



**AVANCES EN LA CATÁLISIS EN FASE ACUOSA
SOPORTADA. ADVANCES IN SUPPORTED AQUEOUS
PHASE CATALYSIS.**

Ulises J. Jáuregui Haza*^{a)}, Anne Marie Wilhelm^{b)}, Henri Delmas^{b)}

a) Centro de Química Farmacéutica (CQF). Apdo 16042, C. Habana, Cuba
Tel. (537) 217822, Fax (537)336471, e-mail: ulises@cqf.co.cu

b) Ecole National Supérieure d'Ingenieurs de Genie Chimique (ENSIGC). 18, chemin
de la Loge 31078, Toulouse, France. Tel. (33)562252300, Fax (33)562252318

* Autor a quien dirigir la correspondencia

RESUMEN

El acelerado desarrollo en la química de los ligandos hidrosolubles y de sus complejos metálicos ha favorecido la aparición a escala industrial de procesos catalíticos bifásicos y el avance en los estudios en fase líquida soportada, entre los que se encuentra la catálisis en fase acuosa soportada (SAPC). En el presente trabajo se describen los principios de la SAPC y las principales tendencias y perspectivas en la investigación y desarrollo de productos, aplicando esta técnica.

PALABRAS CLAVES

Catálisis en fase acuosa soportada, hidroformilación, oxidación, hidrogenación.

INTRODUCCIÓN

Los procesos catalíticos son ampliamente utilizados en las industrias química y biotecnológica, especialmente en la petroquímica, la química fina y farmacéutica. Los volúmenes de producción y la complejidad de algunos de estos productos imponen nuevos retos en la búsqueda de procedimientos más económicos desde el punto de vista

energético, y más seguros para la protección del hombre y el medio ambiente.

En los primeros procesos catalíticos industriales, muchos de ellos utilizados hoy en día, se utilizaban metales y/o sus óxidos como activadores de las reacciones. Con el de cursar del tiempo se desarrolló la catálisis en medio homogéneo, que si bien permite trabajar a presiones y temperaturas poco elevadas con buenos rendimientos, no permite una separación fácil del catalizador y los productos de reacción. Es por ello que desde hace varios años se trabaja en la búsqueda de métodos para “heterogenizar” los catalizadores homogéneos. Entre estos métodos se encuentra la catálisis en fase acuosa soportada (SAPC), que abrió el camino para hidroformilar alquenos hidrofóbicos, entre otras aplicaciones (Arhancet *et al.*, 1989). Teniendo en cuenta el interés que ha despertado la SAPC, se presenta el estado actual de las investigaciones científicas y las perspectivas de aplicación de la SAPC en la industria.

LA CATÁLISIS EN FASE ACUOSA SOPORTADA: PRINCIPALES APLICACIONES

Los catalizadores en fase acuosa soportada están formados por una capa fina de agua retenida en un soporte hidrofílico de gran superficie específica. La película de agua contiene un complejo organometálico hidrosoluble. El contacto entre el complejo catalítico y el sustrato insoluble en medio acuoso ocurre en la interfase película acuosa-fase orgánica. Estos catalizadores han sido empleados en reacciones de hidroformilación (Arhancet *et al.*, 1990; Davis, 1992; Guo *et al.*, 1991; Anson *et al.*, 1998; Malmstrom, *et al.*, 1999; Sandee, *et al.*, 1999; Riisager *et al.*, 2000), hidrogenación (Fache *et al.*, 1993) y oxidación (Arhancet *et al.*, 1991a).

Las primeras aplicaciones de la SAPC fueron en la hidroformilación del alcohol oleico (figura 1), el 1-octeno y el dicitopentadieno (Arhancet *et al.*, 1989).

