

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y
Tecnología



INGENIERO QUÍMICO
Curso académico 2008/09
Trabajo de Fin de Carrera

**PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE COBRE
SOPORTADOS Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE
OXIDACIÓN DE ALCOHOLES**

Autor: Ana Rosa Rodríguez Fraguas
Directores: Ruth Ballesteros Gómez
Isabel del Hierro Morales

1.- RESUMEN.....	5
2.- INTRODUCCIÓN.....	6
2.1.- SÓLIDOS POROSOS.....	7
2.2.- MATERIALES MESOESTRUCTURADOS.....	9
2.2.1.- Modificación de MCM-41.....	10
2.2.1.1.- Mecanismo de formación.....	11
2.2.1.2.- Modificación de MCM-41.....	12
2.3.- EL COBRE.....	13
2.3.1.- El cobre como catalizador.....	14
2.3.2.- Oxidantes empleados.....	15
a) Reacciones con peróxido de hidrógeno.....	15
b) Reacciones con TBHP.....	16
3.- OBJETIVOS.....	18
4.- METODOLOGÍA.....	19
4.1.- SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS ORGÁNICOS MTTZPS Y DAPYPS.....	20
4.1.1.- Ligando 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltriétoxissilano (MTTZPS)....	20
4.1.2.- Ligando 2,4,6-triaminopirimidinapropiltriétoxissilano (DAPYPS).....	21
4.2.- PREPARACIÓN DE LA MCM-41.....	22
4.2.1.- MCM-41.....	22
4.3.- PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MESOPOROSOS ORGÁNICOS-INORGÁNICOS.....	22
4.3.1.- Método de sililación, preparación de MCM-41-MTTZ y MCM-41-DAPY.....	22
a) Funcionalización con MTTZPS	22
b) Funcionalización con DAPYPS	23
4.3.2.- Método de co-condensación.....	24
4.4.- INMOVILIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBRE.....	25
4.4.1.- Medio orgánico (THF).....	25
a) Inmovilización de los complejos Etilacetoacetato de Cobre (II) y Nitrato de Cobre (II) en el material MCM-41-MTTZ y MCM-41-DAPY.....	25
b) Inmovilización de los complejos Etilacetoacetato de Cobre (II) y Nitrato de Cobre (II) en el material MCM-41-Co-MTTZ y MCM-41-Co-DAPY.....	26
4.4.2.- Medio acuoso.....	27
a).- Inmovilización del complejo Cu(NO₃)₂ en el material MCM-41-DAPY, MCM-41-MTTZ, MCM-41-Co-DAPY y MCM-41-Co-MTTZ.....	27

4.5.-CATÁLISIS OXIDATIVA DEL ALCOHOL BENCÍLICO.....	27
4.5.1.- <i>Oxidación del Alcohol Bencílico con Peróxido de Hidrógeno.....</i>	<i>27</i>
4.5.2.- <i>Oxidación del Alcohol Bencílico con TBHP.....</i>	<i>28</i>
4.6.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	29
4.6.1.- <i>Espectroscopia de Infrarrojo.....</i>	<i>29</i>
4.6.2.- <i>Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....</i>	<i>29</i>
4.6.3.- <i>Análisis elemental.....</i>	<i>30</i>
4.6.4.- <i>Difracción de Rayos X.....</i>	<i>31</i>
4.6.5.- <i>Microscopía electrónica de Barrido (SEM).....</i>	<i>31</i>
4.6.6.- <i>Fisorción de gases.....</i>	<i>31</i>
4.6.7.- <i>Análisis térmico.....</i>	<i>32</i>
4.6.8.- <i>Espectroscopia por emisión atómica de plasma inducido(ICP-AES)..</i>	<i>32</i>
5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
5.1.- CARACTERIZACIÓN DE LA MCM-41-CO-MTTZ Y MCM-41-CO-DAPY.....	34
5.2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES OBTENIDOS POR INMOVILIZACIÓN DE Cu(NO₃)₂ Y ETILACETOACETATO DE COBRE (II) SOBRE MCM-41-CO-MTTZ Y MCM-41-CO-DAPY.....	43
5.3.- CATÁLISIS.....	49
5.3.1.- <i>Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con los catalizadores sintetizados en medio orgánico.....</i>	<i>50</i>
a) <i>Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con TBHP.....</i>	<i>50</i>
b) <i>Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con H₂O₂.....</i>	<i>54</i>
5.3.2.- <i>Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con los catalizadores sintetizados en medio acuoso.</i>	<i>57</i>
a) <i>Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con TBHP.....</i>	<i>57</i>
b) <i>Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con H₂O₂.....</i>	<i>58</i>
5.3.3.- <i>Comparación oxidación catalítica medio orgánico y medio acuoso... </i>	<i>60</i>
6.- CONCLUSIONES.....	64
7.- BIBLIOGRAFÍA.....	66

1.- RESUMEN

La incorporación de metales a materiales silíceos mesoporosos como la MCM-41, ha sido un gran descubrimiento ya que incorporan sitios activos que antes no presentaban estos materiales.

En este proyecto se han incorporado los ligando orgánico 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltrimetoxisilano (MTTZPS) y 3-pirimidina-2,4,6-triaminopropil-trietoxisilano (DAPYPS) a la sílice mesoporosa MCM-41 mediante dos métodos, inmovilización y síntesis directa o co-condensación . En general, la accesibilidad hacia los grupos funcionales del ligando es mejor mediante el proceso de inmovilización, mientras que una mayor cantidad de grupos orgánicos son incorporados a la estructura de la sílice cuando se emplea el método de la co-condensación. Este último método es preferible debido a su simplicidad y a su menor consumo del precursor orgánico. Además, la co-condensación permite la modificación del material silíceo mesoporoso en un solo paso, y los grupos funcionales incorporados se distribuyen de manera homogénea a través de la estructura del material.

Posteriormente, se ha incorporado cobre (II) en los materiales descritos anteriormente, utilizando como precursores Nitrato de Cobre (II) y Etilacetoacetato de Cobre (II), comparando el grado de incorporación conseguido al utilizar un medio orgánico y un medio acuoso.

Los materiales así sintetizados se han caracterizado mediante diversas técnicas instrumentales, como la difracción de rayos X, fisisorción de gases, espectroscopia de infrarrojo, etc.

Por último, se ha llevado a cabo la reacción de oxidación de alcohol bencílico para la obtención de benzaldehído, utilizando como oxidantes el terc-butilhidroperóxido (TBHP) y agua oxigenada (H_2O_2).

2.- INTRODUCCIÓN

2.1.- SÓLIDOS POROSOS

Los sólidos porosos se emplean como adsorbentes, catalizadores o como soportes de fases activas debido principalmente a su elevada superficie específica. Se clasifican atendiendo al tamaño de poro, de acuerdo con la I.U.P.A.C., en tres categorías:

- Sólidos Microporosos: Con un tamaño de poro entre 10 y 20 Å.
- Sólidos Mesoporosos: Con un tamaño de poro entre 20 y 500 Å.
- Sólidos Macroporosos: Con un tamaño de poro mayor de 500 Å.

Los materiales microporosos abarcan desde la sílice amorfa y los geles inorgánicos hasta materiales cristalinos como las zeolitas. Estas últimas presentan un enorme interés debido a su amplia variedad de aplicaciones. Sus principales propiedades son:

- Buena distribución de tamaño de poro.
- Elevada superficie específica.
- Selectividad de forma, ya que estos materiales pueden reconocer moléculas debido a la especificidad de su estructura porosa, y que es aplicable tanto a los reactivos, como a los intermedios y a los productos finales.
- Elevada capacidad de adsorción.
- Centros activos con elevada acidez.
- Buena estabilidad térmica.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos formados por unidades de AlO_4^- y SiO_4 . Tiene una densidad de carga negativa debido a que el aluminio es un metal trivalente combinado con 4 átomos de oxígeno. Debido a esta densidad de carga negativa, se puede utilizar como material de intercambio iónico. Además, las zeolitas se pueden utilizar como materiales adsorbentes debido a que sus sistemas de canales pueden albergar moléculas orgánicas e inorgánicas. En cambio, por el pequeño tamaño de poro que presentan, no catalizan reacciones en las que participen moléculas de mayor

tamaño ($>10 \text{ \AA}$) como en numerosos procesos de Química Fina (industria farmacéutica, cosmética, alimentación...) o en procesos de hidrocrackeo de gasoil.

También se conocen los sólidos mesoestructurados, cuyos tamaños de poro oscilan entre 20 y 500 \AA , como se ha descrito anteriormente.

El descubrimiento de los tamices moleculares mesoporosos como la MCM-41 (Kresge y col., 1992), ha atraído una gran atención a causa de su potencial aplicación como catalizadores soportados. Debido a la ausencia de sitios activos, están limitados sus usos como catalizadores, por lo que es necesaria la incorporación de metales para producir un potente catalizador.

Se ha demostrado el éxito de la eliminación de metales de soluciones acuosas, utilizando sólidos adsorbentes no específicos y específicos. Los adsorbentes no específicos como el carbón activo, sílice, zeolitas, y resinas de intercambio iónico sufren problemas como la baja capacidad de eliminación, baja selectividad, largo tiempo para llegar al equilibrio o inestabilidad mecánica y térmica.

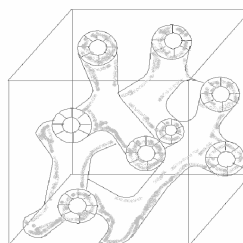
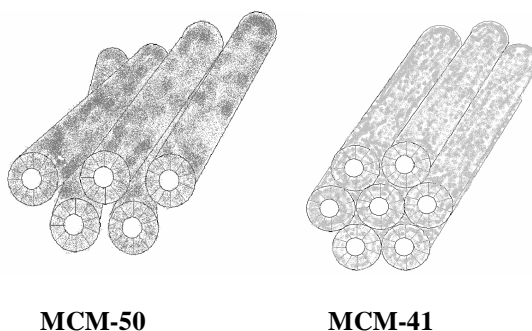
Los adsorbentes específicos presentan un ligando que puede interaccionar específicamente con el ión metálico y un soporte sólido que puede ser un material inorgánico (principalmente sílice) o un polímero. La especificidad de un ligando particular es el resultado de una interacción convencional ácido-base entre el ligando y el ión metálico.

Los catalizadores que contienen cobre y mezcla de óxidos de cobre/zinc, tienen un gran interés en los procesos industriales catalíticos como en la síntesis de metanol a baja presión, en el reformado de vapor de metanol para producir hidrógeno para células de combustible, etc. Además, tienen gran importancia como potenciales catalizadores ambientales, debido a la actividad que tiene para descomponer NO_x y también debido a que reduce catalíticamente de manera selectiva (Selective catalytic reduction, SCR) el NO_x .

2.2.- MATERIALES MESOESTRUCTURADOS

Los investigadores de la Compañía Mobil Oil en 1992 (Kresge y col.), comenzaron con la síntesis y la caracterización de los materiales mesoestructurados de la familia M41S. Los miembros más destacados de esta familia son:

- MCM-41: presenta una estructura unidimensional de poros hexagonales.
- MCM-48: presenta una estructura tridimensional cúbica.
- MCM-50: presenta una estructura laminar inestable.



MCM-48

Figura 2.1. Familia M41S

Estos materiales se caracterizan por tener aplicaciones como materiales adsorbentes, catalizadores o soportes debido a que presentan un área superficial superior a la de los sólidos porosos:

- Catálisis ácida: en el craqueo catalítico de moléculas grandes como son las provenientes de gasolinas y petróleo.
- Catálisis redox: en las reacciones de oxidación selectiva de alcoholes, parafinas y olefinas

- Soportes: probadas como soportes para ácidos, bases, metales u óxidos metálicos.

2.2.1.- Modificación de MCM-41

La sílice mesoporosa MCM-41 es uno de los materiales mesoporosos más estudiados, debido a su simplicidad estructural y su fácil preparación. Ha sido identificado como el adsorbente mesoporoso más adecuado para estudiar los efectos del tamaño de poro, histéresis, etc., ya que presentan uniformidad de los poros de los canales. Este material presenta nuevas oportunidades para procesos catalíticos, en los que participan moléculas de gran tamaño.

La sílice mesoporosa MCM-41, es una especie silíceo amorfa que presenta una disposición hexagonal, un sistema de largos canales porosos ordenados, un área superficial elevada de alrededor de $1000\text{m}^2/\text{g}$, volúmenes de poro mayores a $0.6\text{ cm}^3/\text{g}$, y un tamaño de poro de $20\text{-}100\text{Å}$. También tiene un gran número de grupos silanol en la superficie de sus canales, que permiten que sean funcionalizados por la reacción con componentes $\text{SiR}(\text{OCH}_3)_3$ donde R es un grupo orgánico. Además, presenta una excelente estabilidad termal, hidrotermal, química y mecánica.

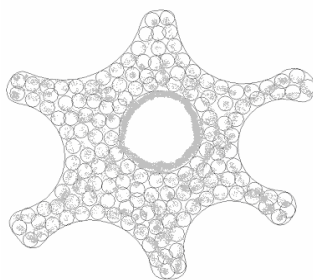


Figura 2.2. Vista de un poro de MCM-41.

La MCM-41 se diferencia principalmente de las zeolitas, en que las paredes de los poros no tienen el ordenamiento de los tetraedros SiO_4 y AlO_4^- , es decir, que las paredes de sus poros no presentan ninguna ordenación y están llenas de defectos estructurales procedentes de la hidrólisis de la fuente de sílice y su posterior condensación. Esta condensación no es completa por lo que quedan átomos de silicio unidos a grupos OH, denominados grupos silanol, en las paredes. Por tanto, los materiales mesoestructurados se diferencian de las zeolitas fundamentalmente en el

hecho de que las paredes de sus poros no son cristalinas, de modo que el orden de estos materiales se encuentra relacionado con la disposición de los poros (ordenamiento mesoscópico).

2.2.1.1.- Mecanismo de formación

En la formación de la sílice mesoporosa MCM-41, es muy importante la presencia en el medio de un surfactante como, por ejemplo, las sales de amonio cuaternarias, $R_3N^+-(CH_2)_n-CH_3$, que presentan una cabeza con carga positiva y, una cola formada por una cadena hidrocarbonada que representa la zona hidrófoba de la molécula. Las sales de alquil-trimetil amonio como la sal bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), utilizada en este proyecto son las más empleadas en la síntesis de los materiales mesoporosos de la familia M41S. Las moléculas de surfactante se agrupan formando micelas, que aparte de actuar de molde, tienen una estructura organizada de cristal líquido en el que la organización molecular viene dada por interacciones electrostáticas, entre las especies silicato que presentan una carga negativa y el surfactante con carga positiva (caso que no se da con las zeolitas).

Para explicar la formación de la MCM-41, (Beck y col., 1996), sugirieron el mecanismo LCT (liquid-crystal templating), que puede tener lugar por dos caminos:

- La fase de cristal líquido se encuentra intacta antes de que la disolución de silicato sea añadida.
- La adición del silicato hace que se produzca el ordenamiento de las micelas diluidas, cuya concentración está entre 10^{-2} y 10^{-3} mol/g.

Las especies silicato que se encuentran en disolución acuosa, se ordenan formando canales hexagonales. Debido al aumento de la concentración de surfactante, se produce su organización en cilindros o rodillos. A continuación, tiene lugar el crecimiento de iones de silicato en el espacio entre las micelas, ya que éstos se adhieren a los grupos catiónicos de cabeza hidrofílica de las moléculas de surfactante, produciéndose interacciones electrostáticas que da lugar a la formación de dos o tres capas de silicatos alrededor de la interfase de la micela. Finalmente, el surfactante presente en los poros del material sintetizado se elimina mediante calcinación o

mediante extracción con disolventes. El mecanismo de formación se muestra en la Figura 2.3.

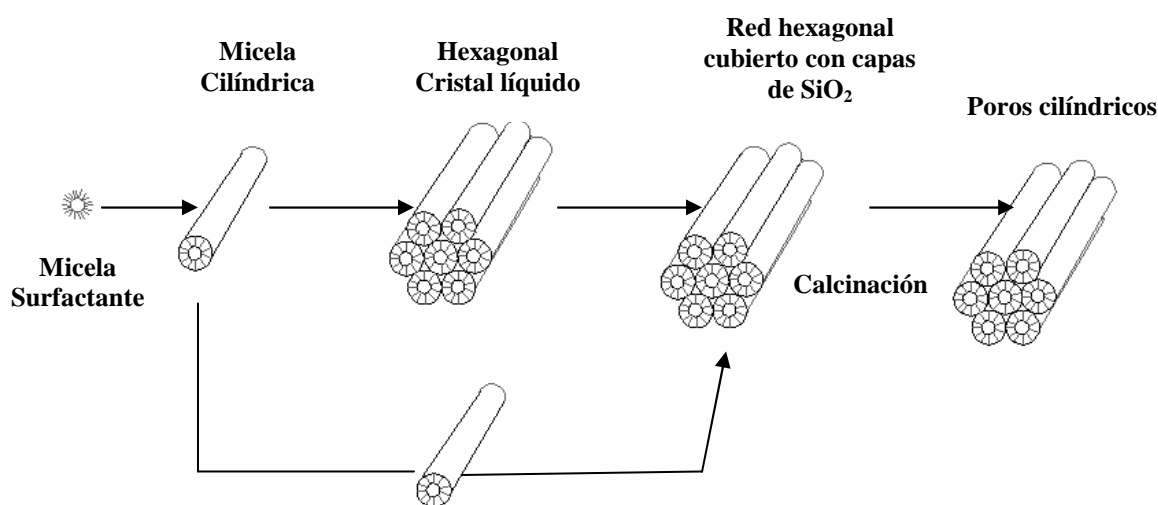


Figura 2.3. Proceso de síntesis de MCM-41, mecanismo de cristal líquido.

