

TABLA DE CONTENIDO

Preparación, caracterización y evaluación de catalizadores de Pt-Re/ γ -Al ₂ O ₃ en la isomerización de <i>n</i> -heptano en una Planta Microcatalítica	2
Ruptura de un modelo de paraoxón con una salicilenguanilhidrazona mediante una catálisis ácido-base.....	7
Fotodegradación de Fenol con HDL de Mg-Al y Zn-Al.....	12
Aplicación de precursores catalíticos de hierro en la producción de metanol	15

PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES DE Pt-Re/ γ -Al₂O₃ EN LA ISOMERIZACIÓN DE *n*-HEPTANO EN UNA PLANTA MICROCATALÍTICA

Luis Edgar Gallardo Padilla,¹ María Guadalupe Hernández Cruz,³ César A. González Ramírez,¹ Simplicio González-Montiel,¹ Orlando Ávila Pozos,² Roberto Villagómez Ibarra¹ y René Velázquez-Jiménez^{1,*}

¹ Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Km 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184 México

² Área Académica de Matemáticas y Física, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Km 4.5 Carretera Pachuca-Tulancingo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184 México

³ División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Carr. Estatal Libre VHS-COM. km. 27+000 s/n Rancho, Ribera Alta, Jalpa de Méndez, Tabasco, 86205 México

* e-mail address: rene_velazquez10269@uaeh.edu.mx (R. Velázquez-Jiménez)

Resumen

Los catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ se prepararon a diferentes concentraciones (0.3%, 0.5% y 3%) por el método de impregnación húmeda, a partir de los precursores H₂Pt₂Cl₆·6H₂O y NH₄ReO₄ y se probó su actividad catalítica en reacciones de hidroisomerización del *n*-heptano en una planta microcatalítica. Los catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) y por fisisorción de nitrógeno por el método BET. Los resultados de la actividad catalítica mostraron bajo porcentaje de conversión (%v/v) del *n*-heptano y moderada selectividad hacia la formación de hidrocarburos C₇ ramificados, naftenos y aromáticos.

Introducción

La demanda de gasolina de alto octanaje es requerida debido a un crecimiento continuo en el desarrollo de la industria automotriz y por la rigurosa regulación en calidad de la gasolina. Es necesario elaborar gasolina con bajo contenido de benceno y enriquecida con hidrocarburos ramificados. Los hidrocarburos ramificados son ecológicamente más amigables con el medio ambiente en comparación con el benceno. La hidroisomerización de *n*-alcanos es un proceso importante para mejorar el octanaje de la gasolina en la industria petrolera [1].

Los catalizadores de hidroisomerización son bifuncionales, contienen un sitio ácido para la isomerización de la estructura del hidrocarburo lineal y un sitio metálico para la hidrogenación/deshidrogenación [2-3]. Los sitios ácidos suelen ser proporcionados por el soporte sólido, como la sílice-alúmina [4], óxidos metálicos [5], tamices moleculares de silicio y aluminio [6] y de fosfatoaluminosilicio (SAPO) [7].

Los sitios metálicos generalmente contienen metales nobles (platino, paladio) [8], níquel [9] y fosfuros de metales de transición. Entre los metales nobles, especialmente el platino, presentan una alta actividad y selectividad en la hidroisomerización de *n*-alcanos. Los catalizadores bimetalicos de Pt-Re soportados en alúmina se utilizan principalmente en reacciones de isomerización [10]. La modificación de los catalizadores de Pt-Re/ γ -Al₂O₃ por diferentes promotores, es una alternativa para aumentar su actividad de isomerización y desarrollar mejores características tales como selectividad, termoestabilidad entre otras [11].

En este trabajo se propuso la preparación de catalizadores Pt-Re/ γ -Al₂O₃ a diferentes concentraciones de los metales y su evaluación catalítica a nivel de planta microcatalítica, en el proceso de hidroisomerización de *n*-heptano, y que posteriormente puedan ser evaluados a nivel planta piloto, para que en un futuro puedan ser una alternativa de catalizadores potenciales para mejorar la calidad de gasolina.