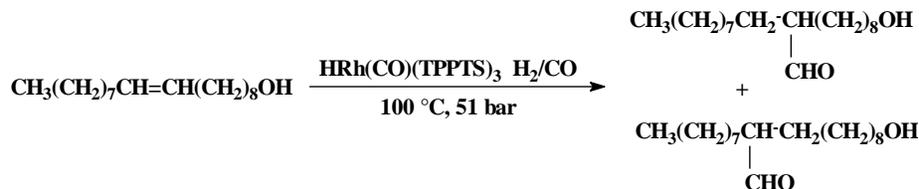


Fig. 1. Hidroformilación del alcohol oleico

Por su parte, Horvath (1990), al estudiar la hidroformilación de una mezcla de hexeno, octeno y deceno, obtuvo resultados prometedores al alcanzar la conversión total a las 1.25 horas. En este caso, el autor reporta pérdidas de agua con el aumento de temperatura. A pesar de las pérdidas de agua, no se detectaron fugas de catalizador a la fase orgánica.

Al estudiar la hidroformilación del 1-hepteno y sus isómeros (Arhancet *et al.*, 1991b), se apreció mejor selectividad en aldehído lineal para el 1-hepteno y mayor la reactividad para los isómeros *cis* en comparación con los *trans*. Igualmente, quedó demostrado que la conversión, al hidroformilar cadenas más largas (hasta 17 carbonos) y dienos, no depende del número de carbonos ni de la cantidad de dobles enlaces, aunque en el caso de los dienos la reacción es secuencial (Arhancet *et al.*, 1991b).

La SAPC se ha empleado también en la hidroformilación del acrilato de metilo (Fremy *et al.*, 1996). El producto mayoritario de esta reacción se utiliza como intermediario en la síntesis de productos farmacéuticos. Los rendimientos obtenidos en SAPC fueron mejores que los obtenidos en sistemas bifásicos. Los autores atribuyen la mejoría a las interacciones polares entre el acrilato de metilo y el gel de sílice y/o al agua soportada en la superficie del soporte.

Los catalizadores en fase acuosa soportada a base de rutenio han sido utilizados para la hidrogenación selectiva de aldehídos α , β -insaturados (Fache *et al.*, 1992), garantizando la hidrogenación del 3-metil-2-butenal al 100 %. De interés resulta la hidrogenación del retinal por para obtener retinol, por los elevados rendimientos y selectividad obtenidos (Fache *et al.*, 1992). En la hidrogenación del ácido 2-(6'metoxi-2'naftil) acrílico para obtener naproxeno se obtuvieron valores de la conversión y la enantioselectividad superiores

a los obtenidos en catálisis bifásica (Wan & Davis, 1996). También el platino ha sido empleado en fase acuosa soportada para la hidrogenación catalítica de hidrocarburos aromáticos (Horvath, 1991).

En cuanto a la aplicación de la SAPC en reacciones de oxidación, en la literatura aparece sólo un reporte (Arhancet *et al.*, 1991). Los autores estudiaron la oxidación del 1-hepteno obtenido como producto de la reacción la 2-heptanona, observándose una significativa isomerización del producto de partida a 2-hepteno y 3-hepteno, los que no sufren oxidación en las condiciones estudiadas. Una de las ventajas fundamentales del empleo de la SAPC en la oxidación de Wacker es la confinación del Cu^{2+} en el soporte, ya que las disoluciones acuosas de este catión son muy corrosivas.

Finalmente, el sistema paladio-TPPTS se ha empleado en SAPC para la reacción de sustitución alílica del carbonato de E-cinamiletilo por el acetilacetato de etilo, entre otros sustratos (Schneider *et al.*, 1998; Dos Santos *et al.*, 1998). Aun cuando el complejo catalítico resultó ser menos activo, se logró la conversión total y selectiva del sustrato a las 24 horas de reacción. Los autores no observaron reducción significativa del paladio a estado metálico, ni pérdidas del complejo a la fase orgánica.

SOPORTES UTILIZADOS EN SAPC Y PRINCIPALES MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE LAS MATRICES SOPORTE-COMPLEJO CATALÍTICO

La matriz soporte-complejo catalítico puede prepararse en un paso único en el propio reactor donde ocurre la reacción por simple adición del soporte, el complejo catalítico, el exceso de ligando y la cantidad de agua necesaria para alcanzar la hidratación deseada (Arhancet *et al.*, 1991c); o en dos pasos: impregnación e hidratación (Arhancet *et al.*, 1989, 1990, 1991c; Guo *et al.*, 1992; Horvath, 1990; Choplin *et al.*, 1998). Se han descrito dos vías de impregnación. La primera consiste en la adsorción del complejo catalítico y el ligando hidrosoluble en disolución acuosa sobre el soporte y la ulterior evaporación del agua al vacío (Arhancet *et al.*, 1989, 1990; Jáuregui-Haza *et al.* 2002). La técnica de síntesis *in situ*, más trabajosa que la primera, prevé la adsorción del precursor del complejo catalítico disuelto en un

disolvente orgánico que se evapora al vacío; la adsorción del ligando y la síntesis del complejo catalítico directamente en el interior del soporte (Guo et al., 1992).

