan las medidas de área superficial obtenidas a partir de ellas.

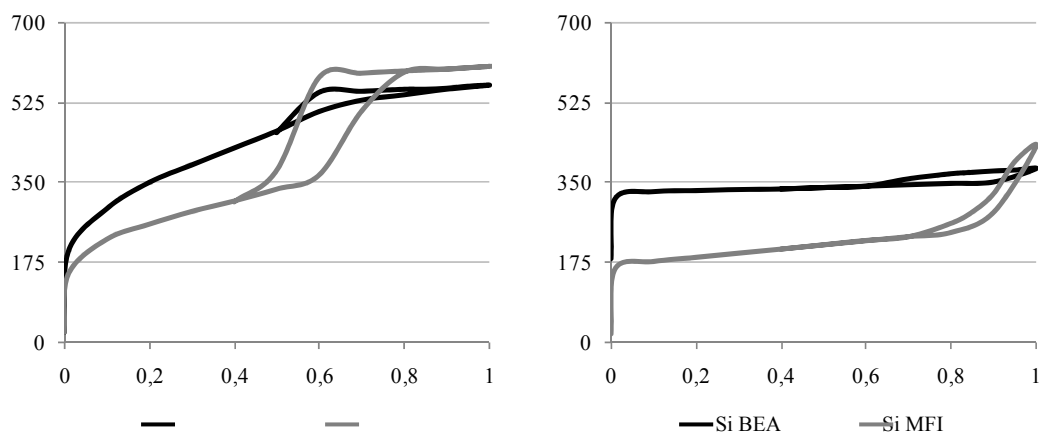


Figura 4.35 Isothermas de adsorción-desorción de los soportes preparados

Tabla 4.43 propiedades superficiales de los soportes preparados

	Area (m <sup>2</sup> /g)	A ext (m <sup>2</sup> /g)
Si Xerogel	612	--
Si SBA	809	706
Si BEA	501	36.7
Si MFI	475	33.1

Como era de esperar, el perfil de las isothermas de adsorción curvas corresponde al tipo IV para xerogel y SBA así como al tipo I para los materiales zeotipos, como cabe esperar en sólidos mesoporosos y microporos respectivamente.

En la figura 4.36 se presentan los espectros UVRD de los soportes preparados.

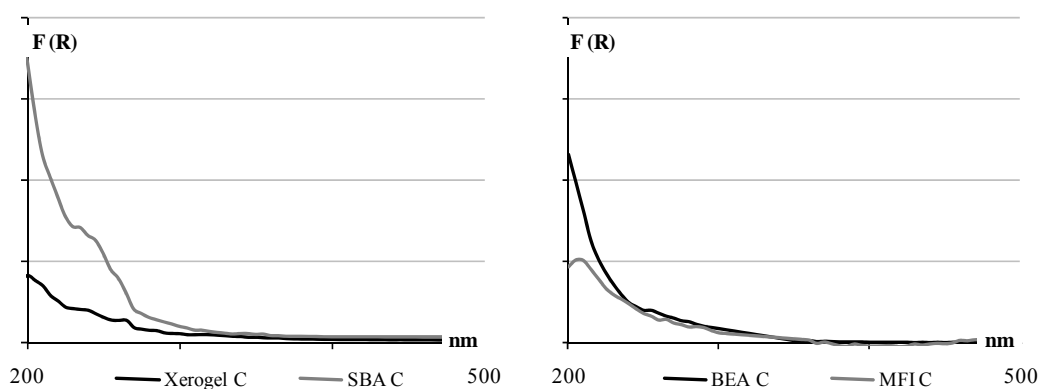


Figura 4.36 Espectros UVRD de los soportes preparados

Todos los materiales muestran la presencia de defectos de especies tetraédricas y octaédricas; los zeolíticos, BEA y MFI, presentan absorciones muy débiles, por lo que en el gráfico correspondiente se ha reducido la escala de absorción UV, F(R). Así, en la figura se puede apreciar que, lógicamente, la presencia de dichas especies en las zeotipos es diez veces menor que en los materiales mesoporosos.

En la figura 4.37 se presentan los espectros FTIR de los soportes preparados.

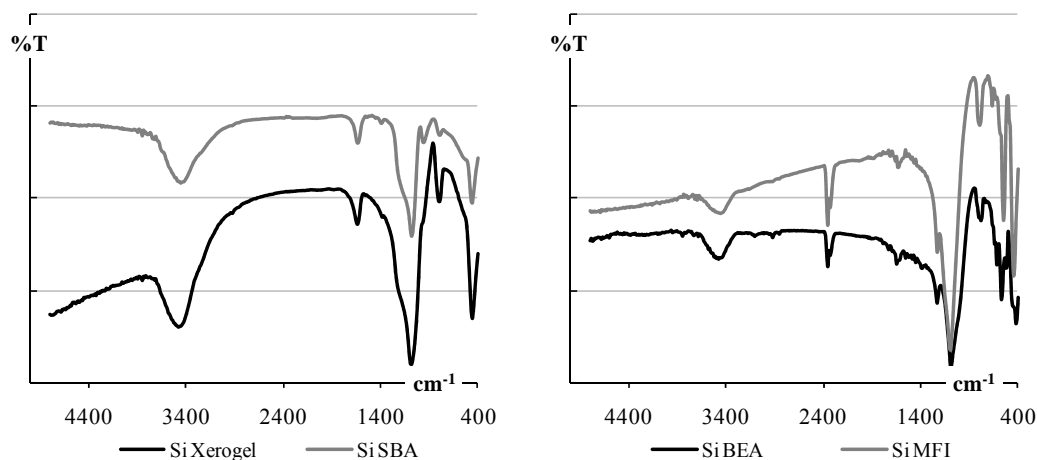


Figura 4.37 Espectros FTIR de los soportes preparados

En los espectros de FTIR de los materiales calcinados, pueden apreciarse bandas comunes hacia  $1200\text{ cm}^{-1}$  debidas a grupos siloxano, un poco más agudas y mejor definidas para los materiales cristalinos. Las bandas cercanas a  $770\text{ cm}^{-1}$  aparecen en los materiales con estructura regular, la SBA y las zeolitas; las bandas de  $550\text{ cm}^{-1}$  son propias de los materiales silíceos cristalinos y la que aparece a  $450\text{ cm}^{-1}$ , característica de todos los materiales silíceos, permanece en todos los espectros. Asimismo, la banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , asignada a los grupos hidroxilo, con variaciones importantes en su intensidad, indica mayor presencia de humedad en los sólidos mesoporosos, xerogel y SBA15, por su mayor carácter hidrófilo respecto de los zeotipos S1 y Beta.

Los resultados obtenidos para el xerogel y las silicalitas, son acordes con los registrados en el apartado 4.3. Asimismo, los de la SiSBA, corresponden a los de la bibliografía (Stucky, 1998; Yang 2005).

#### 4.6.2. Incorporación de metales por impregnación con exceso de disolvente

De acuerdo con el procedimiento establecido (apartado 3.5), se realizaron las reacciones de anclaje por impregnación con disoluciones de alcóxidos de los metales en un exceso de disolvente, isopropanol. Los materiales resultantes se calcinaron, se lavaron con la disolución de peróxido de hidrógeno en n-propanol y de nuevo, se calcinaron. La tabla 4.44 presenta los resultados de la incorporación del metal al soporte. En  $X_{\text{xerogel}}$  los materiales se ordenan por su carácter hidrófobo, de mayor a menor (Xerogel, SBA, BEA, MFI), y los metales incorporados, de menor a mayor número atómico: Ti, V, Mo y W.

La apariencia de los sólidos después del lavado y calcinado es homogénea, blanca, sin evidencia a simple vista, de una segunda fase sólida. Los mejores resultados de incorporación son los del titanio, cuyo promedio para los cuatro materiales es de 0.82, con resultados variables, pero altos en todos los casos. En el otro extremo, la incorporación del vanadio es muy pobre; al contacto con la humedad ambiental, los materiales que contienen vanadio se tornan de color ámbar homogéneo. El molibdeno y el wolframio muestran mejores resultados de anclaje sobre los soportes hidrófobos, que sobre los hidrófilos. Es decir, que molibdeno y wolframio se incorporan mejor en materiales que contienen menos grupos silanol y por tanto, que adsorben menor cantidad de agua de su entorno.

Tabla 4.44 Incorporación de metal en los soportes silíceos por anclaje con exceso de disolvente

Soporte	Blanco	Ti	V	Mo	W
Xerogel	0	0.91	0.26	0.32	0.64
SBA	0	0.84	0.10	0.28	0.36
BEA	0	0.82	0.10	0.62	0.92
MFI	0	0.72	0.27	0.84	0.81

Las variaciones en los resultados de incorporación, son propios de este método de impregnación con exceso de disolvente, que es simple y efectivo, pero conlleva que los resultados del contenido de metal sean poco reproducibles (Le Page, 1992). Un problema de las reacciones de los alcóxidos, es que la humedad presente en los soportes y el ambiente, afecta la eficiencia de incorporación debido a que sus productos de reacción con el agua no son adecuados para el anclaje (apartado 4.4). Sin embargo, el anclaje sobre la superficie externa de los soportes, facilita el acceso de la disolución de lavado que elimina las especies de metal no ancladas.

#### 4.6.3. Reacciones de epoxidación de geraniol

En las tablas 4.45 a 4.52 se presentan los resultados obtenidos para la epoxidación de geraniol en las mezclas de reacción acuosa (A) y no acuosa (N), sobre los materiales obtenidos por el método de impregnación con exceso de disolvente. Dado que uno de los propósitos de este grupo de experimentos, es verificar la influencia del carácter hidrófobo del soporte en la distribución de los productos, conviene presentarlos agrupados por cada metal sobre sus diferentes soportes. No se incluyen los resultados obtenidos para los soportes sin metal, inertes para todos los efectos, al igual que los materiales que contienen titanio. En el encabezado de cada tabla, se incluye la cantidad de sólido catalítico puesto en la mezcla de reacción para conseguir la relación metal sustrato de consigna (1:1000). Sólo en el caso del vanadio, dicha relación es menor, como se registra en cada caso. La composición de la mezcla de reacción, en reactivos y productos, se expresa como concentración relativa al geraniol inicial C/Co, de manera que la suma de geraniol y sus productos es igual a uno. En dichas tablas puede apreciarse, que los resultados de la epoxidación son independientes del soporte utilizado para anclar el metal  $d^0$ , por ello, para la discusión de los mismos, las figuras 4.38 presentan los pares de resultados de las mezclas acuosa y no acuosa, sobre cada metal y un soporte tomado al azar.

Tablas 4.45 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre soportes silíceos con titanio anclado por impregnación con alcóxidos en presencia y exceso de disolvente.

Componentes $C/C_0$	Ti/Xerogel 330 mg.				Ti/SBA 357 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.97	0.96	0.97	0.96	0.93	0.94	0.96	0.91
Peróxido	0.95	0.94	0.94	0.92	0.90	0.93	0.94	0.90
2,3 epóxido	0.03	0.04	0.03	0.04	0.07	0.06	0.04	0.09
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Componentes $C/C_0$	Ti/BEA 366 mg				Ti/MFI 417 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.92	0.90	0.90	0.91	0.95	0.96	0.93
Peróxido	0.90	0.90	0.86	0.88	0.90	0.92	0.91	0.91
2,3 epóxido	0.09	0.08	0.10	0.10	0.09	0.05	0.04	0.07
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tablas 4.46 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre soportes silíceos con vanadio anclado por impregnación con alcóxidos en presencia y exceso de disolvente.

Componentes $C/C_0$	V/Xerogel 1000 mg.				V/SBA 1000 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.96	0.89	0.88	0.87	0.86	0.85	0.86	0.84
Peróxido	0.92	0.84	0.80	0.82	0.74	0.77	0.75	0.73
2,3 epóxido	0.04	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.14	0.16
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03

Componentes $C/C_0$	V/BEA 1000 mg.				V/MFI 1000 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.96	0.86	0.87	0.86	0.96	0.89	0.88	0.87
Peróxido	0.87	0.79	0.80	0.80	0.92	0.80	0.78	0.77
2,3 epóxido	0.04	0.14	0.13	0.14	0.04	0.11	0.12	0.13
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

4.47 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre soportes silíceos con molibdeno anclado por impregnación con alcóxidos y exceso de disolvente.

Mo/Xerogel 938 mg.					Mo/SBA 1000 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.72	0.52	0.41		0.91	0.65	0.45	0.33
Peróxido	0.82	0.60	0.45	0.33		0.82	0.56	0.40	0.20
2,3 epóxido	0.09	0.28	0.42	0.48		0.09	0.35	0.46	0.54
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.04	0.04		0.00	0.00	0.04	0.04
Diepóxido	0.00	0.00	0.03	0.07		0.00	0.00	0.03	0.07

Mo/BEA 484 mg					Mo/MFI 357 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.68	0.52	0.40		0.83	0.57	0.52	0.38
Peróxido	0.89	0.64	0.45	0.33		0.82	0.59	0.47	0.31
2,3 epóxido	0.09	0.32	0.40	0.50		0.17	0.40	0.42	0.50
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.04	0.03		0.00	0.00	0.04	0.05
Diepóxido	0.00	0.00	0.03	0.07		0.00	0.00	0.03	0.07

Tablas 4.48 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre soportes silíceos con Wolframio anclado por impregnación con alcóxidos y exceso de disolvente.

W/Xerogel 469 mg.					W/SBA 833 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.88	0.38	0.28	0.28		0.88	0.38	0.28	0.28
Peróxido	0.81	0.23	0.00	0.00		0.81	0.23	0.00	0.00
2,3 epóxido	0.12	0.50	0.37	0.37		0.12	0.54	0.49	0.49
6,7 epóxido	0.00	0.05	0.11	0.11		0.00	0.05	0.07	0.07
Diepóxido	0.00	0.00	0.24	0.24		0.00	0.08	0.16	0.16

W/BEA 326 mg					W/MFI 370 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)					Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0.88	0.38	0.28	0.28		0.88	0.38	0.28	0.28
Peróxido	0.81	0.23	0.08	0.00		0.81	0.19	0.00	0.00
2,3 epóxido	0.12	0.47	0.41	0.41		0.12	0.52	0.43	0.42
6,7 epóxido	0.00	0.05	0.10	0.11		0.00	0.05	0.09	0.09
Diepóxido	0.00	0.08	0.22	0.20		0.00	0.06	0.19	0.20

Tablas 4.49 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre soportes silíceos con titanio anclado por impregnación con alcóxidos y exceso de disolvente.

Componentes $C/C_0$	Ti/Xerogel 330 mg				Ti/SBA 357 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.97	0.97	0.96	0.95	0.97	0.96	0.94	0.94
Peróxido	0.93	0.93	0.92	0.92	0.94	0.93	0.95	0.94
2,3 epóxido	0.02	0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.03	0.03
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Componentes $C/C_0$	Ti/BEA 366 mg				Ti/MFI 417 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.94	0.95	0.97	0.94	0.94	0.98	0.98	0.94
Peróxido	0.92	0.91	0.94	0.93	0.94	0.92	0.93	0.92
2,3 epóxido	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.01	0.02	0.04
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tablas 4.50 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre soportes silíceos con vanadio anclado por impregnación con alcóxidos y exceso de disolvente.

Componentes $C/C_0$	V/Xerogel 1000 mg				V/SBA 1000 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.89	0.76	0.74	0.75	0.91	0.85	0.84	0.85
Peróxido	0.84	0.60	0.28	0.00	0.87	0.56	0.34	0.21
2,3 epóxido	0.09	0.14	0.15	0.14	0.08	0.12	0.15	0.12
6,7 epóxido	0.00	0.07	0.07	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

Componentes $C/C_0$	V/BEA 1000 mg				V/MFI 1000 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.95	0.90	0.89	0.90	0.95	0.91	0.91	0.90
Peróxido	0.92	0.64	0.49	0.39	0.92	0.69	0.55	0.46
2,3 epóxido	0.04	0.07	0.11	0.08	0.03	0.06	0.07	0.07
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00

Tablas 4.51 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre soportes silíceos con molibdeno anclado por impregnación con alcóxidos y exceso de disolvente.