Materiales y Métodos

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación húmeda, a partir del soporte de γ -Al₂O₃ y las soluciones acuosas de los metales correspondientes a partir de los precursores H₂PtCl₆·6H₂O y NH₄ReO₄ para cada catalizador. La caracterización fisicoquímica de los catalizadores obtenidos, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X de polvos (DRX), fisisorción de nitrógeno a 77 K utilizando el método BET, que permitió determinar el área específica, tamaño y volumen de poro, el análisis se llevó a cabo en un equipo de la marca Micrometrics, modelo Tristar II. La actividad catalítica se llevó a cabo en una Planta Microcatalítica equipada con un reactor tubular de lecho fijo, empleando 3.5 g de catalizador, la temperatura de reacción fue de 350, 390 y 430 °C, flujo de H₂/*n*-heptano =1 y una presión de 5 bar. Se tomaron muestras cada 30 minutos por 2 h, y se analizaron los productos mediante cromatografía multidimensional en un cromatógrafo de gases Reformulyzer M4 marca Agilent Technologies 7890B, equipado con una columna capilar y un detector de ionización de flama (FID), se empleó el método PIANO para el análisis por familias de hidrocarburos obtenidos.

Resultados y Discusión

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación húmeda [12] a partir de las soluciones acuosas de los metales correspondientes para cada catalizador y la caracterización de catalizadores mediante fisisorción física de nitrógeno. Los valores de área específica BET de los catalizadores están entre 90 y 115 m²/g. En la Figura 1 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ del soporte (γ -Al₂O₃) y los materiales con diferente contenido de Pt (0.3 y 3%). Para todos los casos se observan isotermas de adsorción de tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, características de sólidos mesoporosos; e histéresis de tipo H1 características de sólidos conformados por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos o conglomerados de partículas esféricas con tamaños y forma uniformes.

Tabla 1. Propiedades texturales de los catalizadores.

Propiedad	Catalizador		
	Pt-Re/ γ -Al ₂ O ₃ (0.3%)	Pt-Re/ γ -Al ₂ O ₃ (3%)	Cat. comercial
Área específica (m ² g ⁻¹)	90.4	90.4	115.4
Diámetro de poro (nm)	20.9	16.6	16.2
Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	0.58	0.65	0.51

El método Brunauer-Emmett-Teller (BET) permitió conocer el tamaño y volumen de los poros, mientras que el de Barret-Joyner-Halenda (B.J.H) brindo información sobre la forma de los poros que presenta el soporte y los materiales impregnados (Tabla 1).

Los patrones de DRX obtenidos de los catalizadores con diferente contenido de Pt (Fig.2) muestran picos de difracción representando las diferentes fases cristalinas en el soporte y de los catalizadores que contienen Pt. Todos los sólidos, γ -Al₂O₃, 0.3%Pt/Al₂O₃ y 3%Pt/Al₂O₃, muestran picos que aparecen en ángulos $2\theta = 67.27, 45.86, 39.48, 32.22$ y que son característicos de la fase γ -Al₂O₃. Sin embargo, el patrón de DRX del catalizador Pt-Re/Al₂O₃ (Pt 3 y Re 0.3%) muestra una nueva banda en valores de $2\theta = 40.25^\circ$ que corresponde a la fase cristalina de Pt metálico y que fue confirmada con la carta cristalográfica JCPDF-01-087-0640. No se detectaron picos relacionados con las especies de Renio, esto probablemente atribuido a su bajo contenido (0.3%).

Las condiciones de temperatura de la evaluación catalítica en la planta microcatalítica se observa (Fig. 3) un incremento de compuestos aromáticos de 1.45 a 43 (v/v %) a temperatura de 340 a 430 °C respectivamente. Adicionalmente, el análisis cualitativo de los productos de isomerización mediante cromatografía de gases multidimensional, mostró principalmente compuestos aromáticos C₇ (tolueno) con un 43 % (v/v) e isoparafinas C₇ (Fig.3 y 4). Los compuestos aromáticos e isoparafinas son importantes en cuanto a la composición química de la gasolina, ya que contribuyen en mayor medida a incrementar el índice de octano, y que se ve reflejado en la calidad de las gasolinas.

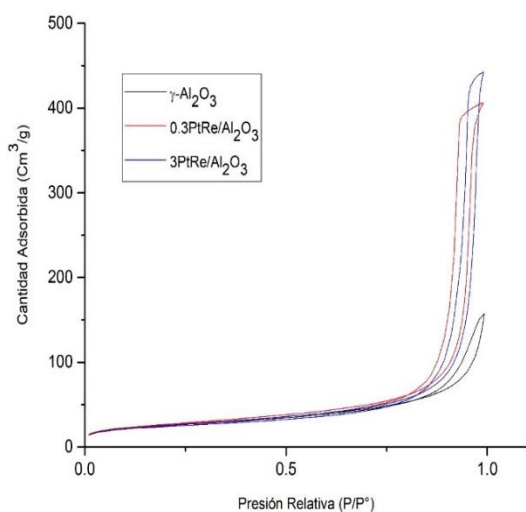


Figura 1. Isotherma de adsorción-desorción de N₂.