2.2.1.2.- Modificación de MCM-41

Un aspecto importante de estos materiales mesoestructurados es la posibilidad de incorporar funcionalidades orgánicas y/o heteroátomos, en la superficie de los canales, formando parte integral de las paredes o atrapados dentro de la red sólida. La estabilidad térmica, mecánica o estructural, la proporciona la matriz silícea, mientras que las funciones orgánicas y los heteroátomos constituyen por sí mismos, o son precursores de, las especies activas en la aplicación final del material.

Los métodos descritos en bibliografía para la modificación de la estructura silícea de la MCM-41 con funcionalidades orgánicas, utilizados en el presente proyecto son:

- *Técnica de sililación:* Está técnica consiste en la reacción de los grupos silanol superficiales que se encuentran situados en la pared de la MCM-41 con moléculas precursoras de grupos funcionales orgánicos mediante reacciones de sililación. Las moléculas precursoras de los grupos orgánicos son moléculas de tipo alcóxido que contienen el grupo orgánico que interesa anclar al material mesoestructurado. Una condición indispensable es que el material de partida debe estar

libre de surfactante, y el grado de funcionalización superficial depende de la concentración de grupos silanol presentes en el material después de eliminar dicho surfactante. El material funcionalizado sufre una ligera disminución del tamaño de poro debido a la presencia de nuevas especies en la superficie de la pared y además se pueden producir problemas de difusión de aquellas especies que quieren anclar dentro de la estructura, siendo este efecto más acusado cuando menor es el tamaño de poro medio como sucede con la MCM-41.

- *Síntesis directa (técnica de co-condensación)*: Esta técnica se basa en la condensación conjunta de las especies silíceas, tetraetoxisilano, y los correspondientes precursores, organoalcoxisilano (especies que contienen al menos un enlace Si-C). Las principales ventajas de esta técnica de funcionalización frente a los métodos de anclaje convencionales son que no se necesitan varias etapas ni tratamientos post síntesis, además la distribución de los grupos orgánicos incorporados es más homogénea a lo largo de toda la superficie del material mesoporoso. Los rendimientos de incorporación de la funcionalización orgánica son superiores a los de otras técnicas. Entre los inconvenientes destacan que no todos los tipos de funcionalidades orgánicas se pueden incorporar de esta forma, debido a que las condiciones de síntesis no sean las apropiadas. Otra dificultad que se encuentra inherente a todos los materiales porosos funcionalizados mediante técnicas de co-condensación es determinar donde se encuentran situados los grupos funcionales, bien en la superficie interna de los poros, bien en la superficie externa de las partículas, o bien dentro de las paredes de sílice o puede que se encuentren repartidos entre todos ellos.

2.3.- EL COBRE

El cobre es el metal menos reactivo de la primera serie de transición, posee un número atómico de 29 y un peso atómico de 63.54 g/mol. Es de color rojizo, maleable y dúctil. Su punto de fusión y de ebullición es de 1358 y 2840 K, respectivamente. Además su radio metálico (ic 12) es de 128 pm² y su resistividad eléctrica a 273 K es de 1,5 μΩ. En la superficie de la tierra, los recursos de cobre estimados son de 2.300 millones de toneladas, tanto como minerales de roca firme como nódulos de las profundidades marinas. Su consumo es sólo superado por el aluminio y el acero, y su recuperación es esencial en las industrias basadas en el cobre.

El cobre normalmente se puede encontrar en bajos niveles (generalmente menos de 20 $\mu\text{g/L}$) en el agua debido a alguna contaminación industrial, desgaste de las rocas y principalmente de la corrosión de las tuberías de cobre y bronce, y de la adición para el control de las algas de sales de cobre. El reciclado del cobre tiene grandes ventajas medioambientales, ya que su vertido provoca contaminación, como por ejemplo del agua.

2.3.1.- El Cobre como catalizador

Recientemente se ha desarrollado el estudio de reacciones en fase homogénea catalizadas por cobre. El cobre actúa como catalizadores en reacciones de oxidación de alcanos, alcoholes, fenoles o aminas. Además, en el campo de la química bioinorgánica, el cobre presente en las metaloproteínas cataliza reacciones de oxidación en la naturaleza.

En el caso de oxidación de aldehídos y cetonas se han conseguido grandes producciones como con el catalizador $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -TEMPO (figura 2.4), donde a partir de alcohol bencílico se produce benzaldehído con un 98% de rendimiento, utilizando oxígeno molecular (Jiang N. y col., 2006). Además, se obtienen rendimientos del 97% de benzaldehído, mediante el catalizador CuCl -TEMPO a partir de alcohol bencílico (Dijksman A. y col., 2001).

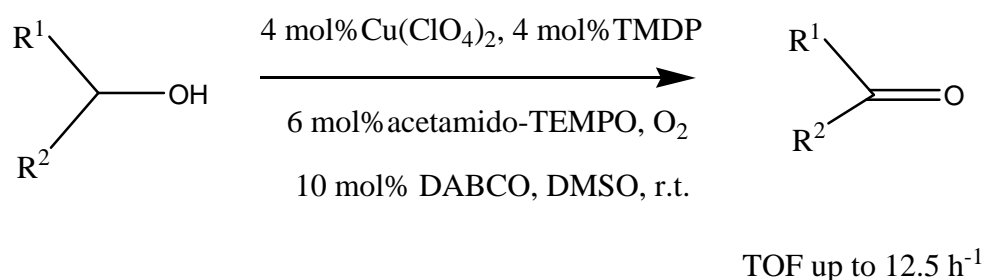


Figura 2.4. Proceso oxidación con catalizador $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -TEMPO.

También, en la oxidación de alcoholes, se puede utilizar peróxido de hidrógeno al 30%. Mediante el catalizador $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_{10}\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a partir de alcohol bencílico se obtiene benzaldehído con una selectividad mayor del 99% y un turnover number (TON) de 12 (Kato C. y col., 2005). Además, si se utiliza el mismo catalizador encapsulado en una zeolita Y, se puede obtener benzaldehído con una selectividad

mayor del 99% (Xavier K. O. y col., 2002). Resultados similares se obtienen cuando el sustrato utilizado es 2-propanol. (Kato C. y col., 2005).

En el caso de utilizar TBHP como oxidante, alcohol bencílico como sustrato y $\text{Cu}(\text{bpy})^{2+}$ /bentonita como catalizador, se obtiene benzaldehído con una selectividad del 100%. Con el mismo catalizador, se obtienen selectividades del 100% y actividades del 98% de ciclohexanona utilizando como sustrato ciclohexanol (Alizadeh M., y col., 2003).

2.3.2.- Oxidantes empleados

Tradicionalmente, en la industria de la química fina, se han empleado una gran variedad de agentes oxidantes como el permanganato y manganato, etc. Estos oxidantes a menudo son requeridos en cantidades estequiométricas y generan subproductos de reacción no deseados. Para eludir este problema, se pueden utilizar alternativas a estos oxidantes.

La oxidación de alcanos, alquenos, alcoholes, sustratos bencílicos, cetonas y sulfuros han sido estudiados con oxidantes como oxígeno molecular, peróxido de hidrógeno y terc-butilhidroperóxido (TBHP).

a) Reacciones con Peróxido de Hidrógeno

El peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , es una importante fuente de oxígeno para reacciones en fase líquida. Puede oxidar componentes orgánicos con una eficiencia del 47% generando agua como único co-producto. Es barato y útil para la síntesis de sustancias de alto valor, como productos farmacéuticos, sustancias agroquímicas y materiales eléctricos, que requieren una alta pureza química.

Es un líquido incoloro con un punto de ebullición de 150.2°C debido a la presencia de enlaces de hidrógeno. En disoluciones muy concentradas, descompone en presencia de iones de metales pesados, catalizadores heterogéneos, materiales adsorbentes y de álcali.

b) Reacciones con TBHP

El terc-butilhidroperóxido (TBHP), $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$, es una de las mejores fuentes de oxígeno. Presenta una buena estabilidad térmica ($t_{1/2} \approx 520\text{h}$ a 130°C , 0.2M de C_2H_6) que conduce a una oxidación selectiva después de su activación por un complejo que contenga un metal de transición. Es muy soluble en disolventes no polares y genera terc-butanol como subproducto de reacción, que es fácilmente separable por destilación, y puede ser reciclado o usado para otros procesos industriales.

Según Vasant y col. (2007), los complejos de Cu (II) son usados en medios acuosos con TBHP para la oxidación de alcoholes secundarios. Comparando el peróxido de hidrógeno y el TBHP, se puede decir que ambos son agentes oxidantes, pero la oxidación con el primero produce una conversión muy alta y una selectividad muy pobre, mientras que la oxidación con el segundo provoca una selectividad muy alta pero la conversión no lo es.

3.- OBJETIVOS

Los objetivos a alcanzar en este proyecto son:

- Sintetizar y caracterizar los ligandos: 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltrimetoxisilano (MTTZPS) y 3-pirimidina-2,4,6-triaminopropiltriethoxisilano (DAPYPS).
- Modificar la sílice mesoporosa, MCM-41, mediante sililación y mediante co-condensación. Caracterizar los diferentes materiales sintetizados.
- Inmovilizar cobre (II) en los diferentes materiales preparados utilizando diferentes precursores metálicos: Nitrato de Cobre (II) y Etilacetoacetato de Cobre (II).
- Estudiar la actividad de los diferentes catalizadores preparados en el proceso de oxidación de alcohol bencílico, tanto en fase orgánica como en fase acuosa, utilizando como oxidantes terc-butilhidroperóxido (TBHP) y agua oxigenada, respectivamente.

4.- METODOLOGÍA

4.1.-SÍNTESIS DE LOS LIGANDOS ORGÁNICOS MTTZPS Y DAPYPS

4.1.1.- Ligando 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltriétosisilano (MTTZPS)

REACTIVOS

Los reactivos utilizados para la síntesis del ligando MTTZPS son:

- 5-mercapto-1-metiltetrazol al 98 % (M=116.15 g/mol) suministrado por Aldrich.
- 3-cloropropiltriétosisilano al 95% (M=240.81 g/mol) suministrado por Aldrich.
- Trietilamina (M=101.19 g/mol) suministrada por Aldrich. Destilada y almacenada en atmósfera inerte previo uso.
- Hexano suministrado por SDS, destilado y secado mediante las técnicas habituales (Perrin y col.,1980).

MÉTODO

El ligando se sintetiza siguiendo la publicación de Pérez-Quintanilla y col (2006), En atmosfera inerte, se disuelven 10 g (86 mmol) de 5-mercapto-1-metiltetrazol, 20.05 mL (84 mmol) de 3-cloropropiltriétosisilano y 12 mL (86mmol) de trietilamina, empleando como disolvente hexano en proporciones 1:1:1, respectivamente. La mezcla resultante se mantiene en agitación en condiciones de reflujo durante 48 horas. El esquema de reacción es el siguiente:

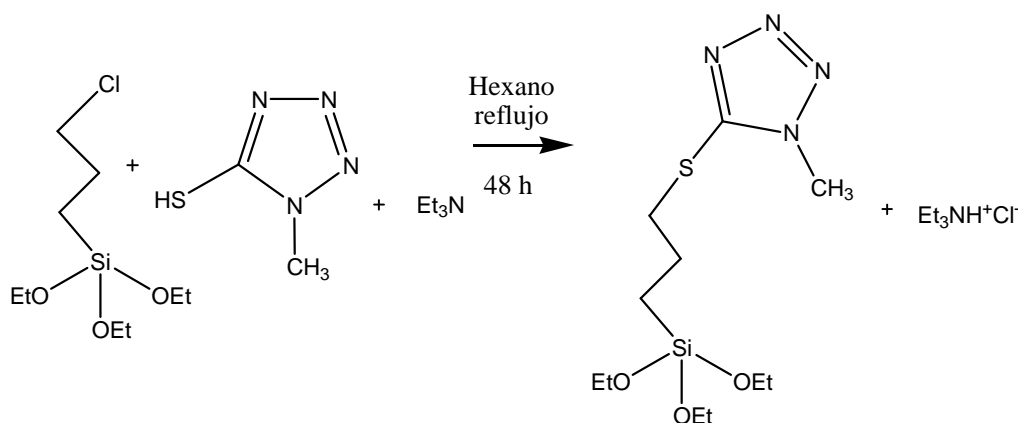


Figura 4.1. Esquema de reacción del ligando MTTZPS.

A continuación, la suspensión obtenida se filtra y el residuo se extrae dos veces con hexano, el filtrado y las dos porciones de hexano se unen, el disolvente se elimina a

vacío y la mezcla obtenida se purifica mediante destilación a vacío. El ligando se obtiene como un líquido viscoso de color amarillo.

4.1.2.- Ligando 2,4,6-triaminopirimidinapropiltriétoxisilano (DAPYPS)

REACTIVOS

Los reactivos utilizados para la síntesis del DAPYPS son:

- 2,6-diamino-4-cloropirimidina al 98% (M=144.57 g/mol) suministrado por Aldrich.
- 3-aminopropiltriétoxisilano al 99% (M=221.37 g/mol, $\rho=0.946\text{g/L}$) suministrado por Aldrich.
- Dimetilformamida (DMF) al 99.8% suministrada por SDS, previamente destilada y almacenada en atmosfera inerte, (Perrin y col.,1980).

MÉTODO

El ligando se sintetiza en atmosfera inerte disolviendo 3 g (20 mmol) de 2,6-diamino-4-cloropirimidina y 4.37 mL (18.5mmol) de 3-aminopropiltriétoxisilano en proporciones 1:1, en dimetilformamida. El esquema de reacción es el siguiente:

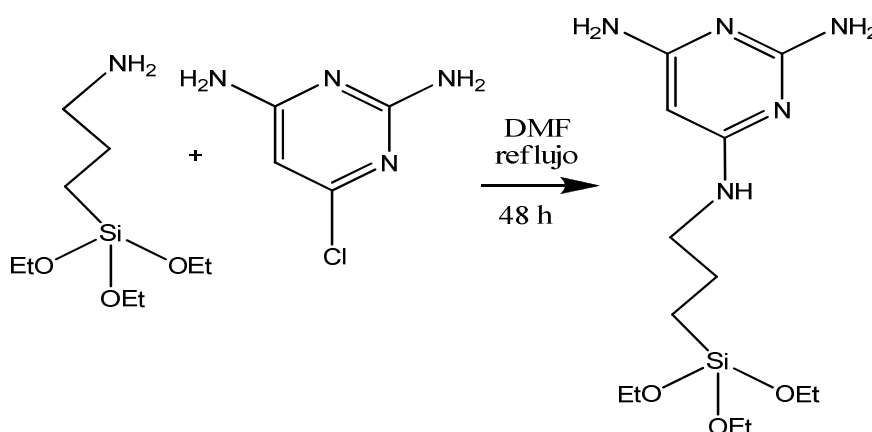


Figura 4.2. Esquema de reacción del ligando DAPYPS.

La mezcla resultante se mantiene en agitación durante 48 horas, en condiciones de reflujo. Finalmente el disolvente se elimina a vacío obteniéndose el ligando como un líquido viscoso de color marrón.

4.2.- PREPARACIÓN DE LA MCM-41

4.2.1.- MCM-41

REACTIVOS

Para la síntesis de la MCM-41, se utilizan los siguientes reactivos:

- Dióxido de silicio (fumed silica) (M=60.08g/mol) suministrado por Scharlab.
- Hidróxido de sodio al 97% (M=40g/mol) suministrado por Aldrich.
- Bromuro de cetiltrimetilamonio purísimo (CTAB) (M=364.46 g/mol) suministrado por Aldrich.

MÉTODO

Para sintetizar la MCM-41, primero se mezclan 3 g (50 mmol) de SiO₂, 0.64 g (15.52 mmol) de NaOH en 25 mL de agua destilada, 3.64 g (9,98 mmol) de CTAB en 50mL de agua destilada y por último se añaden 37 mL de agua destilada. Esta mezcla se mantiene en agitación durante 2 horas. A continuación, el sólido obtenido se filtra a vacío y se lava con abundante agua destilada para eliminar el exceso de surfactante. El material obtenido se calcina en una mufla a 530 °C durante 12 horas.