Arhancet & colaboradores utilizaron diferentes soportes para hidroformilar alquenos (Arhancet *et al.*, 1989, 1990, 1991c). Cuando en la hidroformilación del alcohol oleico se empleó como soporte el CPG-350, en cantidad tal que la superficie total fue la misma que cuando se utilizó el CPG-240, no se observaron variaciones ni en el rendimiento ni en la selectividad. En cuanto a la sílice S-970 y la gamma alúmina, las velocidades de reacción fueron menores que para el CPG-240 (Arhancet *et al.*, 1991c). Además, la S-970 resultó mecánicamente inestable al desintegrarse a las 24 horas de reacción, mientras que la gamma alúmina no se recomienda para la SAPC por las significativas pérdidas de Rh detectadas en la reacción. Recientemente se han publicado los primeros resultados de la SAPC empleando fosfatos (Dessoudeix *et al.*, 2002).

PRINCIPALES FACTORES QUE INCIDEN EN LA EFICIENCIA DE LOS PROCESOS POR SAPC

Los principales factores que inciden en la eficiencia de la SAPC son el nivel de hidratación del soporte, la temperatura, la presión, el exceso de ligando hidrosoluble y la naturaleza de los reaccionantes y del catalizador.

La actividad de un catalizador en fase acuosa soportada está estrechamente ligada a la cantidad de agua presente en el soporte sólido. La actividad es máxima para un por ciento de hidratación dado. Se ha demostrado que la disminución de la actividad catalítica fuera de la zona de máximo no está asociada a pérdidas del complejo (Arhancet *et al.*, 1989, 1990, 1991; Davis, 1992, Toth *et al.*, 1997, Fremy *et al.*, 1996; Jáuregui-Haza, 2001). En la hidroformilación del 1-octeno, por ejemplo, la conversión es de 65 % para un contenido de agua de 8.5 % en la sílice, mientras que para valores de hidratación de 2.9 % y de 45 % la conversión se reduce a 10 y 5 % respectivamente (Arhancet *et al.*, 1989,1990). Para el propio octeno, pero utilizando un complejo catalítico diferente, el óptimo de hidratación fue 12% (Toth *et al.*, 1997).

El nivel de hidratación del soporte se ha asociado con el mecanismo de acción de la SAPC. Atendiendo al contenido de agua en el soporte, se pueden delimitar tres entornos para la SAPC (Arhancet *et al.*, 1990). El primero, a pequeñas concentraciones de agua, conlleva a una fuerte adsorción del complejo catalítico sobre la superficie, con la consiguiente pérdida de movilidad, que pudiera ser la causa de poca actividad y mayor estabilidad del complejo. En un rango intermedio de hidratación, definido entre 4 y 12 % de agua, la actividad catalítica alcanza su valor máximo, lo que puede explicarse por una mayor movilidad del complejo, lo que permite mayor acceso de los sitios activos a la interfase. A concentraciones mayores del 20 % de hidratación, el complejo pierde actividad y estabilidad.

Según Hovarth (1990), la interrogante está en definir dónde se produce realmente la reacción durante la SAPC. Horvath observó que aún con la SAPC, la incidencia del tamaño de hidrocarburos sigue jugando un papel en la reacción. Para ello, estudió la hidroformilación de una mezcla equimolar de 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno, observando que, mientras más pesado es el alqueno, es menor la productividad. Si la reacción ocurriera realmente en la interfase, los tres sustratos deberían tener igual conversión. Al no ocurrir ello así, la reacción puede ocurrir parcialmente en la fase acuosa. El propio Horvath (1990) planteó la hipótesis de que para la SAPC, el catalizador tenga sólo los grupos sulfonados del ligando en la fase acuosa, mientras que el resto del complejo permanecerá en la fase orgánica, donde ocurre la reacción.