Mo/Xerogel 938 mg.					Mo/SBA 1000 mg			
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.88	0.82	0.73	0.66	0.88	0.69	0.61	0.54
Peróxido	0.82	0.56	0.36	0.24	0.82	0.45	0.23	0.09
2,3 epóxido	0.12	0.16	0.21	0.26	0.10	0.24	0.29	0.32
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.03	0.04	0.04
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.08

Mo/BEA 484 mg					Mo/MFI 357 mg			
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.88	0.62	0.57	0.55	0.85	0.59	0.51	0.42
Peróxido	0.82	0.39	0.18	0.09	0.82	0.34	0.15	0.00
2,3 epóxido	0.10	0.25	0.27	0.29	0.10	0.29	0.33	0.43
6,7 epóxido	0.00	0.06	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04
Diepóxido	0.00	0.04	0.09	0.10	0.00	0.04	0.09	0.07

Tablas 4.52 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre soportes silíceos con Wolframio anclado por impregnación con alcóxidos y exceso de disolvente.

W/Xerogel 469 mg					W/SBA 833 mg			
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.93	0.34	0.10	0.09	0.93	0.28	0.12	0.08
Peróxido	0.81	0.19	0.00	0.00	0.81	0.20	0.00	0.00
2,3 epóxido	0.03	0.63	0.84	0.87	0.03	0.67	0.81	0.83
6,7 epóxido	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.02	0.04	0.04

W/BEA 326 mg.					W/MFI 370 mg			
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.31	0.12	0.08	0.89	0.27	0.09	0.08
Peróxido	0.79	0.18	0.00	0.00	0.83	0.21	0.02	0.00
2,3 epóxido	0.03	0.64	0.76	0.81	0.03	0.68	0.84	0.85
6,7 epóxido	0.00	0.03	0.06	0.05	0.00	0.02	0.04	0.02
Diepóxido	0.00	0.02	0.05	0.05	0.00	0.00	0.02	0.05

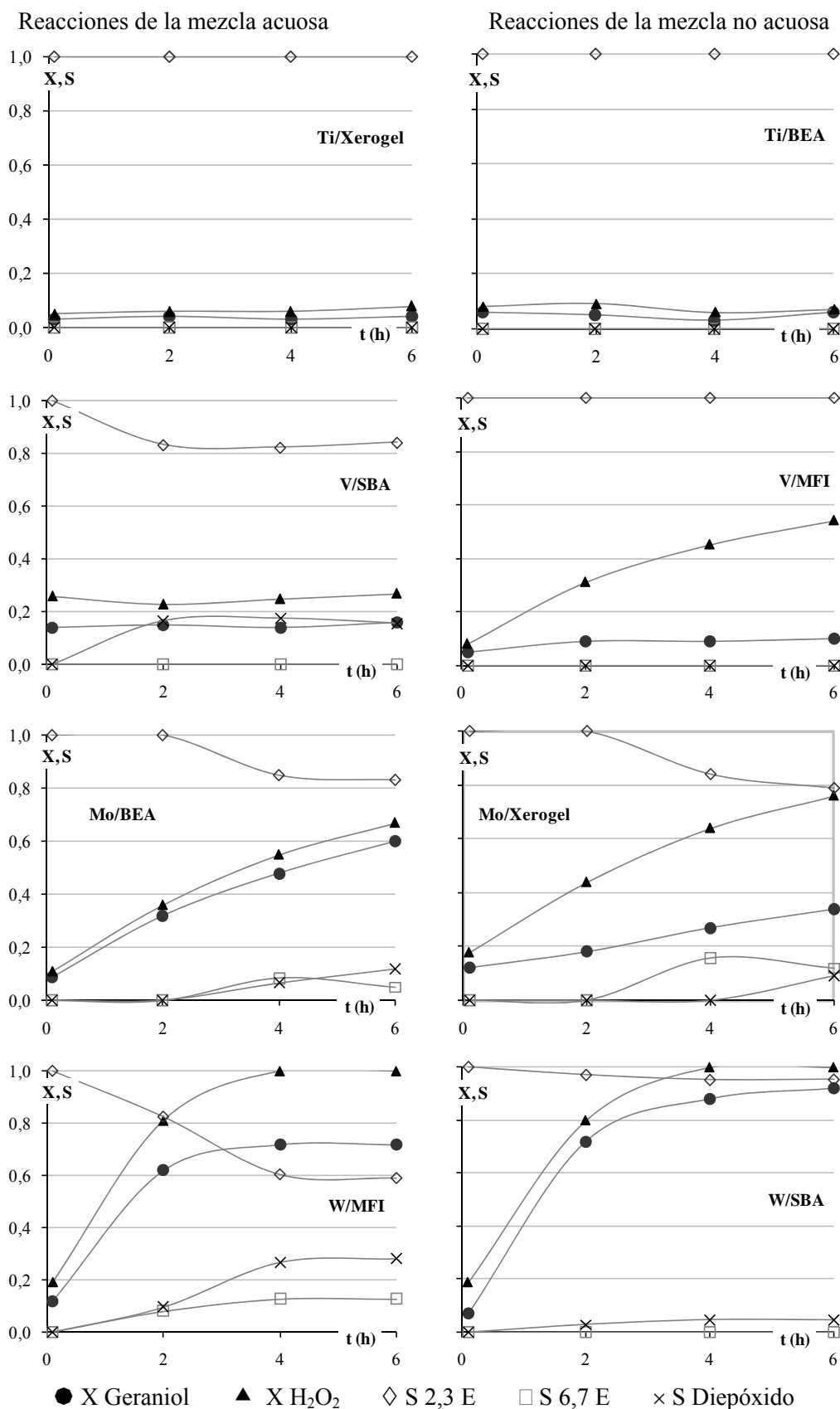


Figura 4.38 Evolución de la epoxidación de geraniol sobre materiales anclados por impregnación con exceso de disolvente, sobre los materiales señalados.

En la figura puede observarse, que el titanio no es activo como catalizador y que el vanadio no es activo en la mezcla acuosa, mientras que en la no acuosa, su actividad se reduce a la descomposición de peróxido. Con el molibdeno, las reacciones de epoxidación avanzan con elevada selectividad al 2,3 epoxigeraniol detectándose pequeñas cantidades de 6,7 monoepóxido y de diepóxido; la menor conversión observada en la mezcla no acuosa, se debe a una mayor descomposición del peróxido. Finalmente, con el wolframio en fase acuosa, la pérdida de peróxido es nula, ya que todo se consume en la epoxidación de geraniol hacia los tres productos posibles; en fase no acuosa, la pérdida de peróxido es mínima y aparecen como productos los dos monoepóxidos, si bien, con altísima selectividad al 2,3 epóxido.

En general, la tendencia de cada metal hacia la conversión del geraniol y el peróxido de hidrógeno,  $W > Mo > V > Ti$ , es similar a la observada en las reacciones homogéneas. Asimismo, al igual que en las reacciones homogéneas, la estabilidad del peróxido de hidrógeno depende del disolvente, de forma que, en la mezcla acuosa, la conversión de geraniol es lenta y el consumo de peróxido es, en su mayor parte, debido a la epoxidación, mientras que en la no acuosa, la conversión es más rápida, pero la descomposición del peróxido puede llegar a ser predominante. Asimismo, como en el caso de los xerogeles, la diferencia en el perfil de avance de las reacciones, respecto de las de la mezcla homogénea, indica que la reacción es, en su mayor parte, consecuencia de la catálisis heterogénea.

En la evaluación de cada grupo de tablas, destaca que no aparece la esperada variación en la selectividad con el carácter hidrófilo del soporte. De hecho, no hay diferencias significativas en los resultados para un mismo metal sobre los diferentes soportes. Este resultado sólo será concluyente si los metales son estables sobre su soporte, pues de otra manera, las reacciones homogéneas pueden enmascarar dicha influencia.

También debe destacarse la aparición, por primera vez en éste trabajo, del 6,7 epoxigeraniol entre los productos de las reacciones con molibdeno y wolframio (ya se había encontrado en reacciones con vanadio, fuera de control), pues implica que la epoxidación no necesita de iniciarse en el doble enlace en posición 2,3, y posteriormente avanzar en la oxidación del 6,7, como parece suceder en los xerogeles (apartados 4.3 y 4.4), sino que también, pueden iniciarse por el extremo 6,7.

#### **4.6.4. Estabilidad del metal en el soporte**

Las tablas 4.53 y 4.54 presentan la estabilidad del metal en el soporte tras las reacciones acuosas y no acuosas.

Puede apreciarse que permanece la tendencia observada para los xerogeles, en cuanto a que el titanio es estable, el vanadio se pierde casi por completo, el molibdeno permanece en muy baja proporción y el wolframio persiste en mayor proporción, sin que ninguno de los materiales pueda considerarse estable. Sin embargo, la concentración final de molibdeno y wolframio sobre todos los soportes es similar, hecho que parece indicar que puede haber especies estables, que acompañan a las no estables.

Tabla 4.53 Estabilidad del metal en el material, tras las reacciones acuosas sobre materiales con metal anclado por impregnación con exceso de disolvente

Soporte	Blanco	Ti	V	Mo	W
Xerogel	--	0.84	0.24	0.24	0.74
SBA	--	0.89	0.67	0.22	0.62
BEA	--	0.91	0.04	0.31	0.74
MFI	--	0.90	0.33	0.29	0.67

Tabla 4.54 Estabilidad del metal en el material, tras las reacciones no acuosas sobre materiales con metal anclado por impregnación con exceso de disolvente

Soporte	Blanco	Ti	V	Mo	W
Xerogel	--	0.97	0.10	0.15	0.78
SBA	--	0.95	0.42	0.19	0.57
BEA	--	0.93	0.32	0.20	0.79
MFI	--	0.96	0.25	0.26	0.73

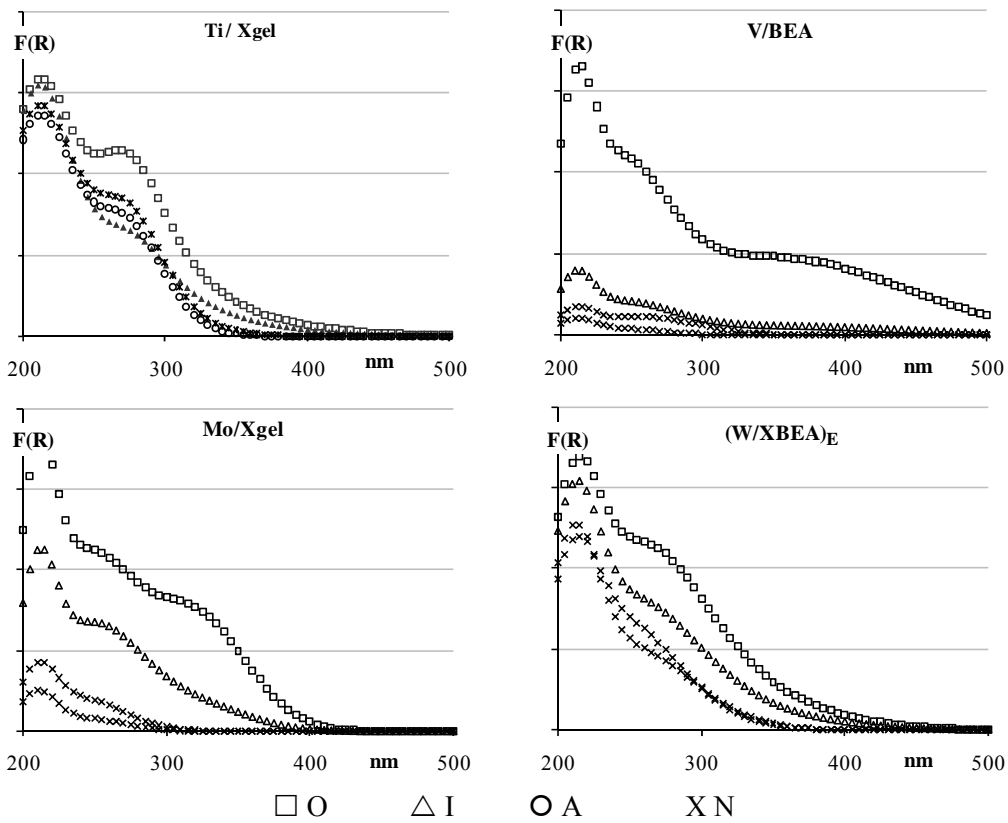
#### 4.6.5. Especies de metal ancladas sobre los soportes

En la figura 4.39 se presentan los espectros UVDR de materiales, en los diferentes momentos de su preparación y utilización (momentos O, I, A y N). Para simplificar, se ha seleccionado uno por cada metal. Como en el apartado 4.5, espectros se pueden interpretar asumiendo que los metales se pueden anclar como especies tetraédricas o como especies octaédricas, pudiendo quedar además residuos poliméricos y de óxido de metal sobre el soporte.

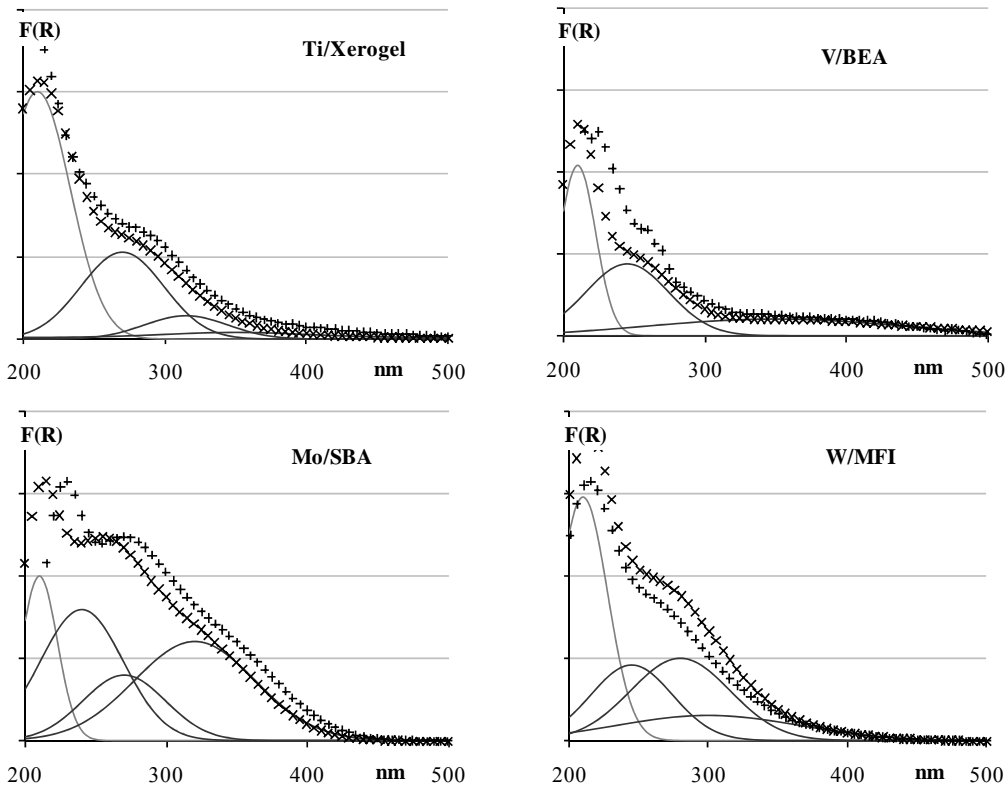
Los espectros de los materiales anclados muestran máximos de absorción mejor definidos, que permiten profundizar en el análisis de las especies de metal que forman parte de ellos, mediante la deconvolución de los espectros (Fierro, 2002). Para ilustrar el método, la figura 4.40 muestra un espectro de cada metal sobre un soporte y la deconvolución (++++) en las gaussianas que los integran. El perfil experimental (xxx) y el obtenido por deconvolución, que se deben superponer, se han desplazado un poco para facilitar la visualización del ajuste entre las dos series de datos. Como puede apreciarse, en todos los casos aparecen las cuatro posibles especies, de forma similar a lo definido en la bibliografía para el titanio (Fierro, 2002); las longitudes de onda de máxima absorción correspondientes a las distintas especies de cada metal, se presentan en la tabla 4.55, donde puede apreciarse que las especies tetraédricas de los metales  $d^0$  aparecen a 210 nm, indicando que no existen diferencias de reactividad entre ellas.