4.3.-PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS MESOPOROSOS ORGÁNICOS-INORGÁNICOS

4.3.1.- Método de sililación, preparación de MCM-41-MTTZ y MCM-41-DAPY

a) Funcionalización con MTTZPS

REACTIVOS

Para realizar la funcionalización se utilizan los siguientes reactivos:

- Sílice mesoporosa MCM-41.
- 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltriétoxilano (MTTZPS).
- Tolueno suministrado por SDS.

MÉTODO

Antes de realizar la funcionalización, se debe de activar la MCM-41 utilizada, para eliminar el agua fisisorbida. Para ello, a vacío la MCM-41 se calienta en una estufa a 130°C durante 6 horas. Después de la activación de la MCM-41, se procede a la funcionalización, que tiene lugar en atmósfera inerte. Se cogen 4 g de una suspensión de MCM-41 en 50 mL de tolueno, y se adicionan 4 mL del ligando 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltriethoxisilano (MTTZPS), la mezcla se mantiene en agitación durante 48 horas a 140°C. El esquema de reacción es el siguiente:

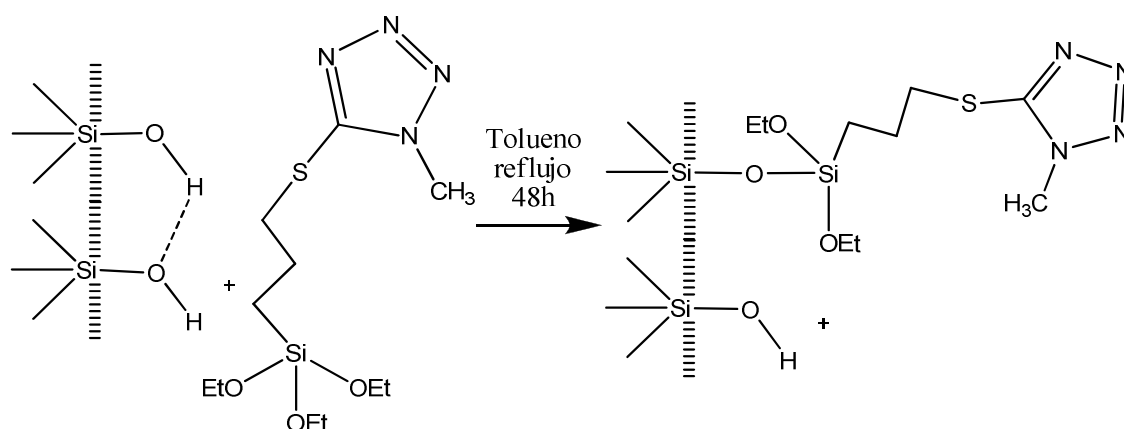


Figura 4.3. Esquema de funcionalización con MTTZPS.

Una vez transcurrido este tiempo, la suspensión resultante se decanta y se filtra el disolvente, el sólido obtenido se lava con dos fracciones de 20 mL de DMF y se seca a vacío.

b) Funcionalización con DAPYPS

REACTIVOS

Los reactivos a utilizar en la funcionalización con DAPYPS son:

- Sílice mesoporosa MCM-41.
- 2,4,6-triaminopirimidinapropiltriethoxisilano (DAPYPS).
- Dimetilformamida (DMF) al 99.8% suministrada por SDS.

MÉTODO

Antes de realizar la funcionalización, se debe de activar la MCM-41 utilizada, para eliminar el agua fisisorbida. Para ello, a vacío la MCM-41 se calienta en una estufa a 130°C durante 6 horas. Después de la activación de la MCM-41, se procede a la funcionalización, que tiene lugar en atmósfera inerte. Se cogen 4 g de una suspensión de MCM-41 en 50 mL de dimetilformatida y se adicionan 3 g del ligando 2,4,6-triaminopirimidinapropiltriatoxisilano (DAPYPS), la mezcla se mantiene en agitación durante 48 horas a 140°C. El esquema de reacción es el siguiente:

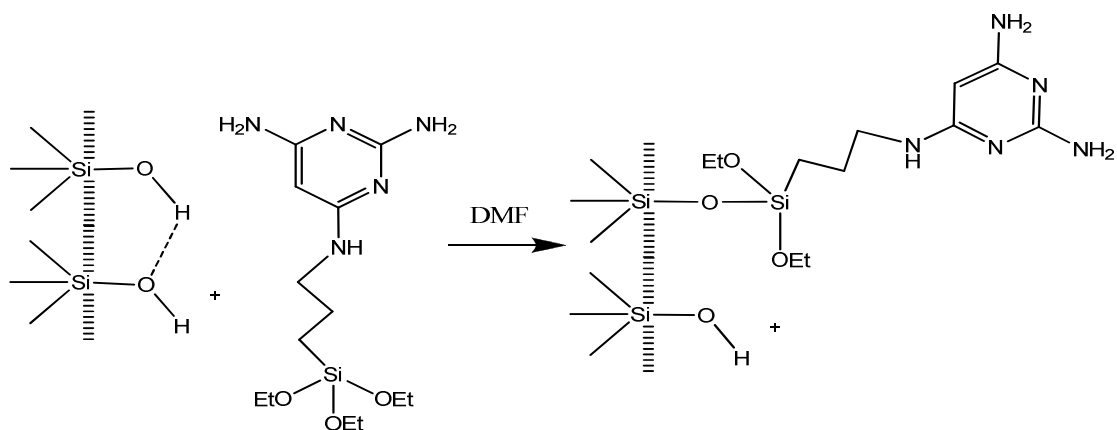


Figura 4.4. Esquema de funcionalización con DAPYPS.

Una vez transcurrido este tiempo, la suspensión resultante se decanta y se filtra el disolvente, el sólido obtenido se lava con dos fracciones de 20 mL de DMF y se seca a vacío.

4.3.2.- Método de Co-condensación

REACTIVOS

Para la síntesis de la MCM-41 mediante este método, se utilizan los siguientes reactivos:

- Bromuro de cetiltrimetilamonio purísimo (CTAB) (M=364.46g/mol) suministrado por Aldrich.
- Amoníaco (NH₃) al 32% (M=17.03g/mol, ρ=0.88g/cm³) suministrado por Scharlab.
- Tetraetoxisilano al 98% (C₈H₂₀O₄Si, M=208.33g/mol, ρ=0.934g/L) suministrado por Aldrich.

- Agua destilada.
- 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltriétoxissilano (MTTZPS).
- 3-((triétoxissilil) propil)pirimidina-2,4,6-triamino (DAPYPS).
- Etanol suministrado por SDS.

MÉTODO

Para sintetizar la MCM-41 funcionalizada en un único paso, se mezclan 1.1 g (3 mmol) de CTAB, 1.2 mL (62 mmol) de amoníaco, 5.5 mL (0.024 mmol) de tetraétoxissilano, 26 mL de agua destilada y 0.24 g de MTTZPS o de DAPYPS, La mezcla se mantiene en agitación durante 24 horas y a continuación se introduce en un autoclave durante 24 horas a 100°C. El sólido obtenido, se filtra y se lava con dos fracciones de 50 mL de etanol, para eliminar el exceso de surfactante. Finalmente, el sólido se somete a un proceso de extracción en continuo con etanol en caliente durante 24 horas utilizando un soxhlet para eliminar el surfactante presente en los poros.

4.4.-INMOVILIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBRE

4.4.1.- Medio orgánico (THF)

a) Inmovilización de los complejos Etilacetoacetato de Cobre (II) y Nitrato de Cobre (II) en el material MCM-41-MTTZ y MCM-41-DAPY

REACTIVOS

Los reactivos utilizados en el estudio de la inmovilización de cobre (II) se muestran a continuación:

- MCM-41-MTTZ.
- MCM-41-DAPY.
- Etilacetoacetato de Cobre (II), al 99%, M=321.82 g/mol) suministrado por Strem Chemicals.
- Nitrato de cobre (II) trihidrato, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (M=241.6g/mol) suministrado por Panreac.
- Tetrahidrofurano (THF) suministrado por SDS.

MÉTODO

A una suspensión de 2 g del soporte MCM-41-MTTZ o MCM-41-DAPY en THF, se adicionan 0.64 g (1.99 mmol) o 0.48 g (1.98 mmol) de etilacetoacetato de cobre (II) o de nitrato de cobre (II) trihidrato, respectivamente. La mezcla se mantiene en agitación durante 48 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, el sólido se filtra, se lava con dos fracciones de THF de 30 mL y se seca a vacío, obteniéndose sólidos de color verde para los materiales MCM-41-MTTZ-CuAc, MCM-41-DAPY-CuAc y de color marrón para los materiales MCM-41-MTTZ-Cu(NO₃)₂ y MCM-41-DAPY-Cu(NO₃)₂.

b) Inmovilización de los complejos Etilacetoacetato de Cobre (II) y Nitrato de Cobre (II) en los materiales MCM-41-Co-MTTZ y MCM-41-Co-DAPY

REACTIVOS

Los reactivos a utilizar para la inmovilización de estos complejos son:

- MCM-41-Co-MTTZ.
- MCM-41-Co-DAPY.
- Etilacetoacetato de cobre (II), al 99%, M=321.82 g/mol) suministrado por Strem Chemicals.
- Nitrato de cobre (II) trihidrato, Cu(NO₃)₂·3H₂O, (M=241.6g/mol) suministrado por Panreac.
- Tetrahidrofurano (THF) suministrado por SDS.

MÉTODO

A una suspensión de 2 g del soporte MCM-41-Co-MTTZ o MCM-41-Co-DAPY en THF, se adicionan 0.48 g (2 mmol) o 0.64 g (2 mmol) de etilacetoacetato de cobre (II) o de nitrato de cobre (II) trihidrato, respectivamente. La mezcla se mantiene en agitación durante 48 horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, el sólido se filtra, se lava con dos fracciones de THF de 30 mL y se seca a vacío, obteniéndose un sólido de color verde para los materiales MCM-41-Co-MTTZ-CuAc, MCM-41-Co-DAPY-CuAc y de color marrón para los materiales MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO₃)₂ y MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO₃)₂.

4.4.2.- Medio acuoso

a) Inmovilización del complejo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en los materiales MCM-41-DAPY, MCM-41-MTTZ, MCM-41-Co-DAPY y MCM-41-Co-MTTZ

REACTIVOS

Para la reacción del catalizador en agua, se utilizan:

- MCM-41-MTTZ, MCM-41-DAPY
- MCM-41-Co-MTTZ, MCM-41-Co-DAPY
- Nitrato de cobre (II) trihidrato, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (M=241.6g/mol) suministrado por Panreac.
- Agua destilada.

MÉTODO

A una suspensión de 1 g del soporte (MCM-41-MTTZ, MCM-41-DAPY, MCM-41-Co-MTTZ, MCM-41-Co-DAPY) se le añaden 0.24 g (1 mmol) de nitrato de cobre (II) trihidrato. La reacción mantiene en agitación durante 48 horas. Los sólidos obtenidos se designarán como MCM-41-MTTZ- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -A, MCM-41-DAPY- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -A, MCM-41-Co-MTTZ- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -A y MCM-41-Co-DAPY- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -A

4.5.- CATÁLISIS OXIDATIVA DEL ALCOHOL BENCÍLICO

4.5.1.- Oxidación del Alcohol Bencílico con Peróxido de Hidrógeno

REACTIVOS

Los reactivos que se utilizan en la oxidación del alcohol bencílico con peróxido de hidrógeno son:

- MCM-41-MTTZ-CuAc, MCM-41-MTTZ- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, MCM-41-Co-DAPY-CuAc, MCM-41-Co-DAPY- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, MCM-41-MTTZ- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -A, MCM-41-DAPY- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -A, MCM-41-Co-MTTZ- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -A y MCM-41-Co-DAPY- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -A.
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) purísimo, (M=34.01 g/mol, $\rho=1.11 \text{ g/m}^3$) suministrado por Scharlab.

- Alcohol bencílico al 99%, ($M=108.14$ g/mol, $\rho =1.045$ g/cm³), suministrado por Aldrich.
- Heptano suministrado por SDS.

MÉTODO

Se mezclan 2.7 mL (25.83 mmol) de alcohol bencílico, 3.27 mL (32 mmol) de H₂O₂, 1 mL de heptano como estándar interno y 0.1 g de catalizador en el reactor. La mezcla se mantiene en agitación durante 30 minutos a 94°C.

4.5.2- Oxidación del Alcohol Bencílico con TBHP

REACTIVOS

Los reactivos utilizados en la oxidación del alcohol bencílico se muestran a continuación:

- MCM-41-DAPY-CuAc, MCM-41-DAPY-Cu(NO₃)₂, MCM-41-Co-MTTZ-CuAc, MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO₃)₂, MCM-41-MTTZ-Cu(NO₃)₂-A, MCM-41-DAPY-Cu(NO₃)₂-A, MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO₃)₂-A y MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO₃)₂-A
- Alcohol bencílico al 99%, ($M=108.14$ g/mol, $\rho =1.045$ g/cm³), suministrado por Aldrich.
- TBHP 5-6 M en decano ($M=90.12$ g/mol, $\rho=0.908$ g/cm³) suministrado por Aldrich.
- Heptano suministrado por SDS.

MÉTODO

Se mezclan 2.7 mL (25.83 mmol) de alcohol bencílico, 5.67 mL de TBHP, 1 mL de heptano y 0.1 g de catalizador en el reactor. La mezcla se mantiene en agitación durante 4 horas a 94°C.

4.6.- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En la caracterización de la MCM-41 ya funcionalizada con los ligandos DAPYPS y MTTZPS, se utilizan las técnicas de Análisis elemental, Análisis térmico, Análisis BET mediante fisisorción de gases, Espectroscopía de Infrarrojo y Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si y de ^{13}C , Espectroscopia por emisión atómica de plasma inducido (ICP) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

4.6.1.- Espectroscopía de Infrarrojo

Esta técnica es una herramienta para la determinación cuantitativa y cualitativa de todo tipo de especies moleculares. Se utiliza para identificar y analizar las diferentes estructuras cristalinas y el ordenamiento de los catalizadores sintetizados.

Para obtener el espectro de la sílice MCM-41, se debe de preparar la muestra en un mortero, en una relación de 1:5 con KBr (utilizado porque esta sal no absorbe la radiación Infrarroja en el intervalo de onda utilizado) y prensar hasta obtener un disco translucido, introducido después en el Espectrómetro de Infrarrojos termo Nicolet 380 FT-IR. Para el caso del ligando, se introducen unas gotas en el módulo utilizado para la medición de líquidos.

4.6.2.- Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

El RMN en estado líquido y sólido ha sido usado para seguir los cambios ocurridos en la síntesis de las reacciones y para caracterizar los materiales sólidos preparados. El RMN de ^1H fue obtenido en fase sólida, mientras que el RMN de ^{29}Si y de ^{13}C fue empleado para las muestras en estado sólido. Los espectros de RMN de sólidos presentan señales muy anchas que son difíciles de interpretar. Las interacciones que causan el ensanchamiento pueden ser minimizadas mediante el uso del “magic angle spinning” MAS. El soporte de la muestra (llamado rotor) con el material sólido se pone a rotar a un ángulo de 54.74° en contra del campo magnético. Cuanto más rápido se produce la rotación, más se reduce el ensanchamiento de los picos del RMN. La posibilidad de mejorar la calidad del RMN mediante MAS se logra cuando la velocidad del spinning equivale al ancho de la interacción (en Hz). Las posiciones químicas de los picos obtenidas en los espectros de ^{13}C y de ^{29}Si en estado sólido, son usados para la caracterización de los materiales. Para el RMN ^{13}C , los desplazamientos químicos del

estado líquido se pueden emplear para la identificación de los picos. En el RMN de ^{29}Si , los sitios Q_n ($\text{Q}_n = \text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$, $n=2-4$) y T_m ($\text{T}_m = \text{RSi}(\text{OSi})_m(\text{OR})_{3-m}$, $m=1-3$) se asignan según la Figura 4.5.

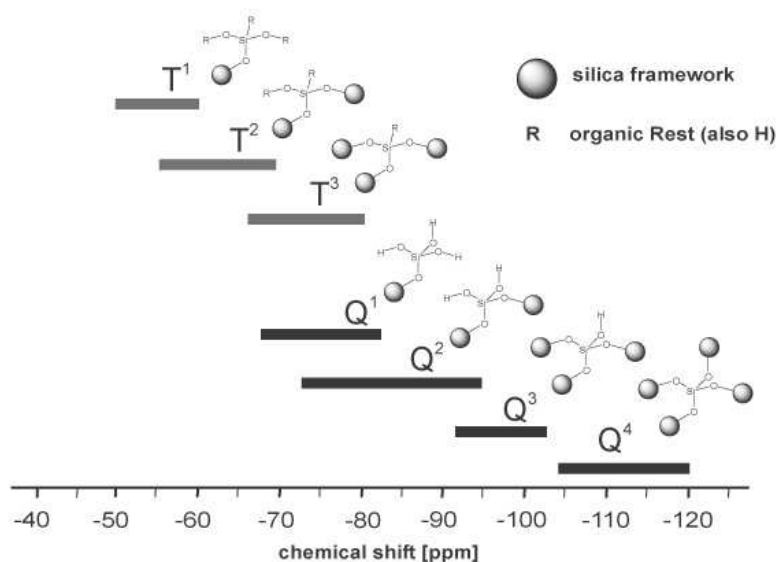


Figura 4.5. Sitios Q_n en el RMN de ^{29}Si .

