

Semihidrogenación Quimioselectiva de Alquinos Terminales Catalizada por Nanopartículas Bimetalicas de Cu y Pd Soportadas sobre MCM-48

Eduardo Buxaderas, María Alicia Volpe, Gabriel Radivoy

Instituto de Química del Sur (INQUISUR-CONICET), Departamento de Química Universidad Nacional del Sur, Av. Alem 1253 (8000), Bahía Blanca, Argentina. **Email:** ebuxaderas@gmail.com

1.-Introducción:

La hidrogenación parcial de alquinos para obtener únicamente alquenos, es un proceso de elevado interés industrial.¹ El catalizador más empleado en este proceso es el catalizador de Lindlar (Pd/CaCO₃ modificado con Pb(OAc)₂ o Pd/BaSO₄ con exceso de quinolina).² En ocasiones, la aplicación de este sistema catalítico convencional supone tener que sortear problemas de selectividad o limitaciones en cuanto a la variedad estructural de los alquinos, además de la necesidad de añadir un exceso de amina, por lo que el desarrollo de nuevos catalizadores eficientes y selectivos se ha convertido en un importante objetivo a la hora de llevar a cabo la hidrogenación parcial de alquinos.

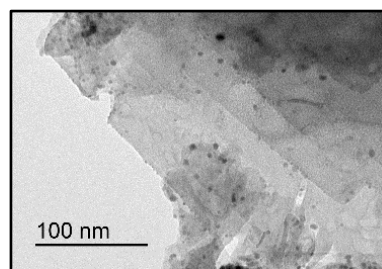
Durante los últimos años se ha desarrollado una amplia serie de catalizadores heterogéneos libres de plomo como alternativa al catalizador de Lindlar, algunos empleando Pd, ya sea como único metal³ o como componente de catalizadores bimetalicos (PdAg, PdCu, PdGa, PdSn...)⁴ y otros basados en Au,⁵ Ru,⁶ Fe,⁷ o Ni.⁸

Por otro lado, existen evidencias en la literatura de que los materiales mesoporosos de la familia de los MCM (Mobil Composition of Matter) como soportes de nanopartículas de Pd dan buenos resultados en la hidrogenación de alquinos,⁹ aunque con escasa quimioselectividad.

En este trabajo se presentan resultados preliminares en la hidrogenación parcial quimioselectiva de alquinos terminales empleando un catalizador bimetalico formado por nanopartículas de Cu y Pd soportadas sobre el material mesoporoso MCM-48 (Cu-PdNPs/MCM-48).

2.-Resultados:

La síntesis del catalizador se llevó a cabo a través de la reducción de las correspondientes sales metálicas (CuCl₂ y PdCl₂) en presencia de Li y cantidades catalíticas de DTBB (4,4'-diterc-butilbifenilo) como transportador de electrones, método ampliamente estudiado en nuestro grupo de investigación.¹⁰ El soporte MCM-48 fue agregado inmediatamente después de observarse la formación de las NPs. El análisis por TEM del catalizador bimetalico permitió observar nanopartículas de simetría esférica con un tamaño promedio de 3-4 nm. El análisis por XPS dio como resultado bandas de energía características de Cu(0) y Pd(0) acompañadas por especies oxidadas de ambos metales [Pd(II), Cu(I) y Cu(II)].

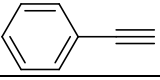
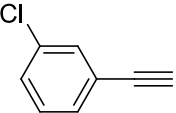
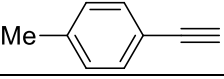
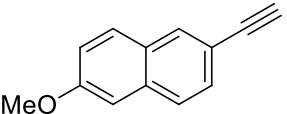
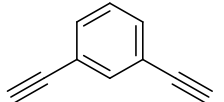
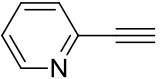
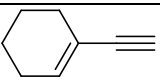
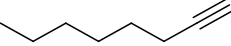
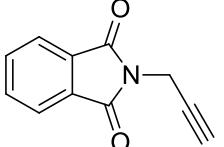
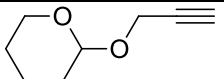


Una vez caracterizado el catalizador Cu-PdNPs/MCM-48, se estudió su aplicación en la semihidrogenación de diferentes alquinos. Para ello, una disolución 0.1M de alquino en tolueno (0.5 mmoles de alquino) y 10 mg del catalizador se agregaron al reactor que se purgó con H₂. Se calentó la reacción a 110°C en un baño de aceite, bajo agitación controlada y en atmósfera de H₂ (1 Bar). Este proceso se llevó a cabo con una serie de alquinos de gran diversidad estructural (Tabla 1,

Entradas 1-10). Por otro lado, se comprobó la quimioselectividad del catalizador llevando a cabo la reacción de hidrogenación en presencia de grupos funcionales susceptibles de sufrir este proceso, como son grupos nitro o carbonilo (Tabla 1, Entradas 11 y 12).