Tablas 4.55 Máximos de absorción para los metales soportados

Metal $d^0$	Máximo de absorción (nm)			
Ti (IV)	210	270	315	350
V (V)	210	245	280	350
Mo (VI)	210	240	270	320
W (VI)	210	245	280	300



Figuras 4.39 Espectros UVRD de los materiales con metal anclado por impregnación con exceso de disolvente



Figuras 4.40 Deconvolución de los espectros UVDR de materiales con metales anclados por impregnación con exceso de disolvente.

Habiendo separado cada especie, es posible medir la proporción de cada una de ellas en las diferentes etapas de preparación y/o utilización del material catalítico, es decir, medir la estabilidad de cada especie por separado. Como resultado, será posible buscar condiciones para la incorporación selectiva de las especies de interés catalítico. Sin embargo, para que el análisis matemático sea consistente con los experimentos, es condición indispensable que las áreas bajo la curva, sean proporcionales al contenido de metal. Para efectuar este cálculo, se establece que en el material recién preparado O, la concentración de metal es máxima y el área bajo la curva espectral también lo es. Tras el lavado y calcinación, el área bajo la curva espectral del material incorporado I, debe reducirse en una proporción similar a lo registrado en el análisis FRX; de la misma forma, las áreas bajo la curva deben ser consistentes con el contenido de metal tras las reacciones acuosa A y no acuosa N. En las tablas 4.56 se presenta para cada metal el área relativa bajo la curva espectral S y el contenido relativo de metal, determinado por FRX en el catalizador en los distintos momentos de preparación y uso (momentos O, I, A y N).

Puede apreciarse, que para el vanadio y el molibdeno, el área relativa bajo la curva y la medida de FRX, difieren claramente; quizá, debido a que los contenidos de metal son demasiado bajos. Para el titanio y el wolframio, el área bajo la curva espectral se aproxima a las medidas de FRX; de hecho, con una excepción en cada caso, la diferencia entre los valores calculados y los experimentales no supera el 10%, resultado que se puede aceptar como razonable. Para estos casos, la deconvolución permite separar las cuatro especies y medir la porción estable de cada una de ellas para los diferentes momentos de la vida del material catalítico. Las tablas 4.57 y 4.58 presentan las medidas de área bajo la curva y la porción estable de cada especie detectada a las diferentes longitudes de onda.

Tablas 4.56 Área relativa bajo la curva espectral S y contenido de metal obtenido por FRX en las diferentes etapas de preparación y uso del material (momentos O, I, A y N)

Momento	Ti/Xerogel		Ti/SBA		Ti/BEA		Ti/MFI	
	S	FRX	S	FRX	S	FRX	S	FRX
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.80	0.91	0.81	0.84	0.72	0.82	0.78	0.72
A	0.72	0.76	0.75	0.75	0.66	0.75	0.71	0.65
N	0.79	0.81	0.80	0.80	0.70	0.76	0.73	0.69

Momento	V/Xerogel		V/SBA		V/BEA		V/MFI	
	S	FRX	S	FRX	S	FRX	S	FRX
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.57	0.26	0.53	0.10	0.23	0.06	0.33	0.27
A	0.20	0.06	0.36	0.07	0.11	0.03	0.13	0.09
N	0.11	0.03	0.20	0.04	0.05	0.01	0.06	0.07

Momento	Mo/Xerogel		Mo/SBA		Mo/BEA		Mo/MFI	
	S	FRX	S	FRX	S	FRX	S	FRX
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.56	0.32	0.52	0.28	0.65	0.62	0.75	0.81
A	0.17	0.09	0.16	0.06	0.25	0.19	0.53	0.54
N	0.09	0.05	0.13	0.05	0.13	0.12	0.54	0.59

Momento	W/Xerogel		W/SBA		W/BEA		W/MFI	
	S	FRX	S	FRX	S	FRX	S	FRX
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.64	0.64	0.47	0.36	0.83	0.92	0.78	0.81
A	0.47	0.47	0.25	0.22	0.65	0.68	0.60	0.67
N	0.49	0.50	0.27	0.21	0.63	0.73	0.55	0.59

Tablas 4.57 Área bajo la curva espectral y contenido relativo de titanio en las diferentes etapas de preparación y uso del material (momentos O, I, A y N)

Ti / Xerogel								
Momento	Área				Contenido relativo de Ti			
	210	270	315	350	210	270	315	350
O	2.25	1.63	0.35	0.25	1.00	1.00	1.00	1.00
I	2.25	0.91	0.21	0.15	1.00	0.56	0.60	0.60
A	1.95	1.14	0.04	0.00	0.87	0.70	0.10	0.00
N	2.04	1.27	0.11	0.00	0.91	0.78	0.30	0.00

Ti / SBA								
Momento	Área				Contenido relativo de Ti			
	210	270	315	350	210	270	315	350
O	2.25	1.40	0.46	0.30	1.00	1.00	1.00	1.00
I	2.13	0.62	0.21	0.15	0.95	0.44	0.46	0.50
A	2.16	0.55	0.04	0.00	0.96	0.40	0.08	0.00
N	1.86	1.01	0.11	0.00	0.83	0.72	0.23	0.00

Ti / BEA								
Momento	Área				Contenido relativo de Ti			
	210	270	315	350	210	270	315	350
O	2.25	1.40	0.46	0.30	1.00	1.00	1.00	1.00
I	2.13	0.62	0.21	0.15	0.95	0.44	0.46	0.50
A	2.16	0.55	0.04	0.00	0.96	0.40	0.08	0.00
N	1.86	1.01	0.11	0.00	0.83	0.72	0.23	0.00

Ti/MFI								
Momento	Área				Contenido relativo de Ti			
	210	270	315	350	210	270	315	350
O	2.25	0.98	0.35	0.25	1.00	1.00	1.00	1.00
I	2.40	0.23	0.18	0.10	1.07	0.23	0.50	0.40
A	2.22	0.33	0.04	0.00	0.99	0.33	0.10	0.00
N	2.10	0.46	0.11	0.00	0.93	0.47	0.30	0.00

Tablas 4.58 Área bajo la curva espectral y contenido relativo de wolframio en las diferentes etapas de preparación y uso del material (momentos O, I, A y N)

W / Xerogel								
Momento	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.25	0.56	0.88	2.28	1.00	1.00	1.00	1.00
I	1.15	0.32	0.64	0.60	0.92	0.56	0.73	0.26
A	0.75	0.18	0.56	0.60	0.60	0.31	0.64	0.26
N	0.98	0.14	0.48	0.42	0.78	0.25	0.55	0.18

W / SBA								
Momento	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.50	0.88	1.68	1.80	1.00	1.00	1.00	1.00
I	1.03	0.63	0.40	0.30	0.68	0.72	0.24	0.17
A	0.68	0.35	0.12	0.00	0.45	0.40	0.07	0.00
N	0.68	0.35	0.20	0.00	0.45	0.40	0.12	0.00

W / BEA								
Momento	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.50	0.95	1.00	0.90	1.00	1.00	1.00	1.00
I	1.50	0.77	0.64	0.48	1.00	0.81	0.64	0.53
A	1.35	0.56	0.48	0.00	0.90	0.59	0.48	0.00
N	1.13	0.88	0.40	0.00	0.75	0.93	0.40	0.00

W / MFI								
Momento	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.58	1.26	1.00	0.90	1.00	1.00	1.00	1.00
I	1.50	0.88	0.64	0.48	0.95	0.69	0.64	0.53
A	1.35	0.56	0.56	0.00	0.86	0.44	0.56	0.00
N	1.28	0.46	0.48	0.00	0.81	0.36	0.48	0.00

Para el titanio puede apreciarse, que los óxidos de metal, con máximo a 350 nm, desaparecen tras el uso del material, excepto en el caso de la SBA. Las especies poliméricas a 315 nm se reducen lenta y continuamente, de manera que serán una fuente continua de lixiviado, hasta su agotamiento. Las especies tetraédricas y octaédricas de titanio aparecen siempre en los sólidos síliceos, debido a que las primeras se transforman en las segundas por la absorción de agua, con variaciones grandes en los sólidos mesoporosos y menores en las zeolitas, que adsorben menor cantidad de agua. Las especies tetraédricas, de 210 nm son las más estables en todos los casos. El resultado observado es similar al de los xerogeles y zeolitas con titanio: los óxidos y las especies poliméricas se pueden eliminar por lavado y las especies tetraédricas y octaédricas son estables y su proporción relativa depende del agua adsorbida. La conocida dificultad de extracción de materiales alojados en los poros de la SBA15, parece permitir que los óxidos de metal y especie poliméricas queden retenidas en ese material.

De forma similar, las especies de wolframio menos estables son los óxidos del metal y las más estables son las tetraédricas, mientras que los resultados para las especies poliméricas a 280 nm, parecen indicar que su tamaño les permite alojarse en los poros de las zeolitas, de dónde no será fácil extraerlas, de manera que, como ya se vio para el Ti/SBA, serán fuente continua de lixiviado hasta su agotamiento. Dentro de este comportamiento general, se pierde metal de todas las especies, aunque dicha pérdida es menor para los materiales con carácter hidrófobo.

El resultado final de las deconvoluciones de los espectros de UVRD muestra que este método de análisis tiene un buen potencial para la evaluación de la estabilidad de las especies metálicas sobre los soportes. Como en otras ocasiones en el curso de este trabajo, los materiales con titanio aportan información valiosa para la interpretación de los resultados, aunque no sirvan como catalizadores para las reacciones de epoxidación.

#### 4.6.6. Estudio de la eficiencia del anclado de wolframio sobre xerogel

De acuerdo con los resultados obtenidos, el anclaje con wolframio conduce a un catalizador heterogéneo con las mejores propiedades de conversión, selectividad (regioselectividad) y estabilidad. Por ello, se llevaron a cabo ensayos, con el propósito de estudiar el efecto de variar la cantidad inicial del wolframio en el momento del anclaje, sobre su incorporación y estabilidad sobre el soporte. Se utilizó como soporte el xerogel de sílice, para preparar duplicados de materiales con cuatro diferentes concentraciones de wolframio, anclado en las mismas condiciones descritas en el apartado 3.2.2, con el único cambio de la cantidad de alcóxido puesta en el disolvente de impregnación. La tabla 4.59 presenta la relación molar Si/W utilizada en cada experimento, y los resultados de incorporación según el análisis de FRX.

Tabla 4.59 Incorporación de wolframio en el anclaje sobre xerogel

Experimento	Si/W Inicial			
	160	80	40	20
1	0.42	0.35	0.29	0.35
2	0.40	0.38	0.31	0.41
Promedio	0.36			

De la tabla puede apreciarse como, independiente de la proporción de metal en el material de partida, la incorporación es muy similar. Sin embargo, la incorporación conseguida en este grupo de experimentos es inferior a la obtenida en los primeros ensayos (0.65) Este resultado puede atribuirse a la humedad presente durante la preparación del catalizador, que reacciona con el alcóxido y conduce al óxido de metal. Esta humedad puede provenir del soporte en el momento del anclaje, del disolvente utilizado para la preparación de los alcóxidos o de ambos.

Los catalizadores preparados se ensayaron en las reacciones de epoxidación, para confirmar que la concentración de metal en el soporte afecta su estabilidad. En todos los casos se añadió la cantidad de sólido suficiente para una relación catalizador a sustrato 1:1000, lo que supone variar la cantidad de material a agregar en el momento de la reacción. Las tablas 4.60 y 4.61 presentan los resultados obtenidos, con el objeto de determinar el efecto de la concentración de metal sobre el soporte sobre su estabilidad.

Tablas 4.60 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre xerogel anclado con wolframio por impregnación con exceso de disolvente

Si/W = 49, 150 mg					Si/W = 140, 420 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0,88	0,38	0,28	0,26	0,87	0,35	0,30	0,29	
Peróxido	0,81	0,23	0,00	0,00	0,77	0,21	0,00	0,00	
2,3 epóxido	0,12	0,50	0,37	0,34	0,13	0,49	0,38	0,36	
6,7 epóxido	0,00	0,05	0,11	0,12	0,00	0,05	0,10	0,11	
Diepóxido	0,00	0,08	0,24	0,25	0,00	0,10	0,22	0,23	

Si/W = 227, 666 mg					Si/W=381 ,1118 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0,83	0,37	0,27	0,26	0,84	0,33	0,29	0,27	
Peróxido	0,74	0,27	0,00	0,00	0,74	0,27	0,00	0,00	
2,3 epóxido	0,17	0,51	0,41	0,40	0,14	0,51	0,40	0,38	
6,7 epóxido	0,00	0,04	0,10	0,12	0,00	0,03	0,10	0,11	
Diepóxido	0,00	0,07	0,22	0,21	0,00	0,13	0,21	0,23	

Tablas 4.61 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla No acuosa sobre xerogel anclado con wolframio por impregnación con exceso de disolvente

Si/W = 49, 150 mg					Si/W = 140, 420 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0,93	0,30	0,10	0,11	0,95	0,90	0,37	0,10	
Peróxido	0,96	0,26	0,00	0,00	0,96	0,87	0,31	0,02	
2,3 epóxido	0,03	0,68	0,88	0,86	0,02	0,03	0,59	0,88	
6,7 epóxido	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Diepóxido	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Si/W = 227, 666 mg					Si/W = 381, 1118 mg				
Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)				Componentes $C/C_0$	Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6		0.1	2	4	6
Geraniol	0,93	0,34	0,10	0,09	0,96	0,95	0,34	0,07	
Peróxido	0,95	0,30	0,05	0,00	0,95	0,92	0,30	0,02	
2,3 epóxido	0,03	0,63	0,88	0,90	0,03	0,04	0,64	0,88	
6,7 epóxido	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Diepóxido	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	

Puede observarse que, tanto para las reacciones acuosas como para las no acuosas, la conversión y la distribución de productos son independientes de la concentración de wolframio en el catalizador.

A la vista de los resultados, similares para las reacciones de la mezcla acuosa y no acuosa, pero diferentes entre sí, la figura 4.41 sólo presenta los resultados correspondientes al catalizador con una relación  $Si/W = 228$ .

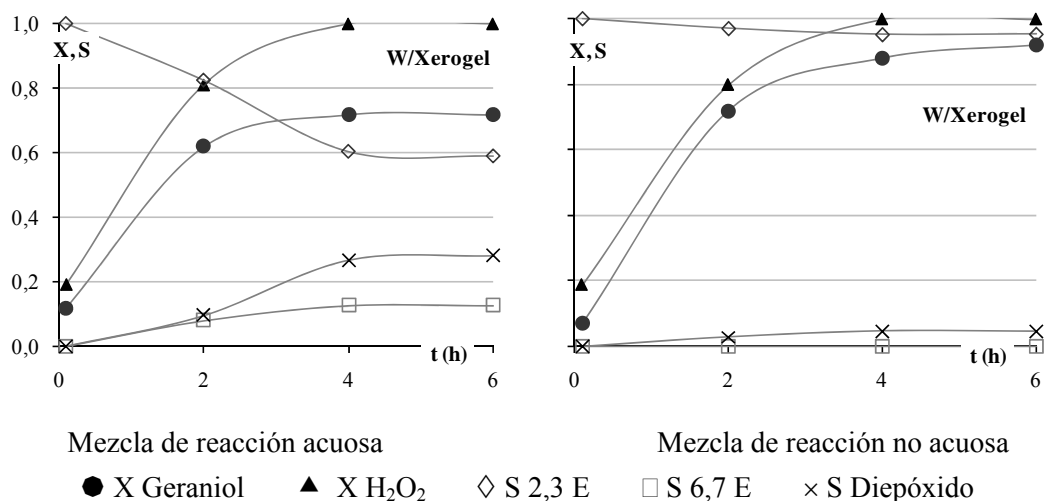


Figura 4.41 Evolución de las reacciones acuosa y no acuosa sobre el xerogel preparado por impregnación con exceso de disolvente con  $Si/W = 228$ .

Cabría esperar que al aumentar la concentración de metal en el soporte, el lixiviado aumentase, conduciendo a unos perfiles de reacción que indicasen claramente el cambio de catálisis heterogénea a homogénea, es decir, que se observase un aumento de la velocidad de reacción y de la selectividad hacia 2,3 epoxigeraniol. Puesto que, tanto en fase acuosa como no acuosa, el perfil que se repite es el de una reacción heterogénea, el resultado obtenido indica que el metal es estable en el soporte, pese a haberse añadido en diferentes concentraciones. El estudio de los perfiles de la reacción sobre catalizadores con diferentes contenidos de metal, puede ayudar a evaluar la estabilidad del metal en su soporte. Si, como en este caso, el perfil de la reacción no se ve afectado por la concentración del metal, la estabilidad será alta. Por el contrario, los cambios en el perfil de la reacción cuando se varía la concentración de metal, indicarán inestabilidad.