Para la caracterización de los ligandos DAPYPS y MTTZPS, se realizan espectros de RMN de ^{13}C y ^1H en estado líquido, mediante un Espectrómetro Varian-Mercury Plus (400Mhz), empleando como disolvente y referencia cloroformo deuterado. Ambas caracterizaciones se realizan en el Centro de Apoyo Tecnológico de la URJC. Los espectros de RMN en estado sólido han sido obtenidos usando un Espectrómetro Varian-Mercury Plus (400Mhz).operando a 9.4 T. El campo magnético correspondiente ha sido de 100.61 MHz para ^{13}C y 79.49 MHz para el ^{29}Si .

4.6.3.- Análisis Elemental

El análisis elemental permite determinar el porcentaje en peso de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre que contiene un material. Esta técnica permite por un lado conocer el grado de funcionalización de los sólidos inorgánicos. Las muestras se enviaron al Centro de Espectrometría de Masas, Análisis Elemental y Técnicas Complementarias de la Universidad de Alcalá de Henares, que utiliza un analizador elemental LECO CHNS-932.

4.6.4.- Difracción de Rayos X

Es una técnica muy versátil para determinar el ordenamiento, cristalinidad de los catalizadores sintetizados, y el ordenamiento mesoscópico. Se realizan dos tipos de ensayos:

- DRX a bajo ángulo: Se emplea para determinar el ordenamiento cristalino.
- DRX a alto ángulo: Se emplea para la determinación de estructuras con ordenamiento mesoporoso.

Para ello se utiliza un difractómetro de polvo PHILIPS, modelo PW3040/00 X'PERT MPD/MRD a 45KV y 40mA, con cátodo de Cu y una longitud de onda monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).

4.6.5.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica proporciona información como textura, forma y tamaño de una muestra. Se basa en crear una imagen ampliada de la superficie del material mediante el barrido de un haz de electrones que pueden dispersarse de la muestra o producir que aparezcan electrones secundarios. Un dispositivo electrónico cuenta los electrones secundarios y perdidos.

Se realiza en el Centro de Apoyo Tecnológico de la URJC utilizando un microscopio electrónico de barrido XL 30 ESEM.FEI Philips.

4.6.6.- Fisorción de Gases

La técnica de adsorción-desorción de N_2 a 77K es una técnica de caracterización que permite obtener información sobre las propiedades texturales de los catalizadores: volumen de poro, superficie específica y distribución de tamaño de poro.

Para la determinación de la distribución del tamaño de mesoporos se emplea el modelo Barret-Joyner-Hellenda (BJH). Para la determinación de la superficie específica, se utiliza el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET). Por último, se obtiene el volumen de los poros mediante el método t-plot, utilizando la ecuación de Jura-Harkins.

El equipo utilizado es un equipo de adsorción volumétrico TRISTAR 3000.

4.6.7.- Análisis Térmico

El objetivo de la termogravimetría o análisis térmico es el obtener una medida de la variación de la masa de la muestra que tiene lugar al someter la muestra a una calcinación controlada en atmósfera inerte. Permite determinar la cantidad de compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie y en el interior de los poros del catalizador puesto que la parte inorgánica de la muestra queda en la muestra al final de la TG, así como la estabilidad térmica ya que se puede observar la temperatura a la que comienza a descomponerse la muestra.

La TG se realiza en un analizador termogravimétrico Setsys 18 A (Setaram), trabajando en atmósfera de aire sintético con una rampa de temperatura de 10°C/minuto desde temperatura ambiente hasta 800°C, empleando un crisol de platino de 100 µL.

4.6.8.- Espectroscopía por emisión atómica de plasma inducido (ICP-AES)

La espectroscopía por emisión de plasma inducido permite determinar el contenido de cobre que contienen los materiales sintetizados. El fundamento de esta técnica analítica consiste en un plasma de argón a 1000K que excita los átomos que tiene el material, y luego al volver los átomos a su estado fundamental emiten una señal con una intensidad proporcional a la concentración que tiene el analito y una longitud característica. Antes de realizarse este análisis, se debe de realizar una digestión ácida a alta temperatura.

El equipo utilizado es un espectrómetro VARIAN VISTA AX Simultaneous ICP-AES.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado, se discutirá en detalle la caracterización de los materiales sintetizados en un único paso mediante co-condensación y la caracterización de los materiales sintetizados mediante sililación de la MCM-41 que ha sido previamente publicada (Ballesteros y col., 2009; Pérez-Quintanilla y col., 2007).

5.1.- CARACTERIZACIÓN DE MCM-41-CO-MTTZ Y MCM-41-CO-DAPY

En la tabla 5.1. se recogen los datos obtenidos a partir del análisis elemental de N, C y S.

Tabla 5.1. Resultados del análisis elemental y grado de funcionalización.

Catalizador	N %	C %	S %	L _o MTTZ (mmol/g)	L _o DAPY (mmol/g)	d (moléculas/nm ²)	l (nm)
MCM-41-Co-MTTZ	2.80	14.39	1.07	0.3	-	0.30	1.82
MCM-41-Co-DAPY	1.30	17.02	-	-	0.2	0.27	1.92

Estos porcentajes nos permiten calcular el grado de funcionalización de los materiales sintetizados mediante el método de la co-condensación y funcionalizados con los ligandos MTTZPS y DAPYPS. Puesto que el ligando 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltrióxido (MTTZPS) presenta un único átomo de azufre en su estructura L_o (grado de funcionalización) se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$L_o \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{\% S \cdot 10}{M}$$

Siendo: % S = Porcentaje de azufre en la muestra y M = masa atómica del azufre.

A partir de L_o y S_{BET}, y de la superficie específica de la MCM-41 obtenida a partir de los ensayos de fisisorción, se puede calcular la densidad molecular (d) y la distancia entre moléculas (l), mediante las siguientes ecuaciones:

$$d = N_A \cdot \frac{L_o}{S_{BET}} \quad l = \left(\frac{1}{d} \right)^{1/2}$$

Para la MCM-41-Co-DAPY, se calcula el grado de funcionalización a partir del dato de porcentaje de nitrógeno, como milimoles de nitrógeno por gramo de material, sabiendo que por cada molécula de ligando hay 5 átomos de nitrógeno. Se utiliza la siguiente ecuación:

$$L_o \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{\% N \cdot 2}{M}$$

Siendo: % N = Porcentaje de nitrógeno en la muestra, M = masa atómica del nitrógeno.

Los valores de d y l se calculan de un modo similar al anteriormente expuesto.

En la tabla 5.1, se recoge también el grado de funcionalización conseguido con ambos ligandos en un proceso de síntesis directa o co-condensación. Los valores calculados indican un mayor grado de funcionalización con el ligando MTTZPS que con el ligando DAPYPS. Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos en nuestro laboratorio para el proceso de funcionalización mediante sililación de la MCM-41 (Ballesteros y col., 2009, $L_o\text{DAPY}=0.3$ mmol/g; Pérez-Quintanilla y col., 2007, $L_o\text{MTTZ}=1.46$ mmol/g). Los valores de densidad molecular y distancia intermolecular obtenidas, muestran como era de esperar, una mayor densidad molecular y una menor distancia para MCM-41-Co-MTTZ.

La mesoestructura de los materiales híbridos se confirma mediante la difracción de Rayos X, y la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno.

El difractograma del catalizador mediante el método de co-condensación y funcionalizado con el ligando MTTZPS se muestra a continuación:

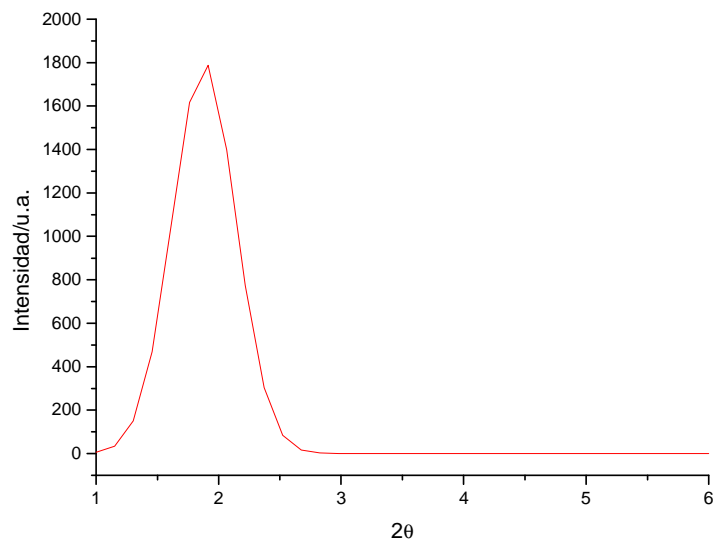


Figura 5.1. DRX MCM-41-Co-MTTZ.

Los picos correspondientes a los índices de Miller (110) y (200) propios del difractograma de la MCM-41, no aparecen después de la funcionalización, ya que al introducir el ligando, éste bloquea los centros de dispersión que corresponden a los dichos picos. Únicamente aparece un pico a 2θ igual a 1.9 que corresponde al índice de Miller (100). Tras la síntesis del material híbrido se mantiene el ordenamiento mesoporoso, debido a que el valor de 2θ está comprendido entre 0-5.

El difractograma del catalizador preparado mediante el método de co-condensación y funcionalizado con el ligando DAPYPS es el siguiente:

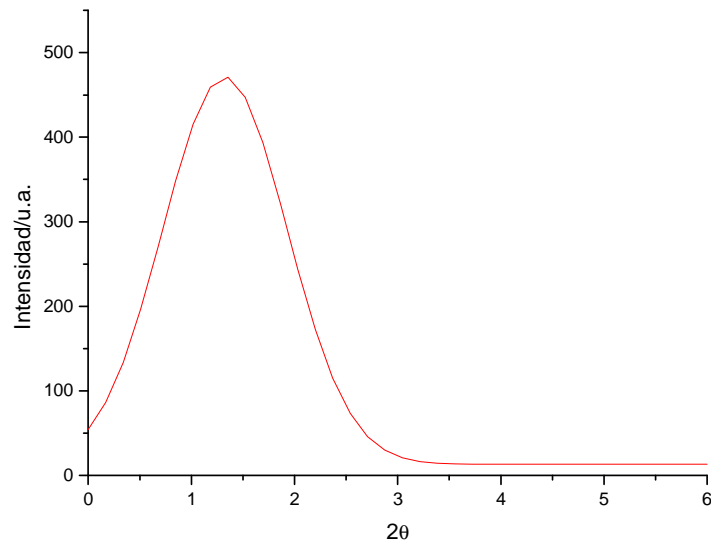


Figura 5.2. DRX Co-DAPY.

Igual que con el catalizador MCM-41-Co-MTTZ, los picos correspondientes a los índices de Miller (110) y (200) que aparecen en el difractograma de la MCM-41, no aparecen después de la funcionalización debido a que al introducir el ligando, éste bloquea los centros de dispersión que corresponden a los picos. Tras la funcionalización se mantiene el ordenamiento mesoporoso, puesto que el valor de 2θ que es 1.35, está comprendido entre el rango 0-5.

Una vez funcionalizada la sílice, mediante la técnica de fisisorción de gases se puede determinar si mantiene la mesoporosidad, y además permite cuantificar la superficie, el tamaño de poro y espaciado interplanar d_{100} .

Además, junto con el Rayos X, se pueden obtener datos correspondientes al espesor de la pared del material demostrándose la incorporación del ligando orgánico.

En las siguientes gráficas se muestran las isothermas de adsorción del material sintetizado mediante el método de co-condensación funcionalizado tanto con el ligando MTTZPS como con el DAPYPS:

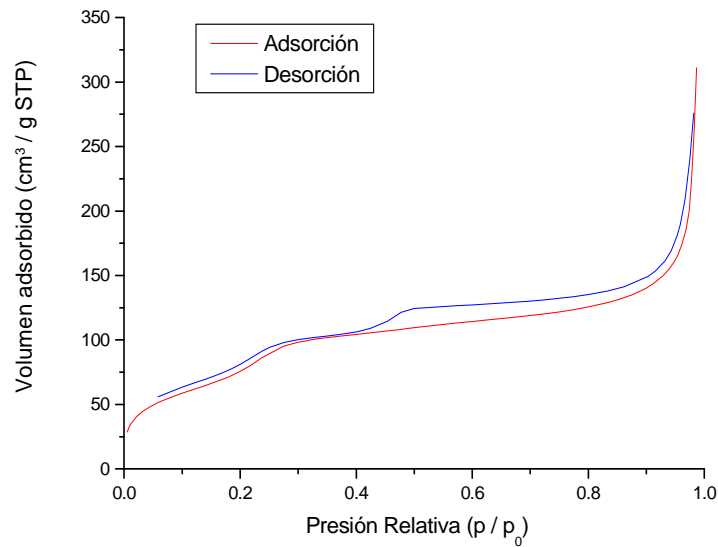


Figura 5.3. MCM-41-Co-MTTZ.

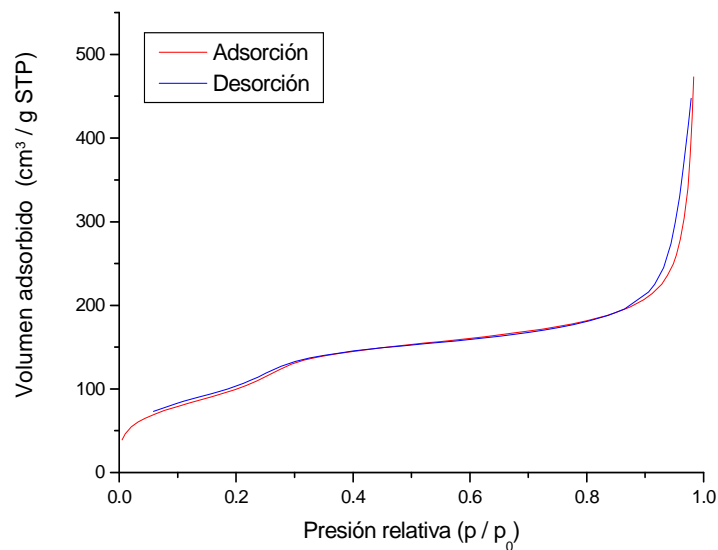


Figura 5.4. MCM-41-Co-DAPY.

Se puede observar como a bajas presiones relativas (hasta 0.4), se adsorbe el nitrógeno hasta que se complete la monocapa. A continuación, se produce la adsorción del nitrógeno en forma de multicapas produciéndose el llenado de los poros. Por último, tiene lugar la condensación capilar del nitrógeno. Se puede comprobar que aparece un ciclo de histéresis debido a que el camino de la desorción es diferente al de la adsorción.

Estas isotermas son típicas de materiales mesoporosos, correspondiendo a una isoterma Tipo IV según la clasificación de la I.U.P.A.C.

Las isotermas del material MCM-41-Co-DAPY y del MCM-41-Co-MTTZ difieren de la de la MCM-41, en que en las primeras el ciclo de histéresis se hace más pequeño, ya que al producirse la funcionalización, el volumen adsorbido de nitrógeno es menor al ocupar el ligando parte de los poros.

A partir de la Ley de Bragg y de los resultados de los Rayos X correspondientes al índice de Miller (100), se puede hallar el valor del espaciado interplanar d_{100} :

$$2 \cdot d_{100} \cdot \text{sen}(\theta) = n \cdot \lambda$$

Para obtener el valor del espesor de la pared, se utilizan las siguientes expresiones:

$$a_o = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$$

$$\text{Espesor pared} = a_o - d_{\text{poro}}$$

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.2. Resultados del análisis BET

Material	S_{bet} (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g)	Diámetro Poro (Å)	d_{100} (Å)	a_o (Å)	Espesor pared (Å)
MCM-41-Co-DAPY	597.47	0.74	71.13	65.24	75.34	4.21
MCM-41-Co-MTTZ	452.87	0.49	43.94	46.16	53.31	9.36

El área superficial obtenida, es menor que el correspondiente a la sílice mesoporosa (alrededor de 1000m²/g) tal como se esperaba, porque al introducir el ligando en la MCM-41, éste ocupa parte de los poros disminuyendo su área y aumentando el espesor de la pared. El diámetro de poro también es mayor que en el caso de la sílice mesoporosa funcionalizada, ya que la incorporación de los ligandos se hace in situ.