Tabla 1.- Hidrogenación de alquinos terminales

$$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C} \xrightarrow[\text{Tolueno, 110 }^\circ\text{C}]{\text{Cu-PdNPs/MCM-48, H}_2 \text{ (1 Bar)}} \text{R}-\text{C}=\text{C} + \text{R}-\text{C}-\text{C}$$

Entrada	Alquino	Tiempo (h)	Conversión (%) ^a	Selectividad (%) ^a
1		4	97	97
2		4	99	97
3		4	92	98
4		4	44	99
		24	54	97
5		4	67	58
		24	96	69
6		4	20	99
		24	43	99
		24 ^b	94	96
7		4	99	89
8		4	99	94
9		4	52	99
		24	64	99
		4 ^b	99	87
10		4	99	98
11	Ph-C≡C + Ph-NO ₂	4	99/0	96
12	Ph-C≡C + Ph-COCH ₃	4	99/0	95

a) Calculado por CG-Masas. b) Empleando 20 mg de catalizador.

3.-Conclusiones:

Se ha llevado a cabo la síntesis de un nuevo catalizador bimetalico formado por nanopartículas de Cu y Pd soportadas sobre MCM-48 y se ha probado su actividad catalítica en la semihidrogenación quimioselectiva de alquinos terminales con excelentes resultados. Actualmente estamos trabajando en extender el alcance de la reacción a la hidrogenación de diferentes alquinos internos.

4.-Agradecimientos:

Este trabajo fue posible gracias a subsidios otorgados por la Secretaria General de Ciencia y Tecnología de la Universidad Nacional del Sur (PGI 24/QO72), CONICET y ANPCyT (PICT 2014-2171).

5.-Referencias:

1. (a) Oger, C.; Balas, L.; Durand, T.; Galano, J.-M. *Chem. Rev.*, **2013**, *113*, 1313. (b) Crespo-Quesada, M.; Cárdenas-Lizana, F.; Dessimoz, A.-L.; Kiwi-Minsker, L. *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 1773.
2. (a) Lindlar, H. *Helv. Chim. Acta.*, **1952**, *35*, 446; (b) *Org. Synth.*, **1966**, *46*, 89.
3. (a) Peng, L.; Zhang, J.; Yang, S.; Han, B.; Sang, X.; Liu, C.; Yang, G. *Green Chem.*, **2015**, *17*, 4178. (b) Mitsudome, T.; Takahashi, Y.; Ichikawa, S.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 1481. (c) Long, W.; Brunelli, N.A.; Didas, S.A.; Ping, E.W.; Jones, C.W. *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 1700.
4. (a) Niu, W.; Gao, Y.; Zhang, W.; Yan, N.; Lu, X. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 8271. (b) López, N.; Vargas-Fuentes, C. *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 1379.
5. (a) Mitsudome, T.; Yamamoto, M.; Maeno, Z.; Mizugaki, T.; Jitsukawa, K.; Kaneda, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 13452. (b) Stratakis, M.; Vasilikogiannaki, E.; Titilas, I.; Vassilikogiannakis, G. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 2384.
6. Niu, M.; Wang, Y.; Li, W.; Jiang, J.; Jin, Z. *Catal. Commun.*, **2013**, *38*, 77.
7. (a) Armbrüster, M.; Kovnir, K.; Friedrich, M.; Teschner, D.; Wowsnick, G.; Hahne, M.; Gille, P.; Szentmiklósi, L.; Feuerbacher, M.; Heggen, M.; Girgsdies, F.; Rosenthal, D.; Schlögl, R.; Grin, Y. *Nat. Mater.*, **2012**, *11*, 690. (b) Torres Galvis, H.M.; Bitter, J.H.; Khare, C.B.; Ruitenbeek, M.; Dugulan, A.I.; de Jong, K.P. *Science*, **2012**, *335*, 835.
8. (a) Carencó, S.; Leyva-Pérez, A.; Concepción, P.; Boissière, C.; Mézailles, N.; Sanchez, C.; Corma, A. *Nano Today*, **2012**, *7*, 21. (b) Chen, Y.; Li, C.; Zhou, J.; Zhang, S.; Rao, D.; He, S.; Wei, M.; Evans, D.G.; Duan, X. *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 5756.
9. (a) Papp, A.; Molnár, A.; Mastalir, A. *App. Catal. A: Gen.*, **2005**, *289*, 256. (b) Koh, C.A.; Nooney, R.; Tahir, S. *Cat. Lett.*, **1997**, *47*, 199.
10. Gutierrez, V.; Mascaró, E.; Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G. *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 65739 y referencias citadas.