De acuerdo con lo descrito en la introducción, sobre el mecanismo de las reacciones catalizadas por especies metálicas peroxo del wolframio, se puede esperar que éstas presenten una elevada selectividad. La reacción de la mezcla no acuosa es específica, selectiva al 100%, para la producción del 2,3 epoxigeraniol, resultado igual al de las reacciones en fase homogénea, que indica que el mecanismo de esta reacción es similar al de aquellas. Por otra parte, la reacción de la mezcla acuosa conduce a los tres productos de epoxidación, en proporciones que corresponden al geraniol consumido, hecho que parece indicar que el mecanismo también se mantiene en la fase acuosa. El cambio de selectividad, conseguido por variación del disolvente (mezclas acuosa y no acuosa), supone una ventaja adicional de los catalizadores heterogéneos, como es la de poder ser utilizados en distintos disolventes, que pueden resultar determinantes en la selectividad, así como que, la selectividad pueda controlarse también desde la mezcla de reacción.

Continuando con la metodología establecida, se determinó la estabilidad de los contenidos de metal para los materiales tras la reacción, mediante las respectivas medidas por FRX, cuyos resultados se presentan en la tabla 4.62

Tabla 4.62 Estabilidad de wolframio en el xerogel tras la reacción acuosa, A y no acuosa, N.

Si/W	160	80	40	20	promedio
A	0.86	0.78	0.83	0.83	0.83
N	0.85	1.00	0.78	0.98	0.90

Los resultados indican que, independientemente de la concentración de wolframio utilizado, tras la reacción de la mezcla acuosa se pierde por término medio un 17% del metal incorporado, mientras que esa pérdida es tan solo del 10% en la mezcla no acuosa. Aunque el resultado, es el mejor de los demás obtenidos hasta el momento, es conveniente recordar que un buen catalizador heterogéneo debe permitir varios ciclos de reacción-regeneración, sin pérdida apreciable de su eficiencia.

En la tabla 4.63 se presenta para cada relación Si/W el área relativa bajo el espectro S, y el contenido relativo de metal determinado por FRX, en las diferentes etapas de preparación y utilización del catalizador.

Tablas 4.63 Área relativa bajo la curva espectral y contenido de metal obtenido por FRX en las diferentes etapas de preparación y uso del material (momentos O, I, A y N)

Momento	(Si/W) <sub>0</sub> =20		(Si/W) <sub>0</sub> =40		(Si/W) <sub>0</sub> =80		(Si/W) <sub>0</sub> =160	
	S	FRX	S	FRX	S	FRX	S	FRX
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.40	0.41	0.31	0.29	0.32	0.35	0.38	0.42
A	0.32	0.34	0.25	0.24	0.26	0.27	0.31	0.36
N	0.39	0.40	0.20	0.22	0.30	0.35	0.33	0.36

Puede apreciarse, que el ajuste de las medidas con el área calculada por deconvolución del espectro es aceptable.

La tabla 4.64, presenta las medidas de área bajo la curva y la proporción estable de cada especie de wolframio relativa al momento (210 nm, tetraédrica; 245 nm, octaédrica; 280 nm, polimérica, 300 nm, óxido), en los catalizadores con distintas concentraciones de metal en las diferentes etapas de su preparación y uso. Puede apreciarse, que las especies que aparecen a 280 y 300 nm representan una pequeña proporción de área bajo la curva, mientras que las de 210 y 245 nm son las que se encuentran en la mayor proporción y además, las que permanecen en el sólido. La tendencia, que es similar en todos los casos, define con claridad cuáles son las especies estables y cuáles no, y por consiguiente, cuales son las especies que interesan en la reacción de anclaje. Conviene recordar que se ha propuesto que debe existir un enlace químico entre el metal y el soporte, para que la estabilidad del metal sea adecuada. En este caso, el anclaje de las especies tetraédricas y octaédricas establece ese enlace, mientras las otras especies no lo hacen, y lixivian.

Tablas 4.64 Área bajo la curva espectral y contenido relativo de wolframio en las diferentes etapas de preparación y uso del material (O, original; I, incorporado; A y N tras la reacción acuosa y no acuosa, respectivamente)

Si/W (O) = 20								
Momento (Si/W)	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	300	210	245	280	300
O (20)	0.69	0.37	0.68	1.09	1.00	1.00	1.00	1.00
I (49)	0.63	0.33	0.10	0.07	0.91	0.89	0.15	0.06
A (59)	0.60	0.36	0.04	0.02	0.87	0.97	0.06	0.02
N (50)	0.60	0.41	0.04	0.00	0.87	1.12	0.06	0.00

Si/W (O) = 40								
Momento (Si/W)	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	300	210	245	280	300
O (40)	0.35	0.19	0.34	0.55	1.00	1.00	1.00	1.00
I (140)	0.20	0.15	0.04	0.02	0.58	0.81	0.12	0.04
A (168)	0.20	0.22	0.02	0.00	0.58	1.19	0.06	0.00
N (179)	0.14	0.18	0.01	0.00	0.41	0.97	0.03	0.00

Si/W (O) = 80								
Momento (Si/W)	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	300	210	245	280	300
O (80)	0.17	0.09	0.17	0.27	1.00	1.00	1.00	1.00
I (227)	0.11	0.11	0.02	0.02	0.64	1.19	0.12	0.07
A (291)	0.13	0.09	0.01	0.00	0.75	0.97	0.06	0.00
N (228)	0.17	0.07	0.00	0.00	0.99	0.76	0.00	0.00

Si/W (O) = 160								
Momento (Si/W)	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	300	210	245	280	300
O (160)	0.09	0.05	0.09	0.14	1.00	1.00	1.00	1.00
I (381)	0.08	0.03	0.01	0.02	0.93	0.65	0.12	0.15
A (441)	0.10	0.04	0.00	0.00	1.16	0.86	0.00	0.00
N (449)	0.09	0.03	0.00	0.00	1.04	0.65	0.00	0.00

#### 4.6.7. Conclusiones

Las reacciones sobre materiales anclados con exceso de disolvente, han corroborado que, al menos para el wolframio, las reacciones de epoxidación de geraniol tienen carácter heterogéneo y que es posible cambiar la regioselectividad del sistema catalítico para producir alternativamente 2,3 epoxigeraniol ó 6,7 epoxigeraniol.

Este procedimiento de anclaje conduce a una incorporación irregular del metal, debido a la falta de control sobre la humedad que reacciona con los alcóxidos y conduce a la formación de óxidos de metal. Sin embargo, se ha conseguido una buena estabilidad para los catalizadores con wolframio y, de acuerdo con los análisis de UVRD, puede proponerse que sus especies tetraédricas y octaédricas son estables, mientras que las poliméricas, lixivian en el medio de reacción.

## 4.7. Anclajes por impregnación a humedad incipiente

Los resultados obtenidos en el apartado anterior, indican que la reacción de los alcóxidos disueltos en isopropanol con los grupos silanol de los soportes, está limitada por la presencia de agua, de manera que el paso a seguir es intentar la reducción de esa humedad hasta el mínimo posible.

A tal efecto, se utilizó la instalación experimental para impregnación, figura 3.2, que permite el secado del soporte in situ, su enfriamiento hasta temperatura ambiente, la adición de la disolución del alcóxido en el n-propanol, la vaporización lenta del disolvente durante la cual sucede el anclaje y la calcinación del soporte anclado. Se utilizó nitrógeno en las etapas de secado y enfriamiento del soporte, así como en la de evaporación del disolvente. Para calcinar se utilizó aire seco, debido a que la ausencia de oxígeno, provoca la coquización por pirólisis incompleta de los promotores de estructura contenidos en los soportes.

Para mantener las condiciones de mínima humedad, las disoluciones del alcóxido, fuente de metal, se prepararon en una caja seca, con isopropanol anhidro, (0.1% de agua) y la impregnación se realizó a humedad incipiente, esto es la mínima necesaria para “mojar” el soporte. Debido a las diferencias en las propiedades de los soportes, fueron necesarias cantidades de disolvente diferentes para alcanzar el punto de humedad incipiente en cada material.

### 4.7.1. Incorporación de metal por impregnación a humedad incipiente

La tabla 4.65 presenta los resultados de la incorporación del metal al soporte, tras el lavado y calcinación. Se mantiene la identificación de los soportes como en el apartado 4.6.

Tabla 4.65 Incorporación de metal por impregnación a humedad incipiente en atmósfera de nitrógeno

Soporte	Blanco	Ti	V	Mo	W
Xerogel	0	0.99	0.02	0.09	0.88
SBA	0	0.71	0.06	0.20	0.70
BEA	0	0.94	0.19	0.78	0.98
MFI	0	0.97	0.34	0.64	0.97

En este caso, la apariencia de los sólidos obtenidos fue homogénea, blanca, sin evidencia a simple vista de una segunda fase sólida, aunque los materiales con vanadio toman color ámbar durante el almacenamiento.

La tendencia general de incorporación de los distintos metales  $d^0$  estudiados, es similar a la observada a lo largo de todo el trabajo:  $Ti > W > Mo > V$ . El titanio se incorpora peor sobre la SBA que sobre los demás soportes, pero los otros tres metales muestran una clara tendencia a incorporarse mejor sobre los soportes de carácter hidrófobo que sobre los de carácter hidrófilo, hecho que no fue observado cuando el anclaje se realizó con exceso de disolvente. En este caso, la incorporación del wolframio sobre soportes de carácter hidrófobo es similar a la alcanzada por el titanio, y es significativamente mejor que la obtenida mediante los otros métodos de heterogeneización utilizados en este trabajo.

#### 4.7.2. Reacciones de epoxidación de geraniol

En las tablas 4.66 a 4.73, se presentan los resultados obtenidos en la epoxidación de geraniol en las mezclas de reacción acuosa y no acuosa, sobre el grupo de catalizadores preparado por anclaje a humedad incipiente en atmósfera de nitrógeno. No se incluyen los resultados obtenidos para los soportes sin metal, cuyos resultados no se diferencian de los obtenidos para los materiales que contienen titanio. En el encabezado de cada tabla se incluye la cantidad de sólido catalítico puesto en la mezcla de reacción para conseguir la relación metal sustrato (1:1000) de referencia en todo el trabajo. Sólo en el caso del vanadio, dicha relación es menor, debido a la baja incorporación de este metal.

Tablas 4.66 Evolución de de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre soportes silíceos con titanio anclado por impregnación con alcóxidos a humedad incipiente

Componentes $C/C_0$	Ti/Xerogel 303 mg.				Ti/SBA 423 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.94	0.91	0.94	0.93	0.91	0.94	0.96	0.95
Peróxido	0.91	0.87	0.93	0.90	0.88	0.90	0.92	0.93
2,3 epóxido	0.06	0.09	0.06	0.07	0.09	0.06	0.04	0.05
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Componentes $C/C_0$	Ti/BEA 319 mg				Ti/MFI 309 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.94	0.94	0.94	0.93	0.93	0.92	0.93	0.94
Peróxido	0.92	0.89	0.89	0.90	0.92	0.88	0.90	0.94
2,3 epóxido	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.08	0.07	0.06
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

#### 4. Resultados y discusión de resultados

Tablas 4.67 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre soportes silíceos con vanadio anclado por impregnación con alcóxidos a humedad incipiente

Componentes $C/C_0$	V/Xerogel 1000 mg.				V/SBA 1000 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.95	0.94	0.95	0.95	0.95	0.93	0.94	0.94
Peróxido	0.90	0.89	0.86	0.82	0.86	0.80	0.78	0.76
2,3 epóxido	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.03	0.02
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Componentes $C/C_0$	V/BEA 1000 mg				V/MFI 882 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.89	0.88	0.86	0.87	0.81	0.79	0.78	0.78
Peróxido	0.86	0.82	0.81	0.78	0.69	0.67	0.64	0.64
2,3 epóxido	0.10	0.12	0.10	0.08	0.16	0.18	0.18	0.20
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tablas 4.68 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre soportes silíceos con molibdeno anclado por impregnación con alcóxidos a humedad incipiente

Componentes $C/C_0$	Mo/Xerogel 1000 mg.				Mo/SBA 1000 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.81	0.74	0.70	0.94	0.72	0.58	0.52
Peróxido	0.86	0.73	0.66	0.62	0.84	0.62	0.46	0.38
2,3 epóxido	0.09	0.17	0.25	0.25	0.05	0.25	0.30	0.30
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06
Diepóxido	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.03	0.10

Componentes $C/C_0$	Mo/BEA 385 mg				Mo/MFI 469 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.95	0.70	0.57	0.48	0.83	0.57	0.45	0.38
Peróxido	0.91	0.62	0.41	0.29	0.79	0.53	0.40	0.28
2,3 epóxido	0.05	0.30	0.35	0.39	0.17	0.40	0.42	0.45
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.04	0.03	0.00	0.00	0.04	0.05
Diepóxido	0.00	0.00	0.03	0.07	0.00	0.00	0.05	0.09

Tablas 4.69 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla acuosa sobre soportes silíceos con wolframio anclado por impregnación con alcóxidos a humedad incipiente

Componentes $C/C_0$	W/Xerogel 341 mg				W/SBA 429 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.38	0.28	0.28	0.88	0.38	0.28	0.28
Peróxido	0.86	0.28	0.03	0.00	0.81	0.23	0.00	0.00
2,3 epóxido	0.08	0.46	0.39	0.35	0.12	0.45	0.39	0.42
6,7 epóxido	0.00	0.04	0.11	0.16	0.00	0.05	0.17	0.14
Diepóxido	0.00	0.09	0.20	0.19	0.00	0.08	0.16	0.15

Componentes $C/C_0$	W/BEA 306 mg				W/MFI 309 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.90	0.42	0.31	0.26	0.84	0.35	0.24	0.24
Peróxido	0.86	0.23	0.04	0.00	0.81	0.25	0.00	0.00
2,3 epóxido	0.08	0.42	0.39	0.41	0.14	0.50	0.43	0.42
6,7 epóxido	0.00	0.05	0.08	0.15	0.00	0.05	0.09	0.13
Diepóxido	0.00	0.08	0.19	0.18	0.00	0.06	0.21	0.20

Tablas 4.70 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla No acuosa sobre soportes silíceos con titanio anclado por impregnación con alcóxidos a humedad incipiente

Componentes $C/C_0$	Ti/Xerogel 303 mg				Ti/SBA 423 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.95	0.92	0.95	0.94	0.93	0.91	0.96	0.94
Peróxido	0.95	0.89	0.92	0.93	0.92	0.88	0.92	0.94
2,3 epóxido	0.05	0.08	0.05	0.06	0.07	0.09	0.04	0.06
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Componentes $C/C_0$	Ti/BEA 319 mg				Ti/MFI 309 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.93	0.94	0.95	0.95	0.93	0.96	0.94	0.93
Peróxido	0.88	0.94	0.93	0.93	0.89	0.94	0.89	0.92
2,3 epóxido	0.07	0.06	0.05	0.05	0.07	0.04	0.06	0.07
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tablas 4.71 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre soportes silíceos con vanadio anclado por impregnación con alcóxidos a humedad incipiente

Componentes $C/C_0$	V/Xerogel 1000 mg				V/SBA 1000 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.92	0.86	0.84	0.82	0.94	0.90	0.84	0.81
Peróxido	0.84	0.48	0.28	0.18	0.90	0.65	0.39	0.12
2,3 epóxido	0.07	0.10	0.10	0.10	0.03	0.09	0.11	0.12
6,7 epóxido	0.00	0.02	0.02	0.04	0.00	0.00	0.02	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.02

Componentes $C/C_0$	V/BEA 1000 mg				V/MFI 882 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.95	0.78	0.71	0.71	0.90	0.81	0.73	0.71
Peróxido	0.92	0.42	0.08	0.00	0.87	0.31	0.00	0.00
2,3 epóxido	0.05	0.14	0.16	0.12	0.07	0.14	0.18	0.18
6,7 epóxido	0.00	0.04	0.05	0.04	0.02	0.04	0.05	0.04
Diepóxido	0.00	0.04	0.07	0.09	0.00	0.00	0.03	0.05

Tablas 4.72 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre soportes silíceos con molibdeno anclado por impregnación con alcóxidos a humedad incipiente

Componentes $C/C_0$	Mo/Xerogel 1000 mg				Mo/SBA 1000 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.94	0.87	0.80	0.78	0.91	0.69	0.61	0.54
Peróxido	0.89	0.70	0.60	0.50	0.85	0.62	0.45	0.32
2,3 epóxido	0.05	0.12	0.15	0.15	0.08	0.31	0.34	0.35
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.04
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.03	0.05

Componentes $C/C_0$	Mo/BEA 385 mg				Mo/MFI 469 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.68	0.56	0.52	0.91	0.66	0.51	0.48
Peróxido	0.88	0.37	0.12	0.00	0.80	0.32	0.09	0.00
2,3 epóxido	0.08	0.24	0.35	0.40	0.08	0.33	0.42	0.45
6,7 epóxido	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.01	0.02	0.02
Diepóxido	0.00	0.04	0.03	0.04	0.00	0.00	0.02	0.03

Tablas 4.73 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de las reacciones de la mezcla no acuosa sobre soportes silíceos con wolframio anclado por impregnación con alcóxidos a humedad incipiente

Componentes $C/C_0$	W/Xerogel 341 mg				W/SBA 429 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.86	0.29	0.10	0.09	0.88	0.30	0.08	0.08
Peróxido	0.81	0.21	0.02	0.00	0.81	0.20	0.00	0.00
2,3 epóxido	0.12	0.69	0.86	0.87	0.12	0.67	0.88	0.91
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00

Componentes $C/C_0$	W/BEA 306 mg				W/MFI 309 mg			
	Tiempo (h)				Tiempo (h)			
	0.1	2	4	6	0.1	2	4	6
Geraniol	0.91	0.30	0.12	0.08	0.83	0.27	0.09	0.08
Peróxido	0.87	0.18	0.00	0.00	0.83	0.21	0.02	0.00
2,3 epóxido	0.03	0.68	0.86	0.89	0.17	0.71	0.90	0.91
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

En las tablas puede apreciarse, de forma análoga a lo observado en el apartado anterior, que la respuesta del sistema de reacción depende del metal catalítico, con muy baja o ninguna influencia del soporte, confirmándose que el carácter hidrófobo del soporte no tiene influencia en la regioselectividad de la epoxidación de geraniol. A modo de ejemplo, en la figura 4.44 se representan los resultados de conversión y selectividad obtenidos con los materiales anclados sobre silicalita de estructura MFI.