Comparando los dos materiales, se observa como se obtiene mayor área con el material MCM-41-Co-DAPY que con el MCM-41-Co-MTTZ, y por tanto menor espesor de pared. Esto puede deberse a que se ha introducido mayor cantidad del ligando MTTZ en el material siliceo mesoporoso, como se ha visto mediante el análisis elemental.

Ambos materiales han sido caracterizados mediante RMN de sólidos de ^{13}C y ^{28}Si . En la figura 5.5 se muestra el espectro de ^{13}C de MCM-41-Co-MTTZ en el que aparece junto a él un esquema de la molécula y una asignación de los picos correspondientes.

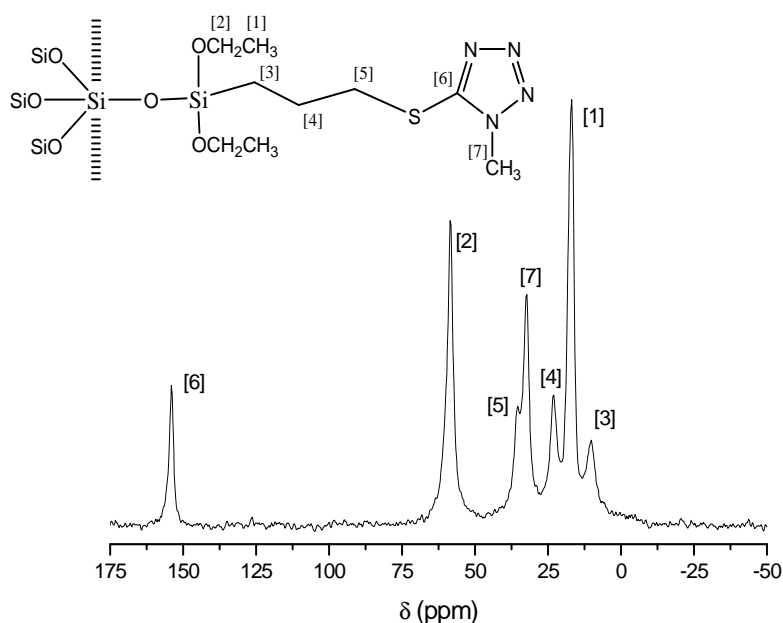


Figura 5.5. Espectro de RMN ^{13}C de la Sílice mesoporosa funcionalizada MCM-41-Co-MTTZ.

La presencia de dos señales a 18 y 58 ppm, asignadas a los grupos metilo y metileno de los grupos etóxido del ligando, muestran la sililación parcial de la superficie de la sílice. Los grupos [3], [4] y [5] asignados a la cadena hidrocarbonada del ligando resuenan a 9, 23 y 35 ppm, respectivamente. La señal del carbono del anillo tetrazol [6] aparece desapantallada a 155 ppm, y por último el grupo metilo [7] enlazado al anillo aromático aparece a 32 ppm.

El espectro de ^{13}C de la MCM-41-Co-DAPY (ver figura 5.6) presenta la siguiente asignación. Los grupos [3], [4] y [5] asignados a la cadena hidrocarbonada del ligando resuenan a 9, 23 y 38 ppm, respectivamente. Los carbonos del anillo pirimínico aparecen a 155 y 162 ppm

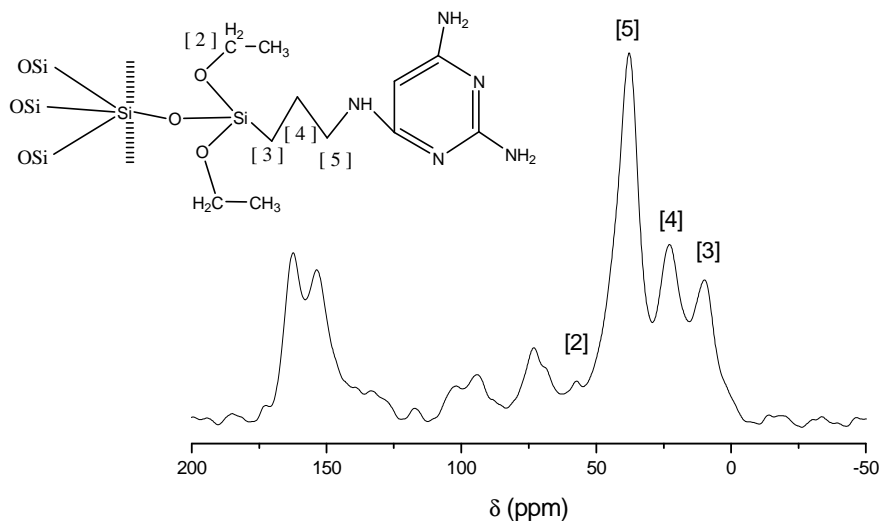


Figura 5.6. Espectro de RMN ^{13}C de la Sílice porosa funcionalizada con DAPYPS.

En la RMN de sólidos de ^{29}Si del material MCM-41-Co-MTTZ se ven los picos T^2 y T^3 que muestran los sitios donde están unidos los silicios del ligando a la MCM-41. T^3 corresponde a la unión del ligando a los silicios $[(\text{OSi})_3\text{SiOH}]$ para dar $[(\text{OSi})_3\text{SiR}]$ que aparecen alrededor de -69 ppm. Los sitios T^2 corresponde a los silicios $[(\text{OSi})_2\text{Si}(\text{OH})\text{R}]$ que se encuentran entorno a -65 ppm.

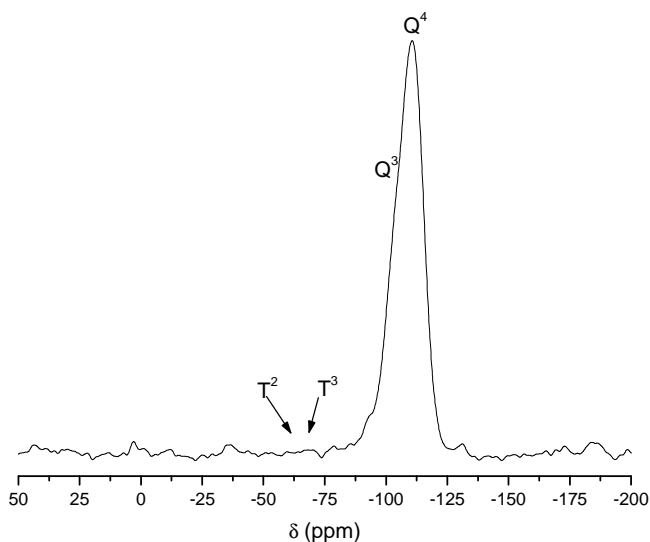


Figura 5.7. Espectro de RMN²⁹Si de la MCM-41-Co-MTTZ

En la RMN de sólidos de ²⁹Si de la MCM-41 Co-DAPY, también aparecen T² y T³ que muestran donde están unidos los silicios del ligando a la MCM-41. Los sitios T³ correspondientes a la unión del ligando a los silicios [(OSi)₃SiOH] para dar [(OSi)₃SiR] aparecen alrededor de -69 ppm. Los sitios T² corresponde a los silicios [(OSi)₂Si(OH)R] entorno a -65 ppm.

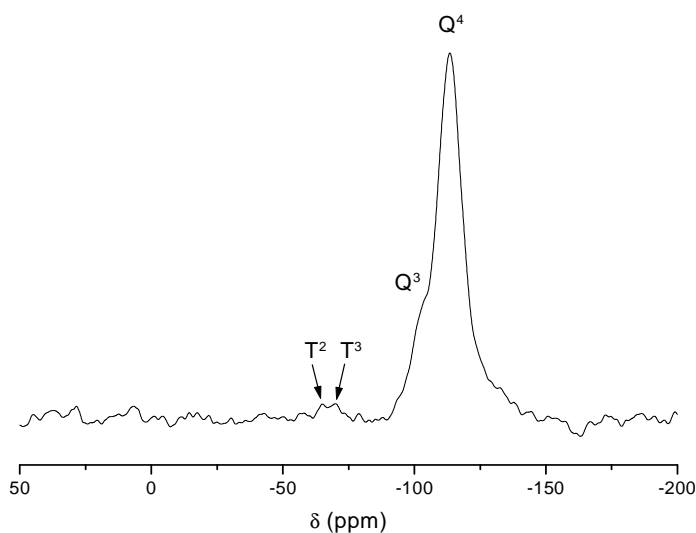


Figura 5.8. Espectro de RMN²⁹Si de la MCM-41-Co-DAPY

5.2.- CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES OBTENIDOS POR IMMOVILIZACIÓN DE $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Y ETILACETOACETATO DE COBRE (II) SOBRE MCM-41-CO-MTTZ Y MCM-41-CO-DAPY

Las figuras 5.9 y 5.10 muestran muestran los termogramas correspondientes a los sólidos MCM-41-Co-MTTZ- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y MCM-41-Co-MTTZ-CuAc.

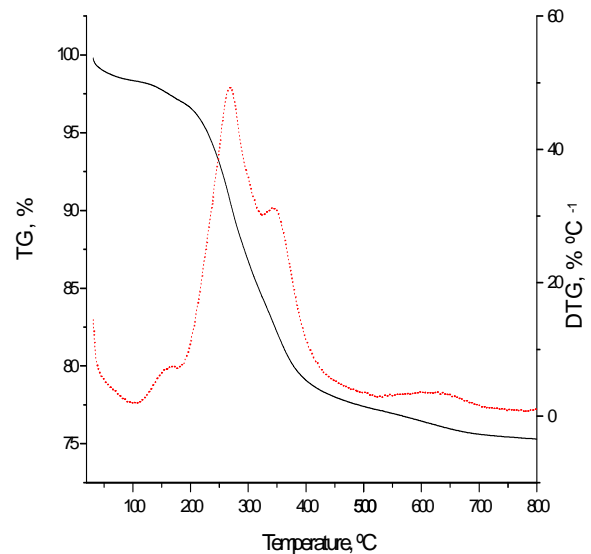
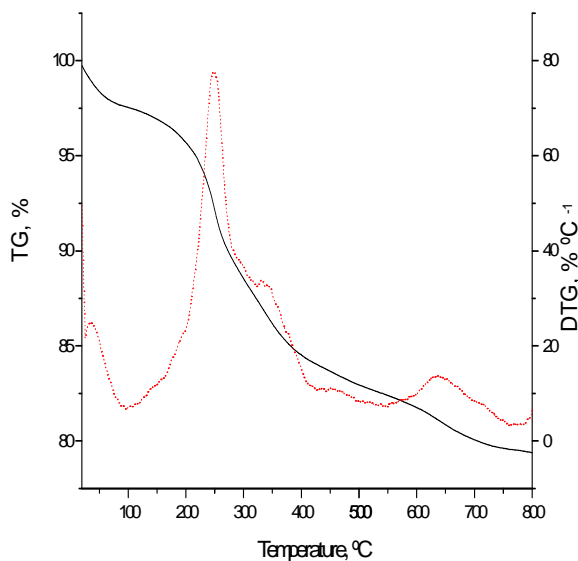


Figura 5.9. TG MCM-41-Co-MTTZ- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Figura 5.10. TG MCM-41-Co-MTTZ-CuAc.

Tanto para la MCM-41-Co-MTTZ- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como para la MCM-41-Co-MTTZ-CuAc, se cumple la misma tendencia en la pérdida de masa. Hasta los 100°C, se produce una reducción de masa de un 2.5% y un 2%, ya que se produce una pérdida de las moléculas de agua fisisorbidas sobre la superficie de la sílice funcionalizada, siendo el proceso endotérmico. De los 100°C hasta los 650°C, se observa una pérdida de masa de aproximadamente un 20.5%, para el MCM-41-Co-MTTZ- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y de un 20% para el MCM-41-Co-MTTZ-CuAc debida a la pérdida del ligando.

Para los catalizadores MCM-41-Co-DAPY- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y Co-DAPY-CuAc, se obtienen los siguientes termogramas:

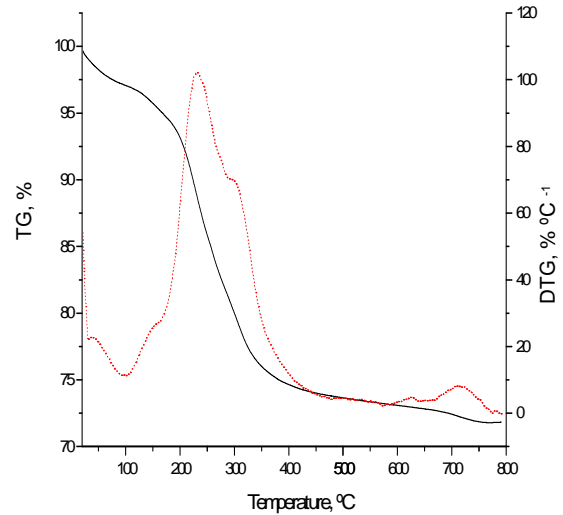
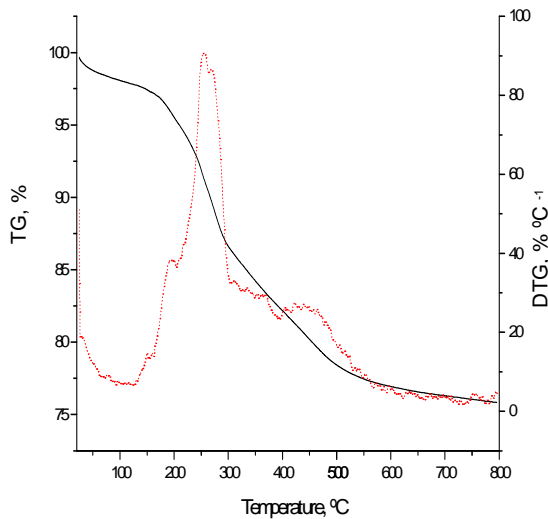


Figura 5.11. TG MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO₃)₂.

Figura 5.12. TG MCM-41-Co-DAPY-CuAc.

Igual que en caso de los catalizadores MCM-41-Co-MTTZ-CuAc y MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO₃)₂, para el catalizador MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO₃)₂ y para el Co-DAPY-CuAc, se cumple la misma tendencia en la pérdida de masa. Hasta los 100°C, se produce una reducción de masa de un 2.5%, asignada a una pérdida de las moléculas de agua fisisorbidas sobre la superficie de la sílice. De los 100°C hasta los 700°C, se observa una pérdida de masa de aproximadamente de un 24% para el Co-DAPY-Cu(NO₃)₂ y de un 27% para el Co-DAPY-CuAc, debida a la combustión del ligando. Sigue la tendencia esperada ya que el etilacetato de cobre (II) tiene mayor peso molecular, por lo que pierde mayor contenido en masa.

En la espectroscopía de plasma acoplado por inducción se ha determinado la cantidad de cobre que presenta cada catalizador y los milimoles de cobre por gramo:

Tabla 5.3. Porcentaje de Cobre.

Catalizador	% Cu	mmol Cu/g ^a	mmol Cu/g ^b
MCM-41-DAPY-CuAc	3.0	0.5	0.2
MCM-41-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	2.8	0.4	0.3
MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂	4.6	0.7	0.6
MCM-41-Co-MTTZ-CuAc	1.9	0.3	0.3
MCM-41-MTTZ-CuAc	11.1	1.7	1.2
MCM-41-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂	11.7	1.8	1.5
MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	5.9	0.9	0.8
MCM-41-Co-DAPY-CuAc	3.1	0.5	0.3

^a porcentaje de cobre obtenido mediante ICP

^b porcentaje de cobre obtenido mediante SEM-EDX

Los porcentajes en cobre obtenidos por medio de SEM-EDX son menos precisos que los presentados por la técnica ICP ya que en la técnica de caracterización SEM, se ha medido el cobre en una parte de la muestra, mientras que los valores obtenidos mediante la técnica ICP sí son muy precisos ya que se mide el cobre en toda la muestra.

Se puede observar que los materiales MCM-41-DAPY-CuAc y MCM-41-Co-DAPY-CuAc sintetizados de diferente forma, presentan similar cantidad de cobre.

En cuanto a los materiales MCM-41-DAPY-Cu(NO₃)₂ y MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO₃)₂, se obtiene que el complejo MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO₃)₂ adsorbe mayor cantidad de cobre.

El catalizador MCM-41-DAPY-CuAc presenta algo más de cobre que el MCM-41-DAPY-Cu(NO₃)₂. Por último, el catalizador MCM-41-Co-DAPY-CuAc tiene menor contenido en cobre que el MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO₃)₂.

En conclusión, se puede decir que el catalizador que contiene el ligando DAPYPS adsorbe mayor cantidad de cobre cuando es sintetizado por el método de la co-condensación.

Comparando los materiales MCM-41-MTTZ-CuAc y MCM-41-Co-MTTZ-CuAc, se puede ver que el material MCM-41-MTTZ-CuAc retiene mayor cantidad de cobre.