Dos Santos & colaboradores (1998) obtuvieron resultados interesantes en la reacción de alquilación alílica del etilacetoacetato y la morfolina. En el caso del etilacetoacetato, al variar el contenido de agua entre 3.4 y 65.4%, se llegó al 100% de conversión y una elevada selectividad en una hora de reacción en el intervalo de hidratación 32.8-48.7%. El rendimiento cayó bruscamente cuando el contenido de agua en el soporte fue de 65.4%, valor que se corresponde con un exceso de agua en el sistema, pues la saturación del soporte se alcanza para más del 50% de hidratación. Sin embargo, al emplear como soporte la morfolina, se apreció una estabilización del rendimiento entre el 51 y el 90 % de agua en el soporte. Los autores atribuyen este

comportamiento a la solubilidad parcial de la morfina en agua (Dos Santos *et al.*, 1998).

A partir de la hipótesis que la saturación del soporte en agua ayuda a estabilizar el rendimiento, se decidió evaluar el comportamiento de diferentes sílices en la hidroformilación del octeno por SAPC, variando la saturación de los soportes en agua del 1 al 150 % (Jáuregui-Haza *et al.*, 2001). Este estudio permitió confirmar la existencia de un nuevo mecanismo para la SAPC, por el cual la reacción tiene lugar en la superficie del soporte cuando los poros están saturados en agua y estos sirven para almacenar el complejo catalítico y el exceso de ligando hidrosoluble TPPTS. Igualmente se evidenció el papel que juega el tamaño de poros para este tipo de reacción (Jáuregui-Haza *et al.*, 2001).

Al emplear el complejo Ru-BINAP en la hidrogenación selectiva del ácido 2-(6'-metoxi-2'-naftil) acrílico, se observó que al aumentar el contenido de agua en el disolvente de 0 a 3%, correspondiente a la saturación del acetato de etilo en agua, la conversión aumentó hasta el 100% y la enantioselectividad se vio favorecida (de 28.7 a 70%). Wan & Davis (1996) explican las diferencias en el comportamiento del complejo con BINAP al variar la hidratación, en comparación con la TPPTS por la mayor estabilidad del primero en el agua.

Fache & colaboradores (1992) estudiaron la reutilización de la matriz soporte-complejo catalítico en la hidrogenación del 3-metil-2-butenal y del retinal. En ambos casos, después de 4 ó 5 ciclos, la conversión disminuyó entre 60 y 90%. Esta caída de la actividad no se debe a las pérdidas de Ru, que fueron en cada ciclo menores al 0.02%, sino que se explican por envenenamiento del soporte con las sustancias reaccionantes y productos de la síntesis. Otros autores reportan pérdidas de actividad al reutilizar catalizadores de Rh en la hidroformilación de alquenos, pero asocian la disminución de la actividad catalítica a la oxidación de la TPPTS (Arhancet *et al.*, 1989, 1990, Davis, 1992; Toth *et al.*, 1997).

La limitación en la reutilización de las matrices soporte-complejo catalítico en la SAPC es hoy uno de los mayores obstáculos para la introducción de esta tecnología a escala industrial. Una excepción lo constituye la hidrogenación selectiva del ácido 2-(6'-metoxi-2'-naftil)

acrílico en presencia de un complejo Ru-BINAP, donde después de siete ciclos la conversión y la selectividad no se vieron significativamente afectadas (Wan & Davis, 1996).

CONCLUSIONES

La SAPC ha despertado interés en los últimos años, centrando su estudio en reacciones de hidroformilación, hidrogenación, oxidación y sustitución alílica. Los principales factores que inciden en la eficiencia de la SAPC son el nivel de hidratación del soporte, la temperatura, la presión, el exceso de ligando hidrosoluble y la naturaleza de las sustancias reaccionantes y del catalizador. De estos factores, el nivel de hidratación del soporte es el más significativo y decisivo en la definición del mecanismo de acción de la SAPC. Los resultados experimentales indican la existencia de más de un mecanismo, siendo el de saturación de poros en agua, el más prometedor, al garantizar una vía para estabilizar los rendimientos y la selectividad en función del contenido de agua.