Para cada metal, las variaciones de estas figuras respecto de las presentadas en el apartado anterior, son mínimas. Asimismo, se repite el patrón de comportamiento observado a todo lo largo de éste trabajo, en cuanto que el titanio es inactivo como catalizador, tanto para la reacción acuosa como para la no acuosa; el vanadio es inhibido por el n-propanol en la reacción acuosa, mientras que en fase no acuosa la reacción predominante es la de descomposición no productiva del peróxido; el molibdeno es activo en ambas mezclas, aunque la descomposición no productiva de peróxido de hidrógeno gana importancia en la mezcla no acuosa. Finalmente, los mejores resultados en la epoxidación se alcanzan con los catalizadores heterogéneos de molibdeno y wolframio que permiten la obtención de los tres epóxidos de geraniol como productos, en función de la mezcla de reacción utilizada.

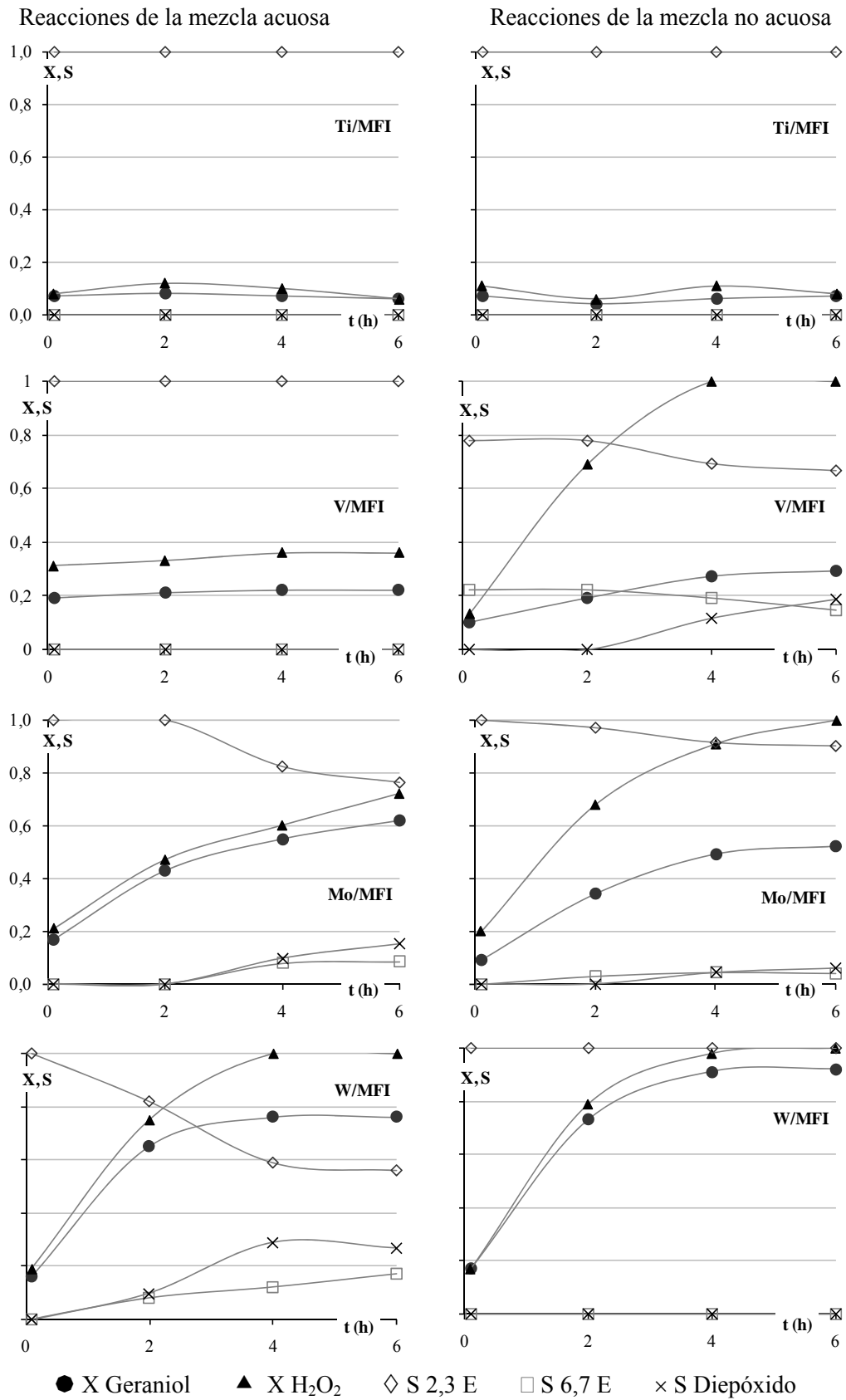


Figura 4.44 Evolución de la epoxidación de geraniol, sobre metales anclados sobre zeolita MFI, en la mezcla de reacción acuosa (A) y no acuosa (N)

La mayor actividad del catalizador de wolframio W/MFI respecto de la del molibdeno Mo/MFI, se puede comprobar analizando el consumo de peróxido en la reacción acuosa, figuras 4.46. Así, mientras que con el de wolframio se consume todo el peróxido en 3h, con el de molibdeno se necesitan 6h para consumir un 72% del mismo. Asimismo, la menor velocidad de consumo del peróxido de hidrógeno observada en estos experimentos, respecto a la obtenida en fase homogénea (100% de consumo en 1.5h para el wolframio, 6h para el molibdeno) se explica por la existencia de etapas de transferencia de reactivos y productos hacia y desde el catalizador, confirmando la naturaleza heterogénea de estas reacciones.

Las diferencias observadas entre las reacciones heterogéneas y homogéneas, pueden explicarse en función de la posible ocupación de los enlaces de valencia del metal. Así, para ambos metales, tras el anclaje y en presencia de peróxido de hidrógeno, se puede esperar que dos de las seis valencias del metal se mantengan unidas al oxígeno oxo y que la función catalítica requiera de otras dos que se ocupen del equilibrio oxo-peroxo, de manera que las dos restantes serían las utilizadas en el anclaje del metal.

En la fase homogénea, el wolframio está ligado por cuatro enlaces a dos oxígenos, el peróxido de hidrógeno induce una estructura doble peroxo del tipo mariposa, en el cual cada átomo de wolframio dispone de dos centros catalíticos que explicarían los resultados de consumo de peróxido encontrados, que es el doble en la reacción homogénea respecto de la heterogénea.

Por otro lado, la pequeña diferencia encontrada en el consumo de peróxido de hidrógeno entre la reacción homogénea y heterogénea indicaría un número de centros activos similar en ambos casos. Asimismo, puesto que en la fase homogénea se observó que el wolframio es cuatro veces más activo que el molibdeno, la reducción observada en heterogéneo respecto del wolframio permitiría pensar que el equilibrio oxo-peroxo con el molibdeno va a la mitad de la velocidad que el del wolframio.

### **4.7.3. Estabilidad del metal en el soporte**

Las tablas 4.74 y 4.75 presentan la estabilidad del metal en su soporte, tras las reacciones de las mezclas acuosa y no acuosa.

Las tablas de estabilidad tras las reacciones acuosa y no acuosa, muestran al titanio como un metal muy estable sobre su soporte, seguido muy de cerca por el wolframio, mientras que el vanadio definitivamente no es estable y el molibdeno es claramente más estable sobre los soportes hidrófobos. Los resultados similares para la estabilidad del wolframio tras las reacciones de las dos mezclas, muestran que la mezcla de reacción no es un aspecto crítico.

Tabla 4.74 Estabilidad del metal en el soporte, tras las reacciones de la mezcla acuosa

Soporte	Blanco	Ti	V	Mo	W
Xerogel	--	0.98	0.24	0.19	0.92
SBA	--	0.99	0.15	0.23	0.97
Z BEA	--	0.95	0.04	0.60	0.91
Z MFI	--	0.99	0.09	0.86	1.00

Tabla 4.75 Estabilidad del metal en el soporte, tras las reacciones de la mezcla no acuosa

Soporte	Blanco	Ti	V	Mo	W
Xerogel	--	0.98	0.10	0.15	0.99
SBA	--	0.98	0.42	0.14	0.91
Z BEA	--	0.95	0.32	0.25	0.92
Z MFI	--	0.99	0.07	0.22	0.99

El resultado obtenido con el wolframio, se acerca mucho al objetivo de este trabajo, de obtener un catalizador heterogéneo y estable para las reacciones de epoxidación de geraniol y resulta evidente que tanto la incorporación como la estabilidad, dependen del método de anclaje utilizado: la etapa de mayor influencia en la preparación de catalizadores heterogéneos por anclaje directo, es la reacción de incorporación.

#### 4.7.4. Especies de metal ancladas sobre los soportes

La tabla 4.76, presenta el ajuste de las áreas bajo la curva al contenido de metal (Ti, V, Mo, W), medidas por FRX en las diferentes etapas de preparación y uso del material, momentos O, I, A y N.

Para los materiales anclados con titanio por humedad incipiente, el ajuste de las medidas es bastante bueno, excepto en el caso de la SBA; el bajo contenido total de vanadio hace inútil el posterior análisis, mientras que el molibdeno y el wolframio muestran una clara diferencia entre los resultados obtenidos con los materiales hidrófobos e hidrófilos. Las tablas 4.77 y 4.78, presentan las medidas de área bajo la curva espectral relativa S, y la permanencia de cada especie del metal, tomando como referencia su contenido inicial O.

Tablas 4.76 Área relativa bajo la curva espectral y contenido de metal obtenido por FRX en las diferentes etapas de preparación y uso del material (O, original; I, incorporado; A y N tras la reacción acuosa y no acuosa, respectivamente)

Momento	Ti/Xerogel		Ti/SBA		Ti/BEA		Ti/MFI	
	S	FRX	S	FRX	S	FRX	S	FRX
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.98	0.99	0.94	0.71	0.83	0.94	0.83	0.97
A	0.95	0.97	0.91	0.70	0.90	0.89	0.98	0.96
N	0.95	0.97	0.90	0.70	0.88	0.89	0.94	0.96

Momento	V/Xerogel		V/SBA		V/BEA		V/MFI	
	S	FRX	S	FRX	S	FRX	S	FRX
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.45	0.02	0.15	0.06	0.27	0.19	0.30	0.24
A	0.22	0.01	0.13	0.03	0.05	0.01	0.13	0.08
N	0.14	0.00	0.06	0.01	0.10	0.06	0.05	0.06

Momento	Mo/Xerogel		Mo/SBA		Mo/BEA		Mo/MFI	
	S	FRX	S	FRX	S	FRX	S	FRX
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.26	0.09	0.44	0.20	0.81	0.78	0.77	0.84
A	0.12	0.02	0.13	0.05	0.55	0.56	0.34	0.24
N	0.07	0.01	0.11	0.03	0.51	0.51	0.30	0.22

Momento	W/Xerogel		W/SBA		W/BEA		W/MFI	
	S	FRX	S	FRX	S	FRX	S	FRX
O	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.87	0.88	0.73	0.70	0.94	0.98	0.93	0.97
A	0.79	0.81	0.64	0.68	0.80	0.89	0.88	0.97
N	0.86	0.87	0.66	0.64	0.77	0.90	0.89	0.96

Los resultados presentados, confirman el buen ajuste entre las medidas de área bajo la curva y el contenido de metal medido por FRX.

Tablas 4.77 Área relativa bajo la curva espectral y contenido de metal obtenido por FRX en las diferentes etapas de preparación y uso del material (O, original; I, incorporado; A y N tras la reacción acuosa y no acuosa, respectivamente)

		Ti/Xerogel							
Momento	Área				Contenido relativo de Ti				
	210	245	280	350	210	245	280	350	
O	2.40	1.24	0.35	0.00	1.00	1.00	1.00	-	
I	2.25	1.46	0.21	0.00	0.94	1.18	0.60	-	
A	2.67	1.04	0.04	0.00	1.11	0.84	0.10	-	
N	2.46	1.19	0.01	0.00	1.03	0.97	0.03	-	

		Ti/SBA							
Momento	Área				Contenido relativo de Ti				
	210	245	280	350	210	245	280	350	
O	2.25	1.33	0.60	0.00	1.00	1.00	1.00	-	
I	2.46	0.94	0.49	0.00	1.09	0.71	0.82	-	
A	2.16	1.33	0.28	0.00	0.96	1.00	0.47	-	
N	2.34	1.14	0.25	0.00	1.04	0.85	0.41	-	

		Ti/BEA							
Momento	Área				Contenido relativo de Ti				
	210	245	280	350	210	245	280	350	
O	2.16	1.11	0.21	0.00	1.00	1.00	1.00	-	
I	1.98	0.85	0.04	0.00	0.92	0.76	0.17	-	
A	2.16	0.94	0.00	0.00	1.00	0.85	0.00	-	
N	2.34	0.68	0.00	0.00	1.08	0.62	0.00	-	

		Ti/ MFI							
Momento	Área				Contenido relativo de Ti				
	210	245	280	350	210	245	280	350	
O	2.70	0.29	0.04	0.00	1.00	1.00	1.00	-	
I	2.28	0.23	0.00	0.00	0.84	0.78	0.00	-	
A	2.67	0.29	0.00	0.00	0.99	1.00	0.00	-	
N	2.46	0.39	0.00	0.00	0.91	1.33	0.00	-	

Tablas 4.78 Área relativa bajo la curva espectral y contenido de metal obtenido por FRX en las diferentes etapas de preparación y uso del material (O, original; I, incorporado; A y N tras la reacción acuosa y no acuosa, respectivamente)

Mo/ Xerogel								
Momento	Área				Contenido relativo de Mo			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	0.90	1.40	0.53	1.40	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.40	0.35	0.18	0.00	0.44	0.25	0.33	0.00
A	0.20	0.21	0.00	0.00	0.22	0.15	0.00	0.00
N	0.16	0.07	0.00	0.00	0.18	0.05	0.00	0.00