Además, los materiales MCM-41-MTTZ-Cu(NO₃)₂ y MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO₃)₂ absorben diferente cantidad de cobre, siendo mayor en la MCM-41-MTTZ-Cu(NO₃)₂. Esto puede deberse a que se pega mejor el nitrógeno en la estructura.

El catalizador MCM-41-MTTZ-CuAc tiene un contenido en cobre algo menor que el MCM-41-MTTZ-Cu(NO₃)₂, y el MCM-41-Co-MTTZ-CuAc presenta menor contenido en cobre que el MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO₃)₂.

En resumen, se observa que el catalizador que contiene como ligando el MTTZPS, retiene mayor cantidad de cobre cuando el método de síntesis es el de la funcionalización.

Mediante el detector EDX se ha comprobado como el cobre se encuentra bien disperso en el material, obteniéndose valores semejantes a los valores obtenidos mediante por ejemplo con el ICP.

En las figuras 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16, se pueden apreciar como presentan distinta superficie los materiales sintetizados mediante el método de la co-condensación y el de la funcionalización.

Se puede observar, como en las figuras correspondientes al material sintetizado mediante el método de la co-condensación, aparecen partículas de mayor tamaño debido a que la incorporación del ligando in situ en la síntesis del material afecta a la estructura final.

Además, también se ha observado como el tamaño y la forma de las partículas que conforman el material obtenido es diferente según el ligando que contenga el material.

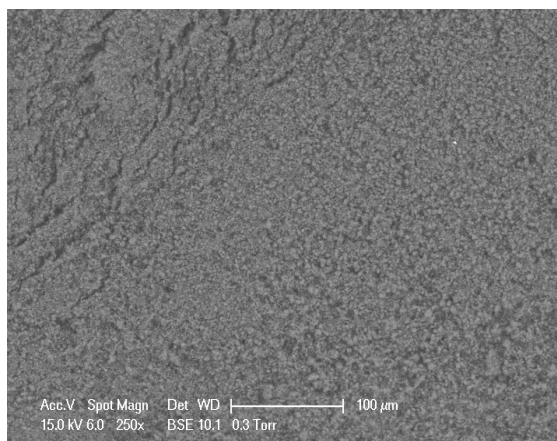


Figura 5.13. MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO₃)₂

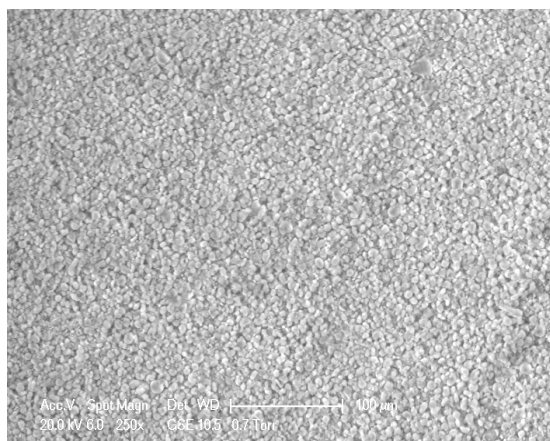


Figura 5.14. MCM-41-MTTZ-Cu(NO₃)₂

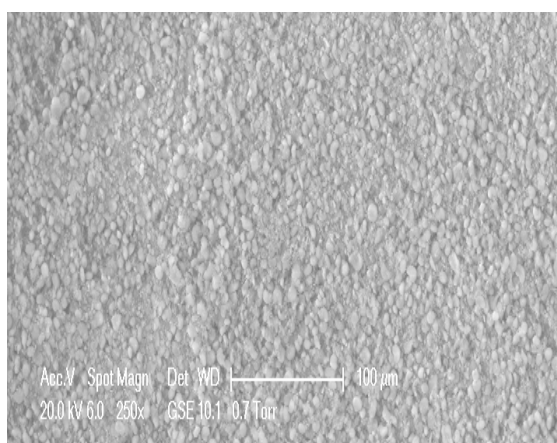


Figura 5.15. MCM-41-MTTZ-CuAc

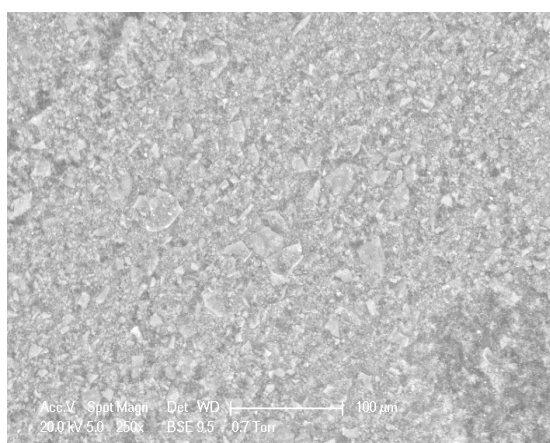
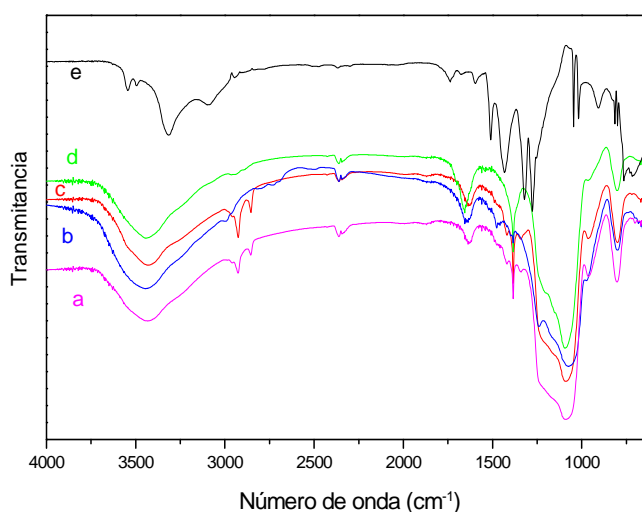


Figura 5.16. MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO₃)₂

A continuación, se muestran los espectros correspondientes a los catalizadores que contienen Nitrato de Cobre (II):



**Figura 5.17. Espectro de IR Nitrato de Cobre (II). a) MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO₃)₂,
 b) MCM-41-MTTZ-Cu(NO₃)₂, c) MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO₃)₂,
 d) MCM-41-DAPY-Cu(NO₃)₂, e) Cu(NO₃)₂**

En el espectro de infrarrojo, se pueden apreciar diferentes bandas. En torno a los 3400 cm⁻¹, la banda corresponde a la vibración de tensión de los enlaces O-H. La siguiente banda que se observa, es a valores de número de onda entre 2970 y 2850 cm⁻¹ que se debe a la vibración de tensión de los enlaces C-H de las cadenas lineales del ligando. Alrededor de 1475-1700 cm⁻¹, se encuentra una banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace C=N. Además, se puede apreciar entre 1300-1000 cm⁻¹ una banda perteneciente a la vibración de tensión del enlace C-O. Estos valores de bandas coinciden con las descritas por los autores Pretsch y col. (1995), Pérez-Quintanilla y col. (2007), y Ballesteros y col. (2009).

Por último, aproximadamente a 700 cm⁻¹ se observa la banda que corresponde a la vibración de deformación del enlace C-O.

Los espectros de los catalizadores que contienen Etilacetoacetato de Cobre (II), son los siguientes:

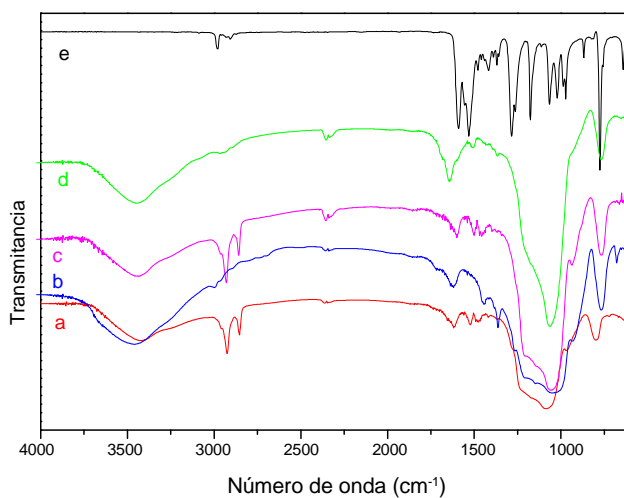


Figura 5.18. Espectro de IR Etilacetoacetato de Cobre (II). a) MCM-41-Co-DAPY-CuAc, b)MCM-41-MTTZ-CuAc, c) MCM-41-Co-MTTZ-CuAc, d) MCM-41-DAPY-CuAc, e)CuAc

Como en el espectro anterior de los catalizadores que contienen Nitrato de Cobre (II), se pueden apreciar las mismas bandas, correspondientes a los enlaces O-H, C-H, C=N y C-O.

5.3.- CATÁLISIS

La catálisis oxidativa del alcohol bencílico aparece reflejada en la figura 5.19. El producto deseado es el benzaldehído, pero como subproductos de la reacción, en el caso de que se halle un exceso de oxidante en el medio de reacción, puede aparecer ácido benzoico como resultado de la oxidación del benzaldehído, y bencilbenzoato como producto de la reacción de este último con el alcohol bencílico.

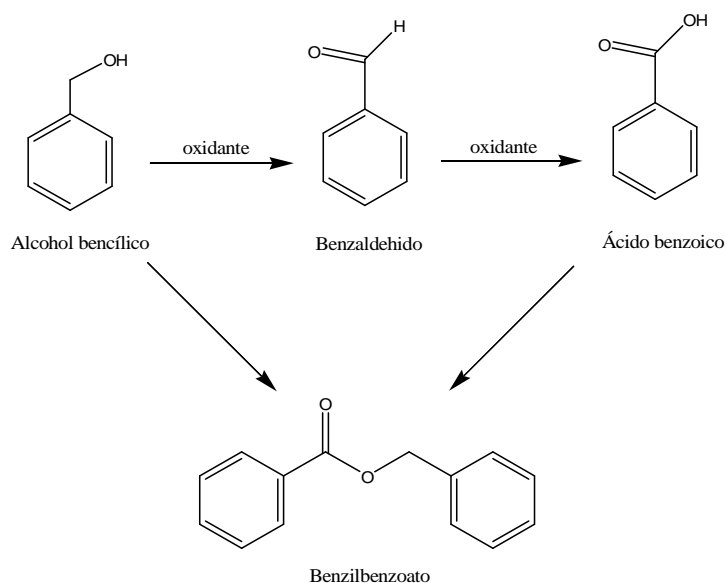


Figura 5.19. Catálisis oxidativa del Alcohol bencílico.

5.3.1.- Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con los catalizadores sintetizados en medio orgánico

a) Oxidación catalítica de Alcohol Bencílico con TBHP

En la tabla 5.4 se recogen los resultados obtenidos en la oxidación de alcohol bencílico con TBHP como agente oxidante, en presencia de los diferentes materiales sintetizados en este proyecto como potenciales catalizadores.

Los valores de conversión descritos en la tabla se corresponden con los moles convertidos de alcohol bencílico con respecto a los iniciales. El valor de selectividad se corresponde con los moles de benzaldehído obtenidos por cada mol de alcohol bencílico convertido. El turnover number equivaldría a los moles de alcohol bencílico convertidos en benzaldehído por mol de centro activo metálico.

Tabla 5.4. Conversión, Selectividad y TON en TBHP.

^a Conversión de alcohol bencílico. ^b Selectividad hacia benzaldehído

Catalizador	Conversión ^a %	Selectividad ^b %	TON	mmol Cu/g
MCM-41-DAPY-CuAc	35	97	190	0.5
MCM-41-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	36	86	181	0.4
MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂	31	100	111	0.7
MCM-41-Co-MTTZ-CuAc	34	77	229	0.3
MCM-41-MTTZ-CuAc	29	99	43	1.7
MCM-41-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂	38	100	53	1.8
MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	54	46	69	0.9
MCM-41-Co-DAPY-CuAc	36	81	155	0.5

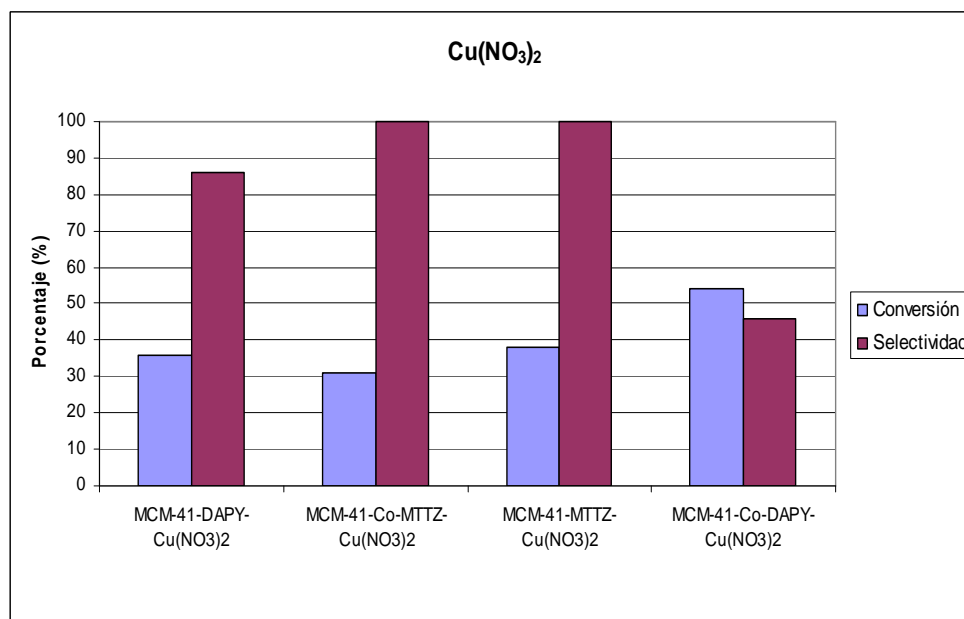


Figura 5.20. Conversión y Selectividad Cu(NO₃)₂.

Como se puede observar cuando el precursor metálico utilizado es nitrato de cobre (II), los mejores valores de conversión se obtienen para los materiales funcionalizados con el ligando 2,4,6-triaminopirimidinapropiltriétoxissilano (DAPYPS). Sin embargo, los valores de selectividad obtenidos con aquellos materiales funcionalizados 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltriétoxissilano (MTTZPS) son superiores, con valores próximos al 100% en la transformación hacia benzaldehído.

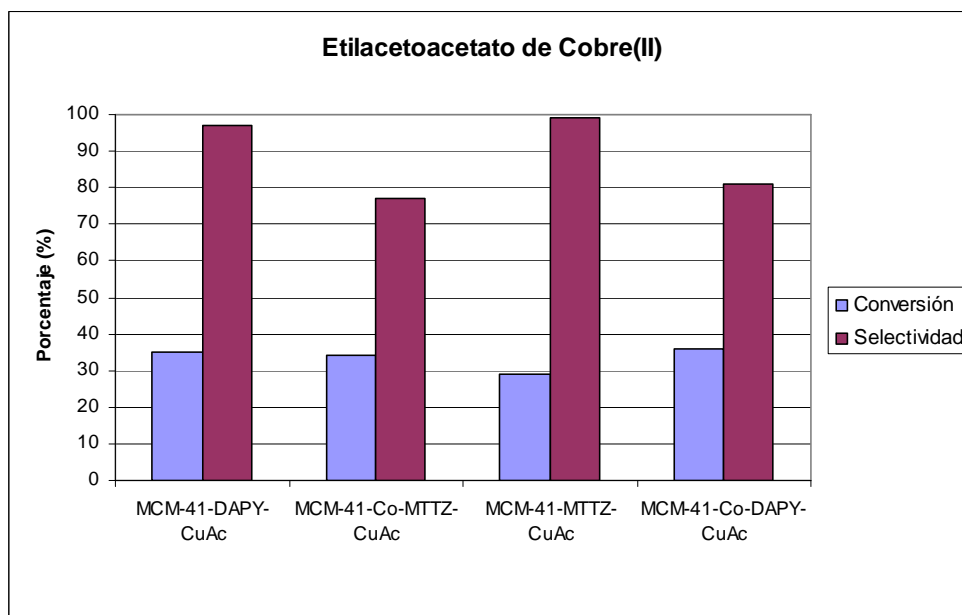


Figura 5.21. Conversión y Selectividad Etilacetato de Cobre (II).

Cuando el complejo metálico precursor es el acetilacetato de cobre (II), los valores de conversión son similares, sin embargo, los valores de selectividad son sensiblemente superiores cuando el método de funcionalización utilizado ha sido la sililación de la MCM-41.