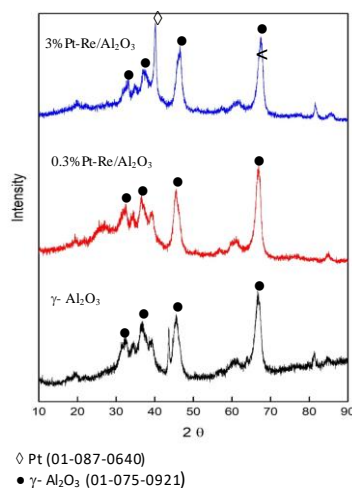


Figura 2. Difractogramas de los catalizadores.

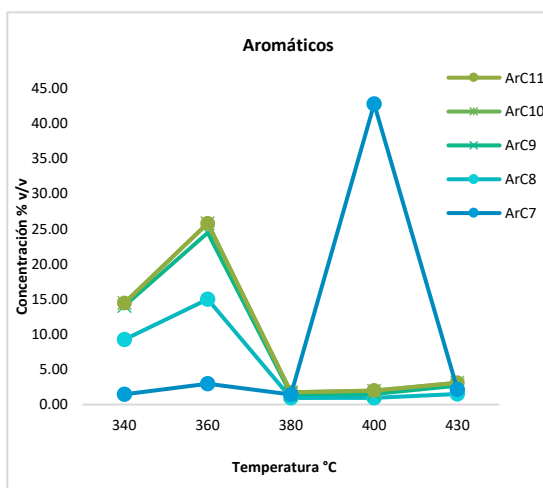


Figura 3. Efecto de la temperature de reacción en aromáticos (Pt-Re/ γ -Al₂O₃ (3%))

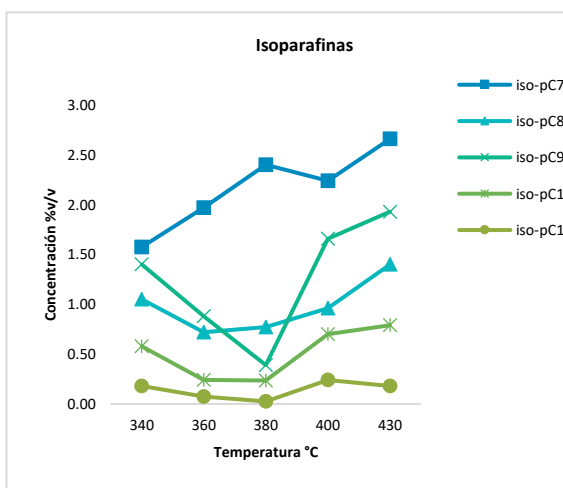


Figura 4. Efecto de la temperature de reacción en iso-parafinas (Pt-Re/ γ -Al₂O₃ (3%))

Conclusiones

Los datos obtenidos indican que aumentar la concentración de Platino mejora la actividad catalítica, así como también a temperaturas altas de operación en el proceso de evaluación catalítica aumenta la formación de compuestos aromáticos e isoparafinas en la hidroisomerización de *n*-heptano. Los resultados también mostraron mayor selectividad hacia la producción de compuestos aromáticos e isoparafinas C₇.

Agradecimientos

Este proyecto fue apoyado por el Programa para el Desarrollo Profesional Docente, (PRODEP), Apoyo a la incorporación de nuevo Profesor Tiempo Completo, convocatoria 2018 (Núm. 511-6/18-8661).