Mo/ SBA								
Momento	Área				Contenido relativo de Mo			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.00	1.23	0.70	2.00	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.48	0.70	0.28	0.64	0.48	0.57	0.60	0.32
A	0.24	0.28	0.00	0.00	0.24	0.23	0.00	0.00
N	0.18	0.28	0.00	0.00	0.18	0.23	0.00	0.00

Mo/BEA								
Momento	Área				Contenido relativo de Mo			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.30	0.98	0.56	0.16	1.00	1.00	1.00	1.00
I	0.36	0.67	0.18	0.00	1.05	0.68	0.31	0.00
A	0.88	0.56	0.07	0.00	0.68	0.57	0.13	0.00
N	0.96	0.35	0.00	0.00	0.74	0.36	0.00	0.00

Mo/MFI								
Momento	Área				Contenido relativo de Mo			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.16	1.47	0.56	1.20	1.00	1.00	1.00	1.00
I	1.08	1.05	0.67	0.40	0.93	0.71	1.19	0.33
A	0.66	0.28	0.21	0.08	0.57	0.19	0.38	0.07
N	0.60	0.28	0.18	0.04	0.52	0.19	0.31	0.03

Tablas 4.79 Área relativa bajo la curva espectral y contenido de metal obtenido por FRX en las diferentes etapas de preparación y uso del material (O, original; I, incorporado; A y N tras la reacción acuosa y no acuosa, respectivamente)

W/Xerogel								
Momento	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.50	1.23	1.00	0.48	1.00	1.00	1.00	-
I	1.50	1.05	0.84	0.00	1.00	0.86	0.84	-
A	1.50	0.95	0.56	0.00	1.00	0.77	0.56	-
N	1.50	1.05	0.80	0.00	1.00	0.86	0.80	-

W/SBA								
Momento	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.50	1.23	1.20	0.90	1.00	1.00	1.00	1.00
I	1.20	0.98	0.72	0.48	0.80	0.80	0.60	0.53
A	1.13	1.09	0.56	0.00	0.75	0.89	0.47	0.00
N	1.13	0.95	0.80	0.00	0.75	0.77	0.67	0.00

W/BEA								
Momento	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.50	0.88	0.80	0.66	1.00	1.00	1.00	1.00
I	1.50	0.88	0.80	0.48	1.00	1.00	1.00	0.73
A	1.20	0.70	0.64	0.00	0.80	0.80	0.80	0.00
N	1.13	0.95	0.80	0.00	0.75	1.08	1.00	0.00

W/MFI								
Momento	Área				Contenido relativo de W			
	210	245	280	350	210	245	280	350
O	1.58	1.26	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	-
I	1.58	1.26	0.64	0.00	1.00	1.00	0.64	-
A	1.60	1.16	0.48	0.00	1.02	0.92	0.48	-
N	1.58	1.33	0.36	0.00	1.00	1.06	0.36	-

Puede apreciarse, que desde el primer momento tras el anclaje, las especies de óxidos de titanio (a 350 nm) no aparecen, y las poliméricas (a 280 nm), están en una proporción que es bastante baja en relación con las especies octaédricas y tetraédricas. De esta manera, el resultado con el titanio muestra que, el procedimiento de anclaje por impregnación a humedad incipiente en atmósfera de nitrógeno, conduce a una mejor incorporación. Conviene destacar, que el orden en el contenido de las especies poliméricas es SBA>Xerogel>BEA>MFI, y que el lavado evita el lixiviado en las reacciones con los soportes de carácter hidrófobo, es decir que el resultado muestra que estos soportes microporosos tienen ventajas sobre mesoporosos.

El molibdeno pierde especies tetraédricas (210 nm) y octaédricas (245 nm) lo que parece indicar, que lixiviará continuamente hasta perder todo el metal incorporado, aunque, el hecho de que haya soportado bien los lavados previos y no las reacciones, permite proponer que quizá el metal sea más estable en presencia de mayores concentraciones del peróxido de hidrógeno. El wolframio, en cambio, no pierde especies tetraédricas u octaédricas, por lo que la fuente de su bajo lixiviado son las especies poliméricas de 270 nm, que se podrían eliminar aumentando el número de lavados.

Conviene ahora considerar, las coordinaciones del silicio y de los metales en su momento de mayor oxidación, que los define como  $d^0$ , tabla 4.80, (Webelements, 2005)

Tabla 4.80. Coordinación de las especies de Si y de metal  $d^0$

Si o Metal $d^0$	Número de Coordinación	Geometría	Radio iónico (pm)
Si (IV)	4	Tetraédrica	56
	6	Octaédrica	75
Ti (IV)	4	Tetraédrica	56
	6	Octaédrica	75
V (V)	4	Tetraédrica	50
	6	Octaédrica	68
Mo (VI)	4	Tetraédrica	55
	6	Octaédrica	73
W (VI)	4	Tetraédrica	56
	6	Octaédrica	74

Puede apreciarse, la igualdad de los valores de los radios iónicos de las especies de titanio respecto de las de silicio. Significa que el volumen propio de esas especies será similar y que la sustitución del silicio por el metal, no provocará una deformación apreciable del cristal. En el otro extremo, y de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos, los radios iónicos del vanadio y el silicio, presentan diferencias suficientes para que éste sea el metal menos estable en una red, en una estructura o soportado en una superficie silíceas.

Por otro lado, las especies de catalíticas oxo tetraédricas reciben el oxígeno del peróxido y las especies peroxo octaédricas lo entregan al geraniol, regresando a su estado inicial oxo. Es decir, para ejercer su función, deben pasar de la estructura tetraédrica a la octaédrica y viceversa. Para que el proceso suceda, el peróxido de hidrógeno debe tener acceso al centro catalítico, lo que implica que el metal se encuentre en la superficie del material. Por el contrario, la integridad estructural del material requiere de continuidad tetraédrica con mínimos defectos. Ambas necesidades conducen, a que sea de mayor conveniencia el anclaje del metal sobre soportes previamente preparados, respecto de su incorporación en la preparación del material.

#### 4.7.5. Estabilidad estructural de los soportes

De acuerdo con la bibliografía (Carati et al, 1999), la estructura de la zeolita Ti BEA, e incluso de la Si BEA, no resulta estable tras la calcinación ni a las reacciones con peróxido de hidrógeno. Asimismo, tampoco es estable la estructura del sólido mesoporoso SBA 15; por el contrario, el xerogel de titanio y la zeolita Ti MFI (Belussi et al, 1992), soportan bien las reacciones con peróxido de hidrógeno. La tabla 4.81 presenta los resultados de las medidas de cristalinidad por DRX para los materiales de titanio y el wolframio que resultaron ser los más estables, en las diferentes etapas de su preparación y uso: I, de incorporación, A y N, tras las reacciones acuosa y no acuosa.

Tabla 4.81 Cristalinidad relativa de los soportes, medida por XRD.

Momento	Ti			W		
	SBA	BEA	MFI	SBA	BEA	MFI
I	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
A	0.73	0.72	0.94	0.69	0.70	0.95
N	0.70	0.81	0.95	0.71	0.84	0.93

Las medidas muestran, que tras el lavado con la mezcla n-propanol peróxido de hidrógeno, todos los materiales pierden parte de su estructura, en el orden SBA>BEA>MFI; los materiales reaccionados siguen el mismo patrón, y puesto que el resultado es independiente del metal y del disolvente utilizado en la mezcla de reacción, se puede proponer que las medidas corresponden a la estabilidad de la estructura de los soportes frente al peróxido de hidrógeno a la concentración utilizada, 1.25M.

Como resultado de estas medidas, puede decirse que la pérdida de la estructura del soporte debe ser responsable, al menos parcialmente, de la pérdida del metal anclado. De esta forma, la silicalita MFI aparece como el soporte silíceo más adecuado para el anclaje de metales  $d^0$  para reacciones con peróxido de hidrógeno.

#### 4.7.6. Epoxidación de geraniol en metanol catalizada por W/MFI

De los resultados obtenidos, para la epoxidación de geraniol en fase heterogénea con el wolframio como catalizador, resulta evidente que la concentración de puentes de hidrógeno que aporta el disolvente, marca la diferencia que conduce a la producción del 6,7 epoxigeraniol. Este hecho parece indicar, que es posible mejorar la selectividad hacia el 6,7 epoxigeraniol, utilizando un disolvente con mayor concentración de puentes de hidrógeno, seleccionándose el metanol.

Dado que el metanol es un disolvente más polar que el n-propanol, se pueden reproducir las condiciones y concentraciones de sustrato y oxidante de la mezcla de la disolución acuosa, sin temor a la separación de la mezcla de reacción en dos fases, y dado que la temperatura de reacción está lejos del punto de ebullición del metanol, se pueden utilizar las condiciones de reacción usuales. La tabla 4.82 presenta el avance de la reacción durante las seis primeras horas, tras lo cual se interrumpió el seguimiento hasta la hora 14, cuando se encontró que el peróxido de hidrógeno se había agotado. Tras medir los componentes en ese momento, se adicionó más peróxido y se realizó una última medida a las 24 horas, momento en el cual el consumo de geraniol fue completo.

Tablas 4.82 Evolución de la composición ( $C/C_0$ ) de la epoxidación de geraniol en la mezcla acuosa, con metanol como disolvente utilizando como catalizador W/MFI: 309 mg, preparado por impregnación a humedad incipiente.

Componentes $C/C_0$	Tiempo					
	0.1	2	4	6	14 <sup>P</sup>	24 <sup>G</sup>
Geraniol	0.98	0.83	0.70	0.60	0.24	0.02
Peróxido	0.96	0.81	0.67	0.54	0.00	0.00
2,3 epóxido	0.02	0.16	0.23	0.26	0.05	0.06
6,7 epóxido	0.00	0.00	0.07	0.12	0.50	0.62
Diepóxido	0.00	0.00	0.00	0.02	0.20	0.28

P: tiempo de agotamiento de peróxido, G: tiempo de agotamiento de geraniol.

Puede apreciarse que la reacción es más lenta que en n-propanol, como cabía esperar por los resultados del apartado 3.4, e indica, que además del efecto de los puentes de hidrógeno, debe existir algún tipo de complejación del wolframio con el metanol. Tras seis horas de reacción se ha producido una cantidad similar (12%) del 6,7 epoxigeraniol que en las reacciones con n-propanol, pero el consumo de geraniol y peróxido apenas llega al 40%; al final del consumo de peróxido, se consigue un 50% de selectividad hacia el epóxido 6,7, que llega hasta un 62% al momento del consumo total del geraniol. Tras la reacción, la estabilidad del wolframio en su soporte, es del 96%, igual que en las reacciones con n-propanol.

#### 4.7.7. Conclusiones

Los anclajes por impregnación incipiente, en atmósfera de nitrógeno de metales  $d^0$  sobre materiales silíceos, condujeron a la síntesis del material W/MFI, que presenta características apropiadas para ser utilizado como catalizador heterogéneo en procesos de epoxidación. Los ensayos de epoxidación de geraniol sobre ese catalizador conducen, con 100% de selectividad hacia el 2,3 epoxigeraniol en la mezcla no acuosa y con selectividad del 28% hacia el 6,7 epoxigeraniol en la mezcla acuosa; la importancia del carácter hidrófobo de la mezcla de reacción, llevó a probar el metanol como disolvente y condujo a una selectividad del 62% al 6,7 epoxigeraniol. Con estos resultados, se verifican el cambio de selectividad y la heterogeneidad del catalizador y se cumplen los objetivos propuestos para este trabajo.



## 5. Conclusiones

Aunque en cada uno de los apartados de resultados y discusión, se han recogido las conclusiones correspondientes, a continuación se presentan las conclusiones generales a las que este trabajo ha dado lugar.

Se han definido condiciones de reacción de alta selectividad, para la síntesis de cada uno de los tres productos de epoxidación de geraniol, respetando los principios de la química verde.

Los experimentos iniciales, con catalizadores homogéneos y con catalizadores heterogéneos de referencia, han proporcionado una metodología clara para el estudio de la epoxidación por catálisis heterogénea, aunque estos últimos no resultaron activos en la epoxidación de geraniol, en las condiciones ensayadas.

De los métodos para la preparación de catalizadores heterogéneos utilizados, el que mejores resultados proporciona, en cuanto a incorporación y estabilidad del metal  $d^0$ , es la impregnación a humedad incipiente de silicalita con disoluciones de alcóxidos del metal, en atmósfera inerte. El catalizador que presenta la mayor estabilidad (96%), es el de wolframio sobre silicalita, estabilidad que puede mejorarse optimando las condiciones en la etapa de lavado previo.

El control de la calidad de la incorporación y la estabilidad del metal sobre su soporte, se ha llevado a cabo de forma eficaz, mediante la deconvolución de los espectros UVDR, ya que permite distinguir entre las especies de metal estables, de las que no lo son. Además, en cuanto a la estabilidad de los catalizadores, pudo apreciarse que la estructura de la red de los sólidos mesoporosos, colapsa y libera el metal anclado, mientras que la estructura de las zeolitas se conserva mejor.

Los ensayos catalíticos heterogéneos, de epoxidación de geraniol con metales  $d^0$  y peróxido de hidrógeno, indican que el catalizador más activo es el vanadio, aunque la relación catalizador sustrato 1:1000 utilizada en este trabajo, no permite controlar la selectividad ni la estabilidad del catalizador. Los catalizadores de molibdeno o wolframio, son menos activos aunque más estables y los catalizadores de titanio no son activos.

La regioselectividad depende de las propiedades hidrófilas del disolvente, mediante las cuales se puede ejercer control sobre esa selectividad. Así, los ensayos con catalizadores heterogéneos con molibdeno y wolframio sobre materiales silíceos, conducen al 2,3 epoxigeraniol en reacciones de mezcla no acuosa. Utilizando wolframio sobre silicalita, las mezclas de reacción acuosas conducen simultáneamente al 6.7 epoxigeraniol y al diepoxigeraniol, en proporciones que pueden ser controladas por la composición de la mezcla de reacción. Por el contrario, las propiedades hidrófilas de los soportes no afectan la regioselectividad. Por último, todos los ensayos confirman que la reacción tiene lugar a través de un ciclo catalítico oxo-peroxo.

## 6. Recomendaciones

Estudiar la regioselectividad de la epoxidación, con el sistema de reacción diseñado y otros sustratos, con grupos funcionales diferentes y distintas ubicaciones del doble enlace.

Estudiar la influencia de la composición de la mezcla de reacción, para bajas concentraciones de peróxido de hidrógeno, sobre la estabilidad del metal en el catalizador.

Estudiar la posibilidad y el efecto de reemplazar grupos silanol superficiales (-OH), por grupos tiol (-SH) en la estabilidad y actividad de los catalizadores de metales  $d^0$  heterogeneizados sobre materiales silíceos.



## Apéndice: síntesis e identificación de epóxidos del geraniol

En presencia del catalizador de wolframio, las reacciones de las mezclas líquidas homogéneas (apartado 4.2.) conducen a un único producto, al igual que sucede en las reacciones no acuosas con wolframio en fase heterogénea; en ambos casos, los cromatogramas obtenidos, Figura A1, permiten prever la conversión íntegra del sustrato a ese producto. En dicha figura, el último cromatograma, se corresponde con el del producto de reacción obtenido, tras añadir 5 mmol adicionales de peróxido de hidrógeno, debido al agotamiento del oxidante y con el fin asegurar la completa desaparición del geraniol. Para la recuperación del epóxido, se adicionó cloruro de sodio (3g) a la mezcla reaccionada, con el consiguiente fraccionamiento en dos fases. Se recupera la fase orgánica por decantación y se lleva a destilación al vacío para eliminar el disolvente y obtener el epóxido.