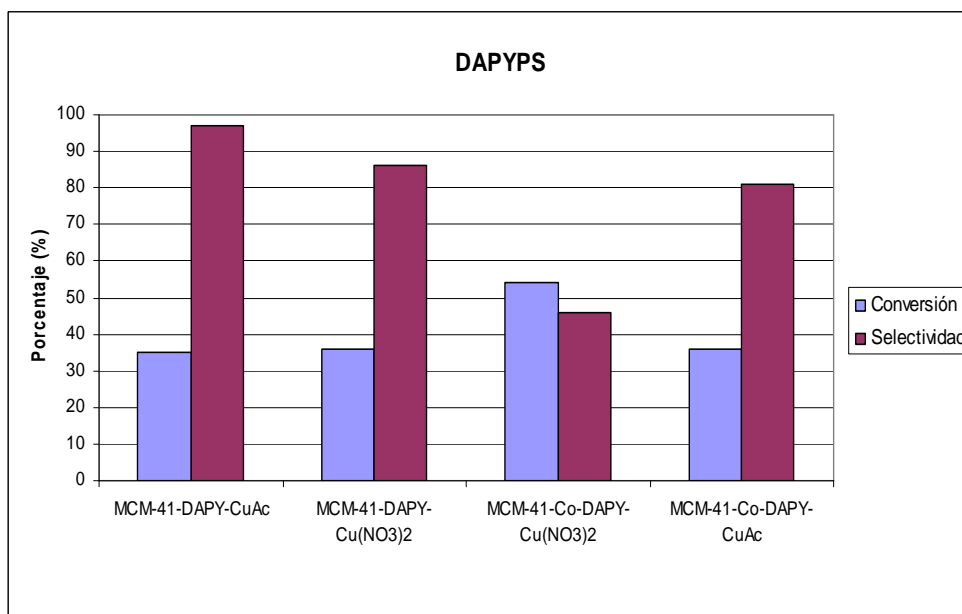


Figura 5.22. Conversión y Selectividad DAPYPS.

Si comparamos los valores de conversión y selectividad obtenidos para los 4 materiales modificados con el ligando 2,4,6-triaminopirimidinapropiltriétoxissilano, vemos que es difícil establecer tendencias claras. La mejor conversión se obtiene para el material funcionalizado mediante el método de síntesis directa o co-condensación, que presenta sin embargo, valores muy pobres de selectividad.

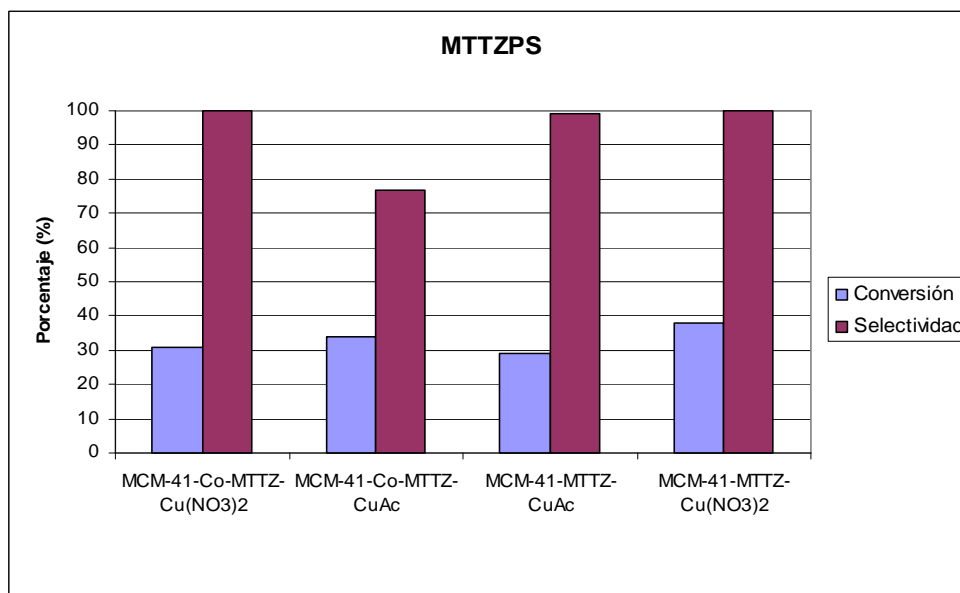


Figura 5.23. Conversión y Selectividad MTTZPS.

En el caso de los materiales modificados con el ligando 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltriétoxissilano la situación es similar, la mejor conversión se obtiene para material funcionalizado mediante el método de síntesis directa o co-condensación, con un valor de selectividad de prácticamente el 100%.

En cuanto a los valores de TON que se han obtenido, se puede comentar que los mayores valores los presentan los catalizadores que han sido sintetizados por inmovilización del ligando DAPYPS, así como aquellos preparados por co-condensación pero únicamente los que han sido preparados a partir de acetilacetato de cobre (II).

b) Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con H₂O₂

Cuando el agente oxidante utilizado es peróxido de hidrógeno se obtienen los resultados de conversión, selectividad y TON recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 5.5. Conversión, Selectividad y TON en H₂O₂.

^a Conversión de alcohol bencílico. ^b Selectividad hacia benzaldehído

Catalizador	Conversión ^a %	Selectividad ^b %	TON	mmol Cu/g
MCM-41-DAPY-CuAc	20	35	39	0.5
MCM-41-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	39	45	102	0.4
MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂	37	44	58	0.7
MCM-41-Co-MTTZ-CuAc	32	34	95	0.3
MCM-41-MTTZ-CuAc	42	20	13	1.7
MCM-41-MTTZ- Cu(NO ₃) ₂	52	7	5	1.8
MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	32	56	50	0.9
MCM-41-Co-DAPY-CuAc	24	75	96	0.5

Los resultados se pasan a comentar mediante las siguientes figuras:

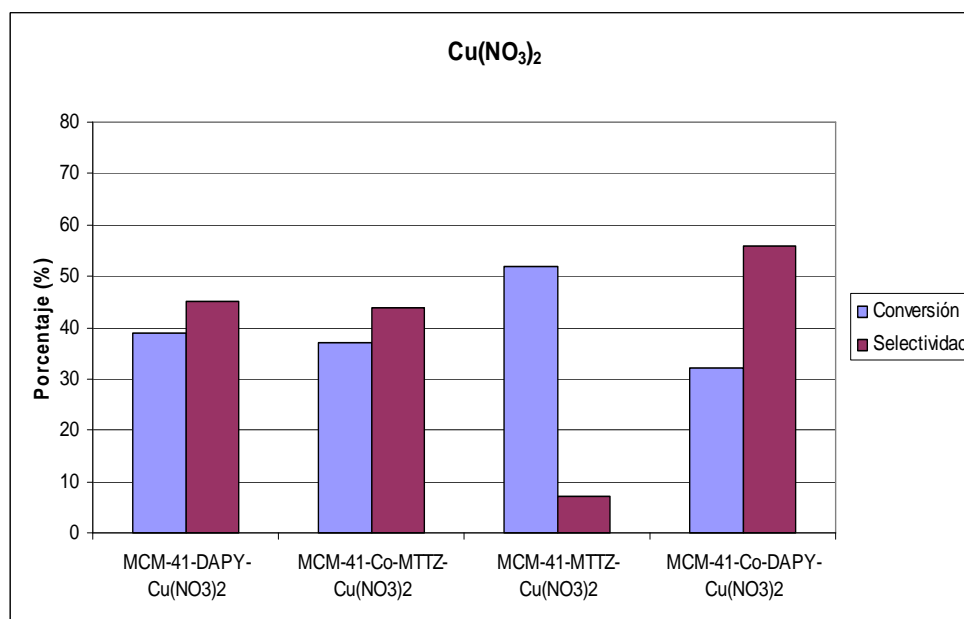


Figura 5.24. Conversión y Selectividad de los catalizadores sintetizados a partir del Cu(NO₃)₂.

En la figura 5.24. en la que el precursor metálico es el nitrato de cobre(II), se observa que la mayor conversión se obtiene en el catalizador sintetizado mediante el método de la sililación y funcionalizado con el ligando MTTZPS, y la mayor selectividad se obtiene con el catalizador sintetizado por el método de la co-condensación y funcionalizado con el ligando DAPYPS.

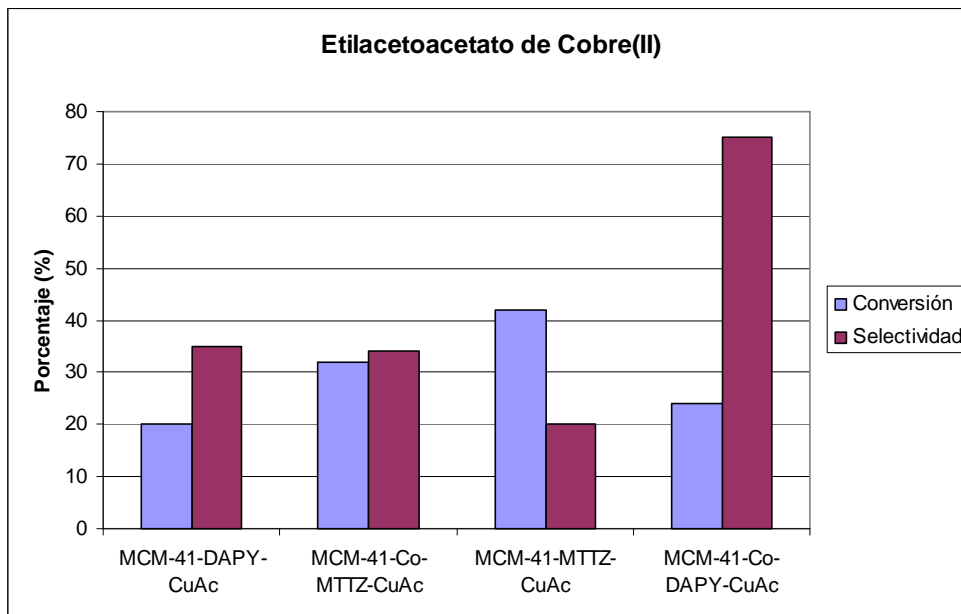


Figura 5.25. Conversión y Selectividad de los catalizadores sintetizados a partir del Etilacetoacetato de Cobre (II).

Cuando el precursor metálico es el etilacetoacetato de cobre (II), el catalizador que presenta un mejor valor de conversión es el que procede de la sililación y funcionalizado con el ligando MTTZPS. La mayor selectividad la presenta el catalizador sintetizado por el método de co-condensación y funcionalizado con el ligando DAPYPS.

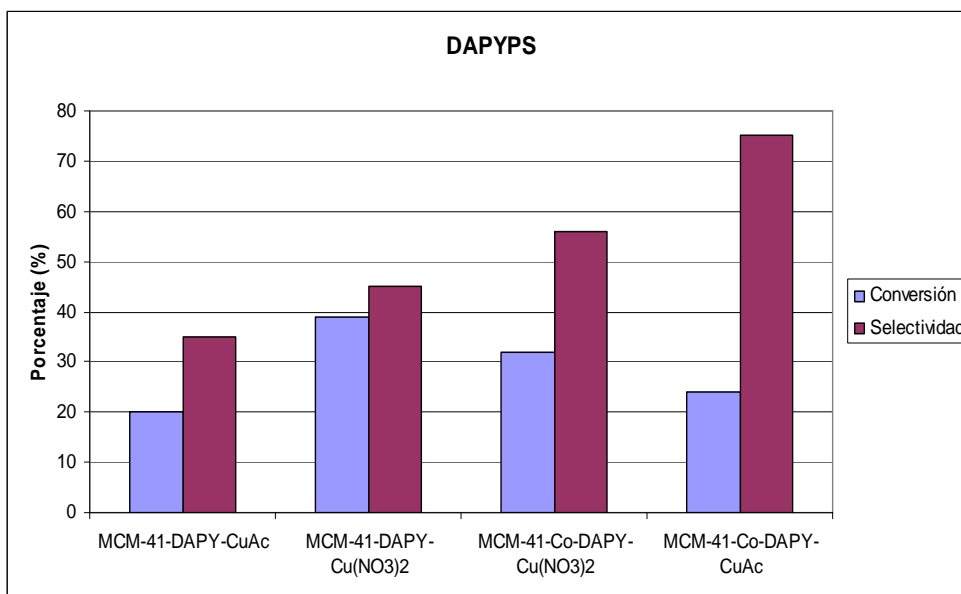


Figura 5.26. Conversión y Selectividad de los catalizadores que presentan el ligando DAPYPS.

Se puede observar en la figura 5.26., los catalizadores que presentan el ligando DAPYPS. El mayor valor de conversión se obtiene con el catalizador sintetizado mediante el método de la sililación y cuyo precursor metálico es el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, mientras que el mayor valor de selectividad se obtiene con el catalizador que presenta el precursor metálico etilacetoacetato de cobre (II) y que está preparado mediante el método de co-condensación.

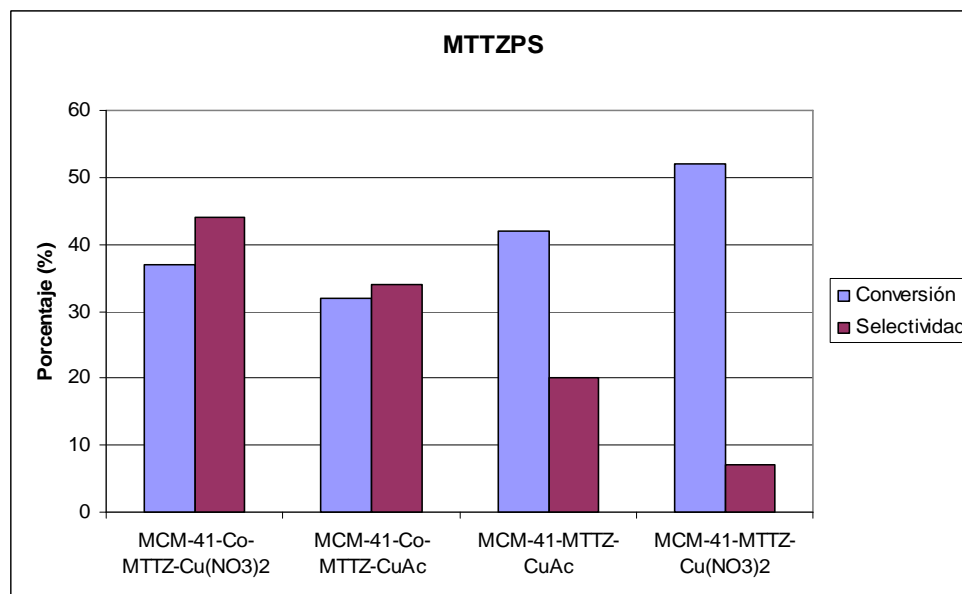


Figura 5.27. Conversión y Selectividad de los catalizadores que presentan el ligando MTTZPS.

Cuando el catalizador está funcionalizado con el ligando MTTZPS, el mayor valor de conversión se obtiene con el catalizador sintetizado mediante la sililación y cuyo precursor metálico es el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. La mayor selectividad se consigue con el catalizador sintetizado con el método de co-condensación y también con el precursor metálico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

En cuanto a los valores de TON obtenidos, los catalizadores que presentan mayores valores son los sintetizados mediante el método de co-condensación funcionalizados y preparados a partir del acetilacetoacetato de cobre (II), y también el catalizador preparado mediante sililación, funcionalizado con el ligando DAPYPS y con el precursor metálico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

5.3.2.- Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con los catalizadores sintetizados en medio acuoso

a) Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con TBHP

Los resultados de conversión, selectividad y TON en TBHP y en medio acuoso, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.6. Conversión, Selectividad y TON en TBHP.

^a Conversión de alcohol bencílico. ^b Selectividad hacia benzaldehído

Catalizador	Conversión ^a %	Selectividad ^b %	TON	mmol Cu/g
MCM-41-DAPY- Cu(NO ₃) ₂ -A	62	32	516	0.1
MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ -A	37	44	154	0.3
MCM-41-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ -A	52	7	7	1.4
MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO ₃) ₂ -A	32	56	93	0.5

Los resultados se representan en la siguiente figura:

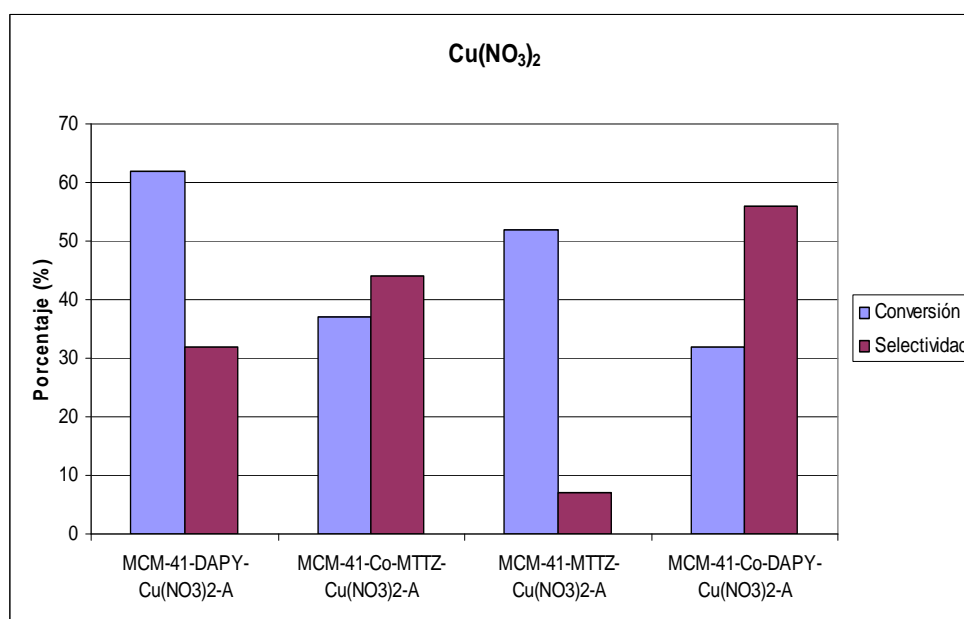


Figura 5.28. Conversión y Selectividad de los catalizadores sintetizados a partir del Cu(NO₃)₂ con TBHP.