Entre las ventajas fundamentales de la SAPC está la contención del catalizador en el soporte, evitando pérdidas significativas de metal en comparación con la catálisis bifásica u homogénea. Sin embargo, la limitación en la reutilización de las matrices soporte-complejo catalítico en la SAPC es hoy uno de los mayores obstáculos para la introducción de esta tecnología a escala industrial.

ABSTRACT

The accelerated development in the chemistry of hydrosoluble ligands and their metallic complexes has allowed the introduction of catalytic biphasic processes in the industry and the advance in the study of supported liquid phase catalysis. The supported aqueous phase catalysis (SAPC) is a special case of supported liquid phase catalysis. In the present work, the principles of SAPC and the main tendencies and perspectives in the research and development of different products using this technique are described.

KEYWORDS

Supported aqueous phase catalysis, hydroformylation, oxydation, hydrogenation.

REFERENCIAS

Anson, M.S., M.P. Leese, L. Tonks & J.M.J. Willians. 1998. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 21, 3529-3538.

Arhancet, J.P., M.E. Davis & B.E. Hanson. 1991a. *Catal. Lett.*, 11, 129-136,

Arhancet, J.P., M.E. Davis & B.E. Hanson. 1991b. *J. Catal.*, 129, 94-99,

Arhancet, J.P., M.E. Davis, S.S. Merola & B.E. Hanson. 1990. *J. Catal.*, 121, 327-339.

Arhancet, J.P., M.E. Davis, S.S. Merola & B.E. Hanson. 1991c. *J. Catal.*, 129, 100-105.

Arhancet, J.P., M.E. Davis, S.S. Merola & B.E. Hanson. 1989. *Nature*, 399, 454-455.

Choplin, A., S. Dos Santos, F. Quignard, S. Sigismondi & D. Sinou. 1998. *Catal. Today*. 42, 471-478.

Davis, M.E. 1992. *Chemtech*, 22, 498-502.

Dessoudeix, M., U.J. Jáuregui Haza, M. Heughebaert, A.M. Wilhelm, H. Delmas, A. Lebugle & Ph. Kalck. 2002. *Adv. Synth. Cat.* 344, 406-412.

Dos Santos, S., Y. Tong, F. Quignard, A. Choplin, D. Sinou & J.P. Dutasta. 1998. *Organometallics*, 17 (1), 78-89.

Fache, E., C. Mercier, N. Pagnier, B. Despeyroux & P. Panster. 1993. *J. Mol. Catal.*, 79, 117-131.

Fremy, G., E. Monflier, J.F. Carpentier, Y. Castanet & A. Mortreux. 1996. *J. Catal.*, 162, 339.

Guo, I., B.E. Hanson, I. Toth & M.E. Davis. 1991. *J. Mol. Catal.*, 70, 363-368.

Horvath, I.T. 1991. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8, 30.

Horvath, I.T. 1990. *Catal. Lett.*, 6, 43-48.

Jáuregui Haza, U. J., M. Dessoudeix, Ph. Kalck, A.M. Wilhelm & H. Delmas. 2001. *Catal. Today*. 66, 297-302.

Jáuregui Haza, U. J., A.M. Wilhelm & H. Delmas. 2002. *Latin Amer. Appl. Res.* 32, 131-136.

Malmstrom, T., C. Andersson & J. Hjortkjaer. 1999. *J. Mol. Catal. A*, 139-147.

Riisager, A., R. Fehrmann & J. Hjortkjaer. 2000. 12th International Congress on Catalysis. RR135.

Sandee, A. J., V. F. Slagt, J. N. H. Reek, P. C. J. Kamer & P. W. N. M. van Leeuwen. 1999. *Chem. Commun.*, 1633-1634.

Schneider, P., F. Quignard, A. Choplin & D. Sinou. 1996. *New J. Chem.*, 20, 545-547.

Toth, I., I. Guo & B.E. Hanson. 1997. *J. Mol. Catal.*, 116, 217-229.

Wan, K.T. & M.E. Davis. 1994. *J. Catal.*, 148, 1-8.

Recibido marzo del 2002, aceptado agosto del 2002.