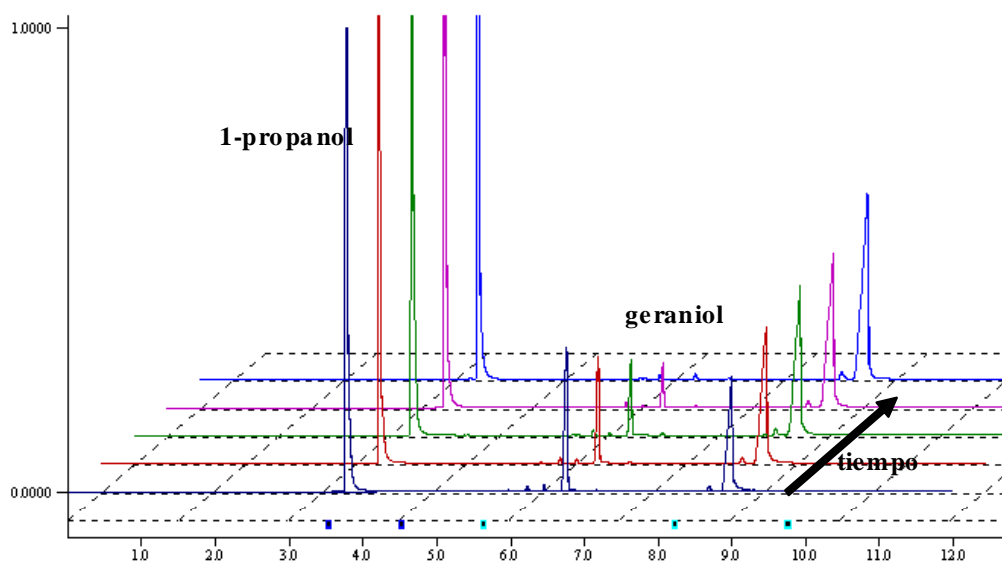


Figura A1. Cromatogramas de la secuencia de síntesis del producto de reacción

El espectro de masas, obtenido para el producto recuperado de la mezcla de reacción, se presenta en la figura A2; aparecen picos de relación masa carga  $m/z$  en 43 y 41, que se asignan a las fracciones correspondientes a la función epóxido CHOCH con sus cargas, debidas a un protón de más y de menos, respectivamente. También es posible asignar el pico de  $m/z$  en 69 a la cadena carbonada insaturada en 6,7, descartando que ese enlace olefínico haya reaccionado hacia el epóxido. El espectro de masas no descarta que el producto sea el 2-3 epoxigeraniol, aunque no permite confirmarlo definitivamente.

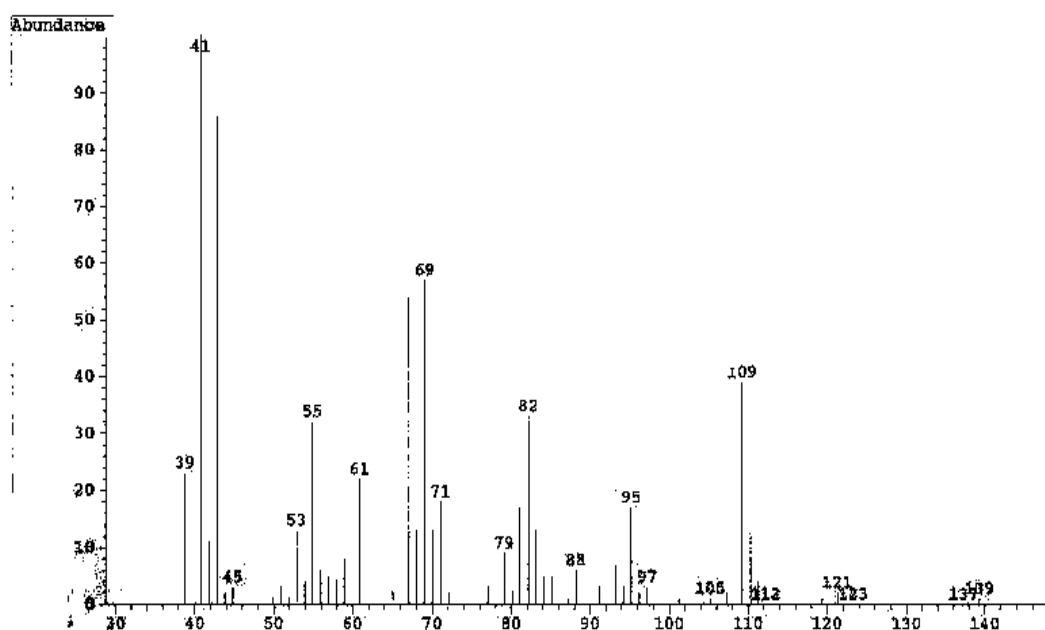


Figura A2. Espectro de masas del producto obtenido.

Así pues, para conseguir la identificación definitiva, se analizó el producto por espectrometría en el infrarrojo, a fin de identificar funciones características del producto esperado. En el espectro, que se presenta en la figura A3, puede apreciarse que éste corresponde a una molécula con doble funcionalidad alcohol-epóxido; aparece una banda alrededor de  $3800\text{ cm}^{-1}$  de grupos OH, y la de  $890\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$  del grupo epóxido y a la cadena carbonada le corresponde la banda alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

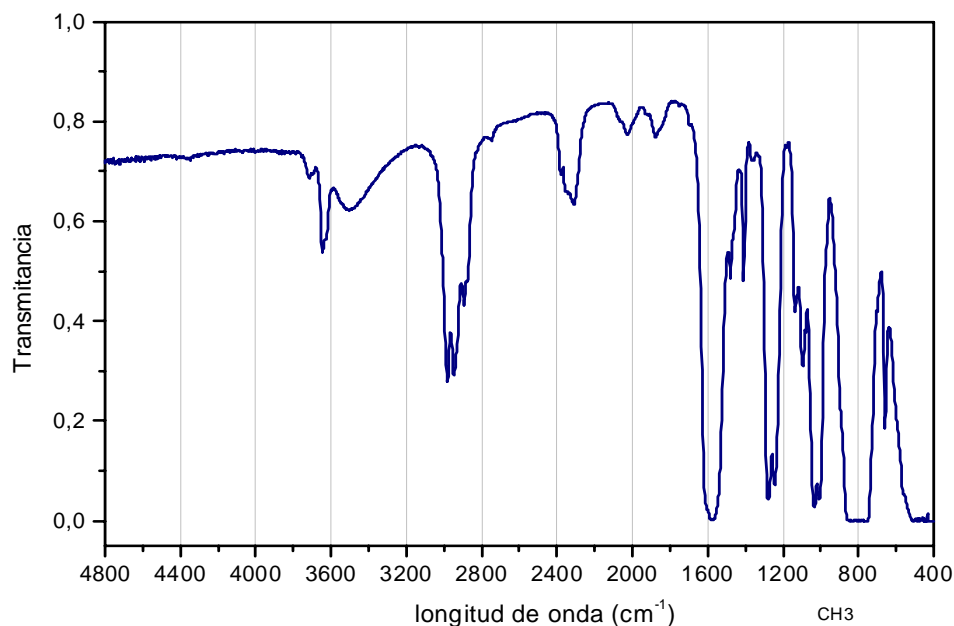
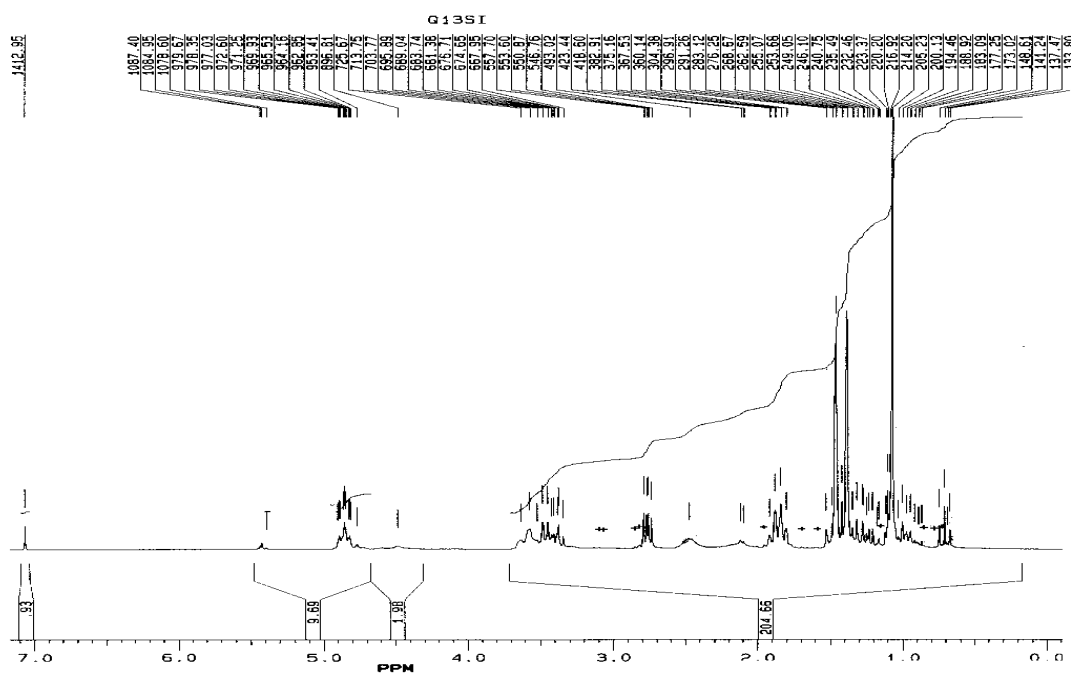


Figura A3 Espectro infrarrojo del producto obtenido

Continuando con la identificación, En la figura A4 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de hidrógeno ( $^1\text{H}$  RMN) para la muestra de la reacción

Figura A4 espectro de  $^1\text{H}$  RMN del producto obtenido.

Para describir la asignación de los picos obtenidos, se utiliza la estructura de la molécula, como un octeno con sus dos grupos metílicos y las funciones alcohólica y epóxido, figura A5. Los números iniciales identifican la ubicación de la señal en el

espectro, las letras entre el paréntesis identifican el carácter de singlete (s), o doblete (dd) de la señal y la información remanente define el número de hidrógenos presente.

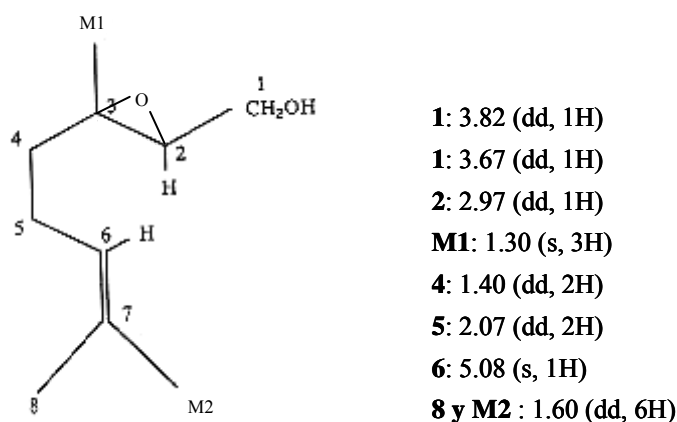


Figura A5 Asignación de las señales de  $^1\text{H}$  RMN obtenidas para el producto a la estructura esperada para el 2,3 epoxigeraniol

En la figura A6 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$  RMN) para la muestra de la reacción:

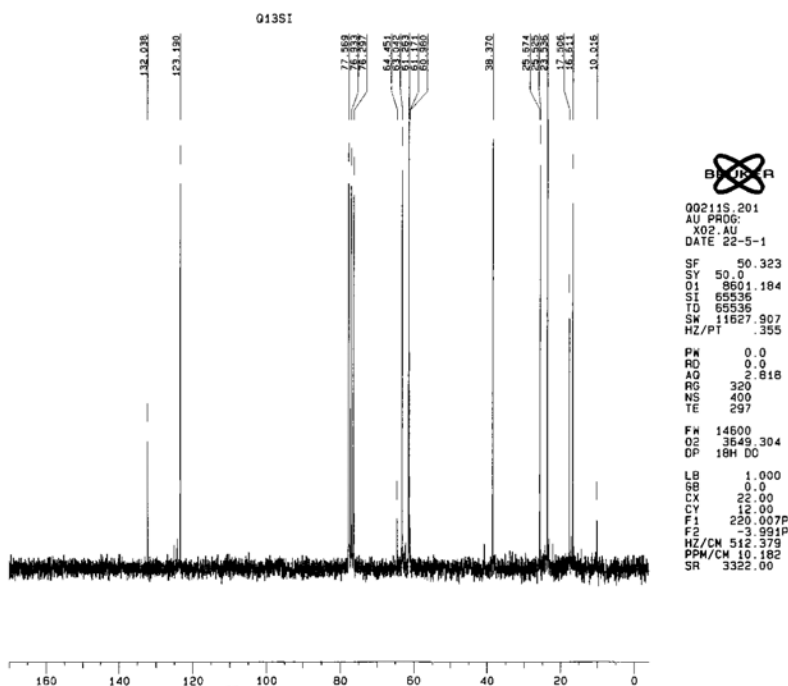


Figura A6 Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN para el producto obtenido

En el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , del producto purificado se reconocen las señales características del grupo epóxido, del doble enlace en posición 6-7 y del resto de grupos funcionales. Como complemento de la información obtenida se presenta la predicción por simulación del resultado de éste análisis, figura A7 que

muestra cómo los carbonos 6 y 7 están vinculados por un doble enlace, confirmando que la molécula debe ser el 2-3 epoxigeraniol.

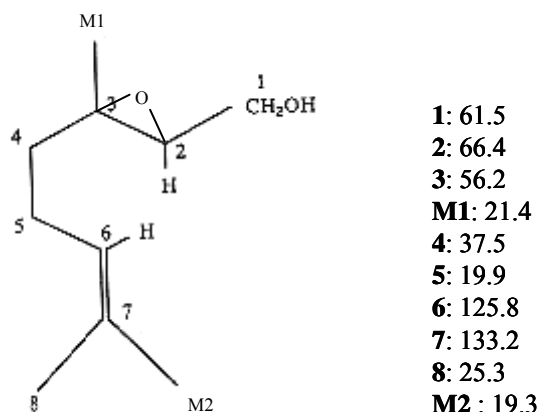


Figura A7 Asignación de las señales de  $^{13}\text{C}$  RMN obtenidas para el producto a la estructura esperada para el 2,3 epoxigeraniol

Así pues, los diferentes análisis realizados indican que el producto de la oxidación del geraniol en fase acuosa, utilizando como catalizador el wolframio, es el 2,3 epoxigeraniol, producto que fue utilizado para los calibrados del cromatógrafo, tal como está descrito en el apartado 3.1.5.

Por otro lado, las reacciones de epoxidación de geraniol en la mezcla acuosa, catalizadas por wolframio anclado sobre cualquiera de los materiales silíceos ensayados, conducen al 6,7 epoxigeraniol y al diepóxido, y pueden continuar si se adiciona más peróxido de hidrógeno. En una primera etapa, se agregó el suficiente peróxido para consumir el geraniol remanente, con el fin de saber cuánto del 6,7 epoxigeraniol llegaría a producirse; en la segunda etapa se agregó el peróxido de hidrógeno suficiente para convertir los epóxidos al diepóxido, con el fin de obtener gramos de producto.

La tabla 4.64 presenta la evolución de la reacción de la mezcla acuosa en la secuencia descrita, realizada con el catalizador (W/MFI obtenido).

Tablas 4.64 Avances sobre las reacciones acuosas sobre (W/MFI 312 mg de catalizador

	Tiempos (h)					
	0.1	6	Adición I	20	Adición II	28
Geraniol	0,94	0,25		0,00		0,00
Peróxido	0,96	0,00	0.54	0,00	0.57	0,00
2,3 epóxido	0,05	0,32		0,17		0,00
6,7 epóxido	0,00	0,14		0,28		0,00
Diepóxido	0,00	0,27		0,55		1.00

Puede apreciarse que cuando la epoxidación avanza hasta el consumo total de geraniol, la selectividad al 6,7 epóxido llega hasta un 28%, un cambio significativo frente a la reacción de la mezcla no acuosa, que conduce a la producción específica (100% selectiva) de 2,3 epoxigeraniol. Como ya quedó dicho, los diferentes soportes no

conducen a cambios significativos en la regioselectividad, así que este resultado puede interpretarse como debido al medio de la reacción: el disolvente hidrófilo retiene la molécula por su extremo alcohólico, hacia la disolución, y hace posible el acercamiento al centro catalítico del extremo olefínico remoto 6,7 para su epoxidación.