En medio acuoso, utilizando como oxidante el TBHP y como precursor metálico el Cu(NO₃)₂, se puede observar como se obtiene una mayor conversión de alcohol bencílico con el catalizador sintetizado por el método de sililación y funcionalizado mediante el ligando DAPYPS. La mayor selectividad se consigue con el catalizador preparado mediante el método de la co-condensación y con el ligando DAPYPS

también. En general, se puede decir que con el catalizador con el ligando DAPYPS se obtienen mejores resultados.

Además, se puede comentar que en cuanto a la conversión los mejores resultados se obtienen con los catalizadores sintetizados mediante el método de sililación, mientras que con los catalizadores sintetizados mediante el método de la co-condensación se obtiene una mayor selectividad.

Con respecto al TON obtenido de los catalizadores, se puede observar que los que presentan mayores valores son el catalizador sintetizado mediante el método de sililación y funcionalizado con el ligando DAPYPS y el catalizador sintetizado mediante el método de la co-condensación y que contiene el ligando MTTZPS.

b) Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con H₂O₂

Los resultados de conversión, selectividad y TON en H₂O₂, se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.7. Conversión, Selectividad y TON en H₂O₂.

^a Conversión de alcohol bencílico. ^b Selectividad hacia benzaldehído

Catalizador	Conversión ^a %	Selectividad ^b %	TON	mmol Cu/g
MCM-41-DAPY-Cu(NO ₃) ₂ -A	21	45	240	0.1
MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ -A	27	33	84	0.3
MCM-41-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ -A	75	100	136	1.4
MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO ₃) ₂ -A	23	27	33	0.5

A continuación, se realiza la representación gráfica de los resultados obtenidos:

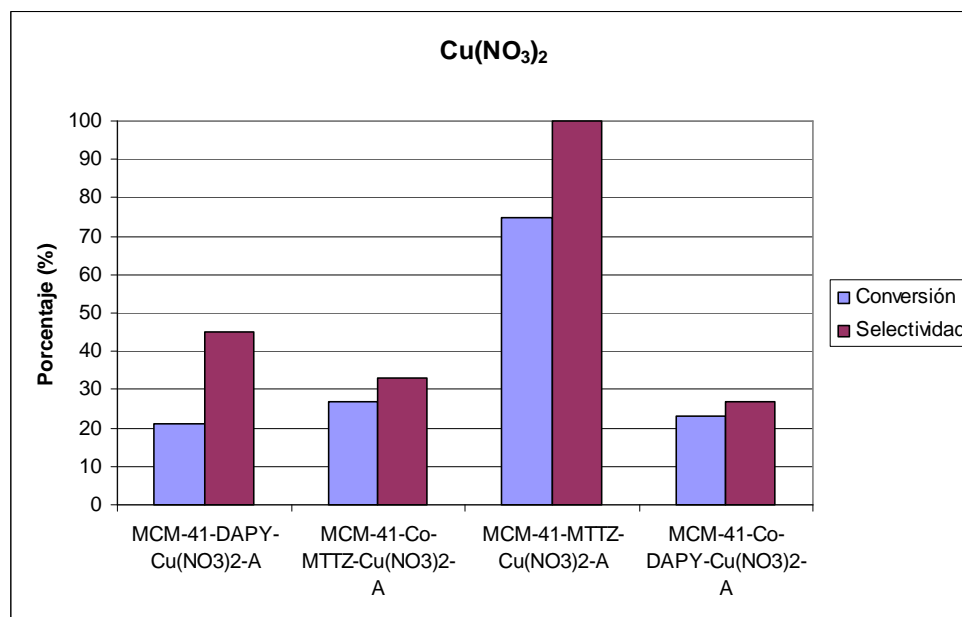


Figura 5.29. Conversión y Selectividad de los catalizadores sintetizados a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

Utilizando como medio oxidante el H_2O_2 y en medio acuoso, se puede comentar que con el catalizador sintetizado mediante el método de sililación y cuyo precursor metálico es el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, se obtiene la mayor conversión de alcohol bencílico y también la mayor selectividad hacia benzaldehído. Por lo que se puede decir que en este medio y con este oxidante es mejor el catalizador con el ligando MTTZPS.

Comparando los catalizadores según su método de síntesis, se observa que en general se obtienen mayores conversiones y rendimientos con los catalizadores sintetizados por el método de la sililación.

En cuanto a los valores de TON obtenidos, se puede decir que el mejor catalizador en el que se utiliza H_2O_2 como oxidante, es el catalizador sintetizado mediante el método de sililación, funcionalizado con el ligando DAPYPS y con el precursor metálico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

5.3.3.- Comparación medio orgánico y acuoso

En las siguientes tablas se muestran los datos de mayor conversión y selectividad en medio acuoso y orgánico:

Tabla 5.8. Conversión y Selectividad medio orgánico.

Medio orgánico				
TBHP			H ₂ O ₂	
Conversión	MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	54%	MCM-41-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂	52%
Selectividad	MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ , MTTZ-Cu(NO ₃) ₂	100%	MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	56%

En medio orgánico y utilizando el TBHP como medio oxidante, para obtener la mayor conversión se tendría que utilizar el catalizador sintetizado mediante el método de la co-condensación con el ligando DAPYPS y cuyo precursor metálico es el Cu(NO₃)₂, mientras que para obtener la máxima selectividad se debería de utilizar el catalizador sintetizado mediante el mismo método o método de sililación con el mismo precursor pero con el ligando.

Si se utiliza el H₂O₂ como medio oxidante, para obtener la mayor conversión se debería de utilizar el catalizador preparado mediante el método de sililación, funcionalizado con el ligando MTTZPS y con el precursor metálico Cu(NO₃)₂, mientras que para obtener la mayor selectividad se debería de utilizar el catalizador sintetizado mediante el método de co-condensación, funcionalizado con el ligando DAPYPS y con el mismo precursor metálico.

Tabla 5.9. Conversión y Selectividad medio acuoso.

Medio acuoso				
TBHP			H ₂ O ₂	
Conversión	MCM-41-LDAPY-Cu(NO ₃) ₂ -A	62%	MCM-41-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ -A	75%
Selectividad	MCM-41-Co-LDAPY-Cu(NO ₃) ₂ -A	56%	MCM-41-MTTZ- Cu(NO ₃) ₂ -A	100%

En medio acuoso si se utiliza TBHP como oxidante, se consigue mayor conversión de alcohol bencílico con el catalizador preparado por el método de sililación, con el precursor metálico Cu(NO₃)₂, y funcionalizado con el ligando DAPYPS, mientras que la mayor selectividad se obtiene con el catalizador sintetizado mediante el método de la co-condensación, funcionalizado con el ligando DAPYPS y con el precursor metálico Cu(NO₃)₂.

Si se utiliza el H_2O_2 como oxidante, la mayor conversión y selectividad se obtiene para el catalizador preparado por el método de sililación, funcionalizado con el ligando MTTZPS y con el precursor metálico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

A continuación se muestra una tabla donde se presentan los catalizadores que tienen mayor valor de TON tanto en la síntesis en medio acuoso como en orgánico:

Tabla 5.10. Valores TON medio orgánico.

Medio orgánico			
TBHP		H_2O_2	
MCM-41-LDAPY-CuAc	190	MCM-41-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	102
MCM-41-DAPY-Cu(NO ₃) ₂	181	MCM-41-Co-MTTZ-CuAc	95
MCM-41-Co-MTTZ-CuAc	229	MCM-41-Co-DAPY-CuAc	96
MCM-41-Co-DAPY-CuAc	155		

Tabla 5.11. Valores TON medio acuoso.

Medio acuoso			
TBHP		H_2O_2	
MCM-41-DAPY-Cu(NO ₃) ₂ -A	516	MCM-41-DAPY-Cu(NO ₃) ₂ -A	240
MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ -A	154	MCM-41-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ -A	136

En la tabla 5.10. aparecen los catalizadores que tienen un mayor valor de TON en medio orgánico. El catalizador que presenta mayor valor de TON es el preparado mediante el método de co-condensación, que presenta el ligando MTTZPS y cuyo precursor metálico es el etilacetoacetato de cobre (II) en el caso de utilizar TBHP como agente oxidante, mientras que si se utiliza como oxidante el H_2O_2 el catalizador con mayor TON es el sintetizado mediante el método de sililación con el ligando DAPYPS y con el precursor metálico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

En la tabla 5.11. se muestran los catalizadores que presentan mayores valores de TON en medio acuoso, alcanzando un mayor valor para el catalizador sintetizado por el método de sililación con el ligando DAPYPS y con el precursor metálico $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ utilizando tanto el TBHP como el H_2O_2 como oxidantes.

Se ha demostrado que en el caso de utilizar un medio acuoso en vez de utilizar un medio orgánico, permite obtener resultados satisfactorios, por lo que es una gran

ventaja económica al ser más barato ese medio. Además, se ha comprobado que utilizando como oxidante el H_2O_2 se tienen muy buenos resultados, por lo que presenta una ventaja medioambiental.

Por este motivo, se procedió a realizar una reutilización del material sintetizado en medio acuoso mediante la filtración y posterior secado del material en una estufa a $160\text{ }^\circ\text{C}$, para determinar si tras la catálisis continuaba siendo catalíticamente activo. Las condiciones de reacción escogidas fueron las más beneficiosas para el medio ambiente, es decir, las expuestas en el apartado 4.5.1.

Tabla 5.12. Conversión, Selectividad y TON con H_2O_2 para la reutilización de los catalizadores sintetizados en medio acuoso

^a Conversión de alcohol bencílico. ^b Selectividad hacia benzaldehído

Catalizador	Conversión ^a %	Selectividad ^b %	TON
MCM-41-DAPY-Cu(NO ₃) ₂ -A	23	32	189
MCM-41-Co-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ -A	23	27	59
MCM-41-MTTZ-Cu(NO ₃) ₂ -A	30	44	24
MCM-41-Co-DAPY-Cu(NO ₃) ₂ -A	19	21	21

En los resultados expuestos en la tabla 5.12 se puede determinar cómo tras la catálisis, todos los catalizadores sintetizados en medio acuoso continúan presentando actividad catalítica. A pesar de que se obtiene una disminución tanto de la conversión como de la selectividad de la reacción oxidativa del alcohol bencílico, el catalizador obtenido mediante la funcionalización del ligando DAPYPS es el que obtiene un mayor valor de TON siendo éste todavía bastante elevado y competitivo.

6.- CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se pueden extraer de este proyecto son las siguientes:

- Se han sintetizado y caracterizado dos nuevos ligandos alcoxisilano con diferentes funcionalidades orgánicas, 2,4,6-triaminopirimidinapropiltrióxosilano (DAPYPS) y 5-mercapto-1-metiltetrazolpropiltrióxosilano (MTTZPS)
- Se han preparado y caracterizado nuevos materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en la MCM-41 mediante dos métodos de funcionalización, sililación y co-condensación con los ligandos DAPYPS y MTTZPS.
- Se han preparado potenciales catalizadores de cobre soportados utilizando los materiales previamente sintetizados, diferentes precursores metálicos y diferentes medios de reacción.
- Se ha estudiado la actividad de los catalizadores de cobre preparados utilizando como reacción test la oxidación de alcohol bencílico, utilizando TBHP y H₂O₂ como agentes oxidantes.

7.- BIBLIOGRAFÍA

- Alizadeh M., farzaneh F., Ghandi M.; **Heterogeneous catalysis in the liquid phase oxidation of alcohols by Cu(II) complexes immobilized between silicate layers of bentonite.** *J.Mol.Catal. A: Chem.* (2003)194-283.
- Ballesteros R., Pérez-Quintanilla D., Fajardo M., Del Hierro I., Sierra I.; **Adsorption of heavy metals by pyrimidine-derivated mesoporous Irbid material.** *Journal of Porous Materials* (2009).Enviado.
- Beck J.S., Vartuli J.C.; **Recent advances in the síntesis, characterization and applications of Mesoporous Molecular Sieves.** *Current opinion*,1(1996)76-87.
- Canham G.R.; **Química Inorgánica descriptiva.** *Pearson Prentice Hall*, 2ª edición (2000).
- Carvalho W.A., Wallau M., Schuchardt U.; **Iron and Copper immobilised on Mesoporous MCM-41 Molecular Sieves as catalysts for the oxidation of cyclohexane.** *Journal of Molecular catálisis A: Chemical* 114 (1999) 91-99
- **Catalizadores de Rodio soportado y su aplicación en la hidrogenación de crotonaldehído.**www.tdr.cesca.es/TDX/TDR_UC/TESIS/AVAILABLE/TDR-1026105-172303//Ide5.VKcap1.pdf. [consulta 15 de mayo de 2009].
- Choudhary V.R., Jha R., Chaudhary N.K, Jana P.; **Supported Copper Oxide as a highly active, selective catalyst for the epoxidation of styrene by TBHP to styrene oxide.** *Catálisis communications* 8 (2007) 1556-1560.
- Cotton y Wilkinson; **Química Inorgánica Avanzada.** *Limusa Noriega Editores* (2001).
- Dijkstra A.,Arends I.W.C.E., Sheldon R.A.; **A comparison of the activity of polymer immobilised TEMPO (PIPO) with MCM-41 and silica supported**

- TEMPO as heterogeneous catalysts for the oxidation of alcohols.** *Synlett* (2001)102.
- Housecroft C.E., Sharpe A. G.; **Química Inorgánica.** *Pearson Prentice Hall*, 2^a edición (2006).
 - Hu X., lam F.L., Cheung L.M., Chan K.F., zhao X.S., Lu G.Q.; **Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide.** *Catálisis Today* 68 (2001) 129-133.
 - Jiang N., Ragauskas A.J.; **Cu(II)-Catalyzed Selective Aerobic Oxidation of Alcohols under Mild Conditions.** *J.Org.Chem* 71(2006)7087.
 - Kato C.N., Hasegawa M., Sato T., Yoshizawa A., Inoue T., Mori W.; **Microporous dinuclear copper(II) trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate: heterogeneous oxidation catalysis with hydrogen peroxide and X-ray powder structure of peroxo copper(II) intermediate.** *J.Catal.* 230(2005)226.
 - Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartulli J.C. y Beck J.S.; **Ordered Mesoporous Molecular Sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism.** *Letters to nature*, 359 (1992).
 - Pavia D., Lampman G., Kriz G.; **Introduction to Spectroscopy.** *Harcourt collage Publishers* (2001).
 - Pérez-Quintanilla D, Sánchez A., Del Hierro I., Fajardo M.,Sierra I.; **Preparation, characterization, and Zn²⁺ adsorption behavior of chemically modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole.** *Journal of Colloid and interface Science* 313 (2007) 551-562.
 - Perrin D.D., Armarego W.L.F., Perrin D.R.; **Purification of Laboratory Chemicals.** *Pergamon Press, Segunda edición* (1980).

- Pretsch E., Bakker E., Schaller U.; **Carrier Mechanism of Acidic Ionophores in Solvent polymeric Membrane Ion-selective Electrodes.** *Analytical chemistry* 64 (1995)3123-3132.
- Punniyamurthy T., Rout L.; **Recent advances in copper-catalysed oxidation of organic compounds.** *Coordination chemistry Reviews* 252 (2008)134-154.
- Thomas J.M., Thomas W.J.; **Principles and practice of Heterogeneous Catálisis.** Editorial VCM.
- Van der Vlugt J.I., Meyer F.; **Homogeneous copper-catalyzed oxidations.** *Top Organomet Chem* 22 (2007)22191-240.
- Velu S., Wang L., Okazaki M., Suzuki K., Tomura S.; **Characterization of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes.** *Microporous and Mesoporous Materials* 54 (2002)113-126.
- Wu Q., Hu X., Yue P.L., Zhao X.S., Lu G.Q.; **Copper/MCM-41 as catalyst for the Wet Oxidation of phenol.** *Applied catálisis B: Environmental* 32 (2001)151-156.
- Xavier K.O., Chacko J., Yusuff K.K.M.; **Intrazeolite cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 3-formylsalicylic acid for oxidation reactions.** *J.Mol Catal. A: Chem.* 178 (2002)278.