Referencias

- [1] Zhichao Yang, Yunqi Liua, Dandan Liu, Xiangtong Meng, Appl. Catal. A, General 543 (2017) 274–282.
- [2] J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas, Appl. Catal. A 170 (1998) 139–144.
- [3] J. Walendziewski, B. Pniak, Appl. Catal. A 250 (2003) 39–47.
- [4] R.S. Paris, M.E. L'Abbate, L.F. Liotta, V. Montes, M. Boutonnet, Catal. Today 275 (2016) 141–148.
- [5] W. Li, K. Chi, H. Liu, H. Ma, W. Qu, C. Wang, Appl. Catal. A 537 (2017) 59–65.
- [6] P. Mériaudeau, V.A. Tuan, V.T. Nghiem, S.Y. Lai, L.N. Hung, C. Naccache, J. Catal. 169 (1997) 55–66.
- [7] J.M. Campelo, F. Lafont, J.M. Marinas, J. Catal. 156 (1995) 11–18.
- [8] Albertazzi, S.; Busca, G.; Finocchio, E.; Glockler, R.; J. Catal. 223 (2004) 372–3.
- [9] QI Suitao, YU Weiting, W. W. Lonergan, Bolun, J. Cat. 31 (2010) 955-960
- [10] S. A. D'Ippolito, C. R. Vera, Florence Epron, Carlos L. Pieck, Catal. Today 133–135 (2008) 13–19.
- [11] P.G. Smirniotis, E. Ruckenstein, J. Catal. 2 (1993) 526.
- [12] M.A. Vicerich, C. Especel, V. M. Benítez, F. Epron, C. Pieck, 407 (2011) 49-55.

RUPTURA DE UN MODELO DE PARAOXÓN CON UNA SALICILENGUANILHIDRAZONA MEDIANTE UNA CATÁLISIS ÁCIDO-BASE.

Andya Josephine Ramírez Irigoyen¹; Karen Ochoa Lara¹; Refugio González - Pérez¹; Sandra Mónica González-Martínez². **David Octavio Corona-Martínez**¹ dvcch@gmail.com. ¹Universidad de Sonora, Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. Blvd. Luis Encinas y Rosales S/N. Col. Centro, C. P. 83000, Hermosillo, Sonora. ²Departamento de Ciencias de la Salud. Universidad de Sonora. Blvd. Bordo nuevo s/n. Cd. Obregón Sonora.

Email: dvcch@gmail.com

Resumen

En el presente trabajo se muestra el estudio de evaluación catalítica de un compuesto de tipo guanilhidrazona en la ruptura del triéster modelo de paraoxón el NPDPP en dos medios, en 80% en volumen de DMSO con agua y en agua pura. Los estudios catalíticos consistieron en perfiles de concentración y neutralización para confirmar la catálisis por el compuesto y además conocer la especie más activa catalíticamente. El compuesto presentó constantes catalíticas en la ruptura del NPDPP muy prometedoras con valores de 0.5 a 1.4 L mol⁻¹ s⁻¹ en una amplitud de valores de pH en agua.

Introducción

Los triésteres de fosfato se han empleado como pesticidas agrícolas, insecticidas y armas químicas durante muchos años [1]. Estos compuestos actúan sobre el sistema nervioso inhibiendo la enzima acetilcolinesterasa, y una exposición prolongada generar daño cerebral. Esto ha generado un amplio debate sobre su uso como pesticidas [2], incluso en algunos países ha sido prohibido su uso. Debido a la baja reactividad de estos compuestos en el ambiente y sus daños colaterales, es de gran interés el desarrollo de agentes que puedan llevar a cabo su ruptura para poderlos usar como tecnologías de remediación, tratamiento de intoxicación o incluso inactivar armas químicas. Con este fin se han utilizado una variedad de compuestos muy variados, desde oximatos, compuestos de coordinación y otros [3]. Las oximas han sido compuestos muy socorridos con este fin, inclusive el tratamiento para la intoxicación por compuestos organofosforados es una oxima. En consideración a lo anterior, en el presente trabajo se muestra un compuesto tipo guanilhidrazona derivada del salicilaldehído, en la cual se puede tener la ventaja de tener al fenol como nucleófilo y la guanidina puede intramolecularmente eliminar al fosfato generado por la transesterificación.