Con la siguiente adición, la reacción avanza hasta el diepóxido, con un consumo final de peróxido de hidrógeno apenas superior al esperado por la estequiometría. La mezcla final contiene agua, disolvente y diepóxido, de forma que resulta simple la obtención del producto por separación de fases mediante la adición de una sal y el secado de la fase orgánica. Se obtiene un producto con apariencia de resina liviana, que carameliza antes de su punto de ebullición, cuya cromatografía de gases-masas muestra que está compuesto por tres sustancias químicas. La tabla 4.65 recoge las fracciones y abundancias del espectro de masas de cada uno de los componentes, identificados por su posición en el tiempo del cromatograma como A, B y C. Por la base de datos del equipo, se identifica B, como el 6,7 epoxigeraniol; A y C tienen el peso molecular del diepoxigeraniol, todo el resultado coincide muy de cerca con el obtenido antes, según la bibliografía. (Martins, 2001). La figura A8 muestra el espectro FTIR del producto obtenido.

Tabla 4.65 Espectros de masas de los componentes del producto obtenido

A		B		C	
m/z	%	m/z	%	m/z	%
186	1	168	1	186	1
155	2	153	2	170	2
125	5	125	6	152	3
111	15	109	8	111	11
84	47	97	34	109	40
71	37	81	91	71	17
59	30	67	23	69	66
43	100	59	100	43	100
		41	85	41	63
				39	11

También por adición de una sal, se separó el producto intermedio, al consumo de geraniol, con 28% del 6,7 epoxigeraniol. Tras medir por la cromatografía de gases, las concentraciones de los diferentes productos, se puede medir el espectro del 6,7 epoxigeraniol utilizando como referencia una disolución de los demás componentes, como se muestra en la figura.

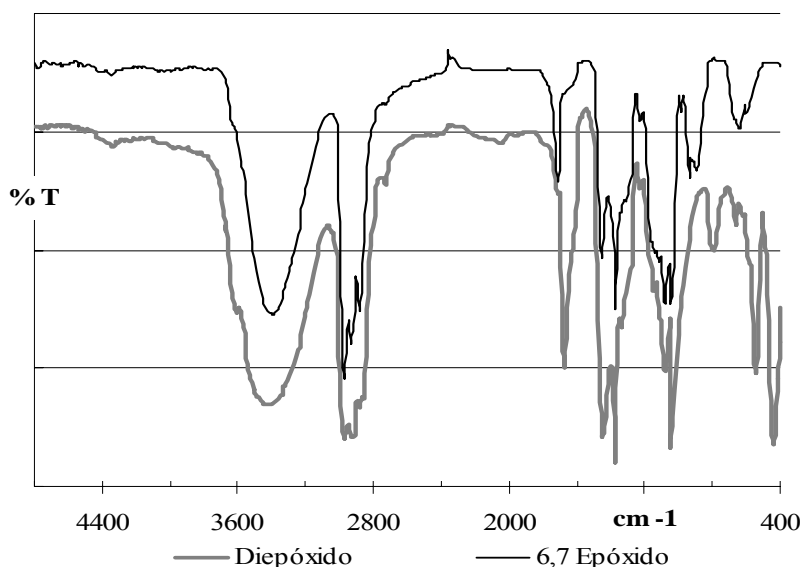


Figura A8 Espectro infrarrojo de los productos obtenidos

Las dos sustancias, que tienen en común la banda de  $3800\text{ cm}^{-1}$ , asignada a los grupos OH, y la banda de  $890\text{-}1270\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo epóxido. Son comunes, aunque desplazadas en un espectro en relación al otro, las bandas de  $2800\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a la cadena carbonada. También son comunes y continúan sin ser identificadas, las bandas de  $1650\text{ a }1750$ , de  $1240\text{ a }1440$  y la de  $720\text{ a }920\text{ cm}^{-1}$ . La información que aportan los espectros de masas, junto con la de los infrarrojos, es suficiente para confirmar el hecho de que nos encontramos frente a sustancias que son a la vez epóxido y alcohol, las dos funciones que se espera encontrar.



## 7. Bibliografía

- ACS-GCI: American chemical society-Green chemistry institute.  
en: <http://www.greenchemistryinstitute.org>
- Adam W et Al, "Regio and diastereoselective catalytic epoxidation of acyclic allylic alcohols with methyltrioxorene" *J. Org. chem.* 64 (1999), 3699-3707
- Agenda 21, Acceso por Internet: <http://www.un.org/esa/sustdev/documents/agenda21>
- Anastas P, Williamson T.: "Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment", ACS Symposium Series 626, 1996.
- Anastas P, Zimmerman J.: "Design through the 12 principles of green engineering" *Environ. Sci. Technol.* 2003, 37, 96A-101A.
- Arriaga M. "Oxidación de 1-feniletanol con aire para la obtención de peróxido de hidrógeno" Tesis, Universidad Complutense de Madrid, 2000.
- Bach R, Knight J. Epoxidation of olefins by hydrogen peroxide. *Organic Syntheses*, CV 7, 126 (1986)
- Baiker A, Malat T, Desi M., "Epoxidation of functionalized olefins over solid catalysts" *Catal rev – Sci Eng.* 42 (2000) 213,278.
- Bertch B., "Peroxocompounds" en *Ullmann's encyclopedia of chemical technology*, 2002
- Bertolini et al. "Metal catalysis in oxidations by preoxides" *J. Org Chem* 50, 2688 (1985).
- Belussi G, et Al, "Production of titanium containing molecular sieves and their application in catalysis. *Applied catalysis A: General.* 221 (2001), 63-72
- Blasco T, Corma A, et Al, "Direct synthesis of hydrophobic aluminium free Ti Beta zeolite" . *J Phys chem B* 1998, 102, 75-88.
- Bockris J. "Modern electrochemistry" Academic press New York, 1973
- Boreskov GK, "Heterogeneous catalysis", Nauka, Moscú 1990. Citado por Boudart M.: "Turnover rates in heterogeneous catalysis" *Chem Rev* 95 (1995) 661-666.
- Bradley DC. "Metal alcoxides as precursors for electronic and ceramic materials" *Chem Rev* 89 (1989) 1317-1376.

Bradley L, et Al, "Epoxidation of geraniol: An advanced organic experiment that illustrates asymmetric synthesis" J. Chem. Educ. 74 (1997) 1336-1338

Bregeault J. "Catalyse homogène par les complexes des métaux de transition" Paris 1991.

Brinker CJ, Scherer GW, "Sol gel Science" Academic Press, Londres 1990.

Camacho M "Síntesis de materiales zeolíticos con metales de transición incorporados en la estructura" Tesis, Madrid 1999

Caratti A., et Al. "Stability of Ti in MFI and Beta structures: A comparative study" Mesoporous and microporous materials 30, (1999) 137-144

Caradonna JP: "Oxidation catalysis by transition metal complexes" en Encyclopedia of inorganic chemistry, vol 6, 1994

Celzard A, Maché JF: "Applications of the sol-gel process" J. Chem. Ed. 79 (2002), 854

Choundary B, Katam M, Shanti P. "New and ecofriendly options for the production of speciality and fine chemicals". Catal. Today (2000) 17-32

Clerici M, Ingallina P. "Green chemistry" Wiley, New York 1995

Clerici M. "Selettività e ossidazioni su Ti-zeoliti" La chimica e l'industria (1998) p 80

Corma A., Garcia H., Lewis Acids as Catalysts in Oxidation Reactions: From Homogeneous to Heterogeneous Systems. Chem Rev 102 (2002) 3837-3892.

Dennis C. "Epoxidation of allylic alcohols in aqueous solutions of non surfactant amphiphilic sugars" Chem comm, 2001, 2460-2461

DRT: <http://www.drt-france.com> , acceso en 2004.

EPA, DFE. "Doce principios de la química verde", en <http://www.epa.gov/dfe> EPA, DFE. "Doce principios de la química verde", en <http://www.epa.gov/dfe>

Enichem, <http://www.polimerieuropa.com/it/pdf/TS-1-A4.pdf>; 2008

FDA cder en [www.fda.gov/cder/OPS/PAT.htm](http://www.fda.gov/cder/OPS/PAT.htm) , 2003.

Fierro J., et Al: "Tecnologías de fabricación de epóxidos: estado actual y nuevas tendencias" Química e industria, 2001, 153-158

Fierro J, et Al: Influence of solvent in the synthesis steps of titanium-supported amorphous silica epoxidation catalysts, Journal of Catalysis, Volume 217, Issue 1, 1 July 2003, Pages 195-202, 2002

Fraile J, Garcia J, Mayoral J, Applied catálisis A. 6480, 1-14 (2003).

Gao Y, et Al. "Catalytic asymmetric epoxidation and kinetic resolution: modified procedures including in situ derivatization" J. Am Chem Soc. 109 (1987) 5765-5780

Gates B. "Catalytic chemistry" Academic Press New York, 1992

Glamkowsky E. et Al. "A new synthesis of the antibiotic Phosponomycin" J. Org chem. 35 (1970) 3510-3512.

González J.R., González J.A, González M.P, Gutiérrez J.I, Gutiérrez J.I "Cinética química aplicada". Ed Síntesis, Madrid 1999

Grace Davison: <http://www.gracedavison.com/eusilica>.

Grieco P et Al: "Epoxidation of Olefins with Benzeneseleninic Acid and Hydrogen Peroxide" J. Org Chem 42, 2034 (1977)

- H2o2: [www.h2o2.com](http://www.h2o2.com), visitado en 2002
- Haag W, et Al. Faraday Disc. Chem. Soc. 72, (1981) 317
- Han H, Chem Rev 92, 2459-2499, 1992.
- Hansen J., J. Chem Ed 73 (1996) 729-732
- Hoegaerts D. et Al. "Heterogeneous tungsten based catalysts for the epoxidation of bulky olefins" Catal Today 60 (2000) 209-218
- House H, Ro S., J Am Chem Soc. 80 (1958) 2428-2433.
- Incèdey J., "Analytical applications of complex equilibria" J Wiley, London 1976
- Interox "Epoxidation" catálogo monográfico 1989.
- IZA Comission: "Verified síntesis of zeolitic materials" Elsevier, 1998
- Jorgensen K. Chem Rev 89 (1989) 431-458
- Karel M, Support Effects in Heterogeneous Catalysis 2002. Thesis in <http://www.library.uu.nl/digiarchief/dip/diss/2002-1028-150559/inhoud.htm> o
- Kaneda K., Yamaguchi K, Mori K., J. Org chem. 65 (2000), 6897-6903.
- Katsuki T, Sharpless R, J. Am chem. Soc 102 (1980) 5974-5976.
- Katsuki T. "Epoxidations" en Transition metals organic synthesis 1998, 261
- Klenk H., "Peroxocompounds" en Ullmann's encyclopedia of chemical technology, 2002
- Kumar R et Al. "Hidroxy assisted chemo and stereo selective epoxidation catalysed by TS1/H2O2 system" J chem Soc, chem. Comm. (1995) 1315-1316
- Lancaster M., "Green Chemistry" The Royal Society of Chemistry, 2002
- Lane B, Burgess K. Chemical reviews 103, 2457-2473, 2003.
- Le page JF: "Applied heterogeneous catalysis" 2 ed. Technip Editions, Francia 1987
- Lowry T : "Mechanism and theory in organic chemistry" Harper Collins New York 1987.
- Mallat T, Baiker A. "Selectivity enhancement en heterogeneous catalysis induced by reaction modifiers". Appl Cat. A. 200 (2000) 3-2
- Y. Marcus: "The Properties of Solvents" Wiley Series in Solution Chemistry #4, 1998
- March J., Smith B., "March's Advanced organic chemistry" Wiley, USA, 2001.
- Merck "Merck Index" Edición electrónica 12 Ed, 1999
- Ministry of housing: "Eco-indicator 99, Manual for Designers" 2000; en [http://www.pre.nl/download/EI99\\_Manual.pdf](http://www.pre.nl/download/EI99_Manual.pdf)
- Modena G et al. J. Mol Catal. 33 (1985) 241
- Morey et Al "Pore surface functionalization of MCM 48 mesoporous silica with W and Mo metal centers" Chem mater. (2000) 3435, 3444.
- NIOSH "Non validated determination of hydrogen peroxide" en <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/> visitado en 2000.
- Northrop D., J. Chem Educ. 75 (1998) 1153-1157
- Noyori R., Auki M., Kazuhito S. Chem comm 2003, 1977-1986.
- Padovan M, Leofanti G., Bofia P. Eur pat appl. 0322983, 1989
- Paquette L, Ed. " Encyclopedia of reagents in organic synthesis". Wiley 1995. p 2731
- Parshall, GW: "Homogeneous catalysis" Wiley, 1992

- Payne G., *Tetrahedron* 18 (1962) 763-765
- Richardson J., "Principles of catalyst development" 2Ed, Plenum Press, New York 1992
- Rigutto M, *J. Mol. Catal.* 81, 77 (1993).
- Sanderson W. *Pure appl chem* 72 (2000) 1289-1304
- Sanz R. "Oxidación en fase líquida de estireno mediante catalizadores zeolíticos y xerogeles amorfos de SiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Tesis, UCM, Madrid, 2002.
- Sawyer D. "Oxygen chemistry" Oxford university press, Oxford 1991
- Sawyer D. "Electrochemistry for chemists" Academic press, New York, 1974
- Schwartz J, Bernasek S. "Organometallic chemistry at the interface with materials science" *Catal today* 66 (2001) 3-13
- Sharpless B, Verhoeven T, "Metal catalyzed highly selective oxygenations of olefins and acetylenes by tbutyl hydroperoxide". *Aldrichimica Acta* 12 (1979) 63-74
- Sharpless B., Berrisford D., Bolm C., *Agnew Chem Int ed Engl* 34 (1995) 1059-1070
- Sharpless K, Michaelson R "High stereo and regioselectivities en the transition metal catalyzed epoxidations of olefinic alcohols with tBHP" *JACS* 95 (1973) 6136-6137
- Sheldon R, Downing R., "Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production", *Appl. Cat. A.* 189, (1999), 163-183
- Sheldon R, Van Doorn J, "Metal catalyzed epoxidation of olefins with organic hydroperoxides" *J. Catal.* 31 (1973) 427-437
- Sheldon R. "Liquid phase oxidation at metal ions and complexes in constrained environments" *Catal Today*, 1998, 41(4):387 -407
- Sheldon R. "Redox molecular sieves as heterogeneous catalysts for liquid phase oxidations" *En 3rd world congress in oxidation catalysis*, Elsevier 1997.
- Sheldon R. "Atom utilization, E factors and the catalytic solution", *CR. Acad. Sci Paris, Serie Iic, Chimie/chemistry* 3 (2000) 541-551
- Sheldon R. Dakka J. "Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine Chemicals". *Cat Today* 19 (1994) 215-246
- Sheldon R., et Al. "Alumina-catalyzed alkene epoxidation with hydrogen peroxide" *App. Catal A.* 219 (2001) 209-213
- Shriver D. F., Atkins P. W.,: "Inorganic Chemistry" W.H. Freeman; 3rd ed. 1999
- Sienes G., "Epoxides" en *Ullmann's Enciclopedy of chemical technology*, 2002
- Somorjai G A, "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis" Wiley, 1994
- Stucky et Al, "Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers" *Chem com*, 2000. 1159-1160
- Stucky et Al, "Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 Angstrom pore" *Science*, 279, 1998. 548-552
- Tatsumi T, et Al "Effect of potassium on the catalytic activity of TS1" *Appl Cat. A.* 200 (2000) 125-134.
- Uguina M.A. et Al. "Synthesis of titanium silicalite-1 from an SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> cogel using a wetness impregnation method" *J. Chem Soc. Chem Comm* 1994, p 27
- WCDE: World commission on environment and development: "Our common future", Oxford University press, New York 1987.

Weinberg, N.L., Ed.; Technique of Electroorganic Synthesis Part II ; en Techniques of Chemistry Volume V; John Wiley & Sons: New York, 1975.

Weiss J. Chem Tech 79, (1986) 346-357. Citado por Gates, 1992

Weitkamp J, Et Al. "Shape selective catalysis in zeolites" en Catalysis and zeolites, Weitkamp J. editor.

Ato chemicals, [www.atofinchemicals.com](http://www.atofinchemicals.com), visitado en 2002.

Universidad de Bonn: [www.fslemi.uni-bonn.de](http://www.fslemi.uni-bonn.de), en 2004

[www.itl.chem.ufl.edu/4411/2041/lec\\_1html](http://www.itl.chem.ufl.edu/4411/2041/lec_1html) , curso de 2003.

Yang A. Et Al "Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> ". J. Mol Cat 229 (2005) 199-205

[Web elements](http://www.webelements.com/), "Webelements periodic table". En <http://www.webelements.com/> |