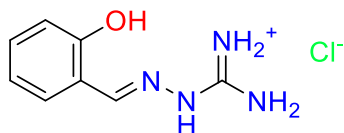
Materiales y Métodos

La guanilhidrazona derivada del salicilaldehído se sintetizó previamente, se purificó y una vez caracterizado se hicieron los estudios catalíticos para evaluar su capacidad de romper el triéster modelo de paraoxón, el *p*-nitrofenil difenil fosfato, NPDPP. Los estudios catalíticos se probaron en dos medios, en agua con 1% de DMSO (por cuestiones de solubilidad del NPDPP) y en 80% en volumen de DMSO con

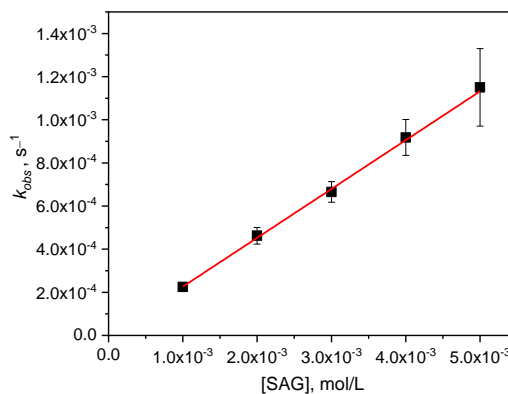
agua. Los estudios en DMSO al 80% consistieron en realizar perfiles de concentración, es decir, evaluar el efecto sobre la constante de rapidez a diferentes concentraciones del catalizador a un porcentaje de neutralización fijo del mismo (pH constante). Además, se hicieron perfiles de neutralización, en donde se ve el efecto del grado de neutralización del catalizador a una concentración fija de catalizador sobre la constante de rapidez de la ruptura del triéster. En los estudios se evaluó la ruptura del NPDPP por espectrofotometría de absorción electrónica en un equipo de arreglo de diodos con control de temperatura a 37°C. Los experimentos realizados en agua fueron los mismos que los realizados en las mezclas de DMSO con agua. La concentración del catalizador varió de 1 a 5 mmol/L y la concentración del sustrato fue de 50 $\mu\text{mol/L}$, para mantener condiciones de pseudoprimer orden.

Resultados y Discusión

El cloruro amino(2-(2-hidroxibenziliden)hidrazinil)metaniminio (SAG), el cual se muestra en la figura 1a, fue sintetizado previamente y una vez caracterizado se hizo su evaluación catalítica hacia la ruptura del triéster de fosfato el NPDPP a 37°C. El primer medio para evaluar fue en 80% en volumen de DMSO con agua ya que en esta mezcla se disminuye notablemente la contribución de la catálisis básica específica, por lo que se permite evaluar la catálisis por el compuesto SAG sin contribuciones importantes por la catálisis por los iones hidróxido. Para conocer si el compuesto participaba en la catálisis ácido-base se hizo la evaluación del efecto de la concentración del catalizador SAG en fracciones de neutralización 1:1, 1:1.5 y 1:2, ya que el compuesto tiene dos grupos ionizables (los valores de pKa fueron determinados por potenciometría en el mismo medio a la misma temperatura). En la figura 1b se muestra el perfil de concentración obtenido en la fracción de neutralización de 1:1.5, en él se observa que, si existe la actividad catalítica del compuesto, ya que hay una dependencia de la constante de rapidez con la concentración del catalizador. Una vez que se encontró evidencia de la capacidad catalítica del compuesto SAG se hizo un perfil de neutralización para conocer que parte es la más activa del catalizador, ya que por estructura tiene dos grupos que podrían participar, el fenol y la guanidina.



a



b

Figura 1. a) Estructura del compuesto SAG utilizado como catalizador. b) Efecto de la concentración del catalizador en la ruptura del NPDPP a 37°C a un valor de pH calculado de 13.9 en DMSO al 80% en volumen con agua.

En el perfil de neutralización que se muestra en la figura 2, se observa una forma sigmoïdal con un punto de inflexión en el valor que corresponde a la proporción 1:1.75 de neutralización, lo que corresponde a un valor de pH donde están presentes las especies fenolato y guanidina y fenolato y guanidinio en un 50% cada una. Al subir a una fracción de neutralización 1:2 que es cuando ambos grupos están completamente desprotonados, se observa que la capacidad catalítica se estaciona en un valor. Esto puede deberse a que la especie más activa del catalizador es el ion fenolato con la guanidina desprotonada, por lo que la forma más probable en la que se lleve a cabo la ruptura es mediante un ataque nucleofílico por parte del fenolato que cuando ya no está protonado el guanidinio le permite unirse mejor, ya que este último podría interaccionar intramolecularmente y por ende no permitir la máxima actividad del catalizador. En la tabla 1, se muestran los valores de las constantes obtenidas en la mezcla para cada una de las fracciones de neutralización mencionadas.

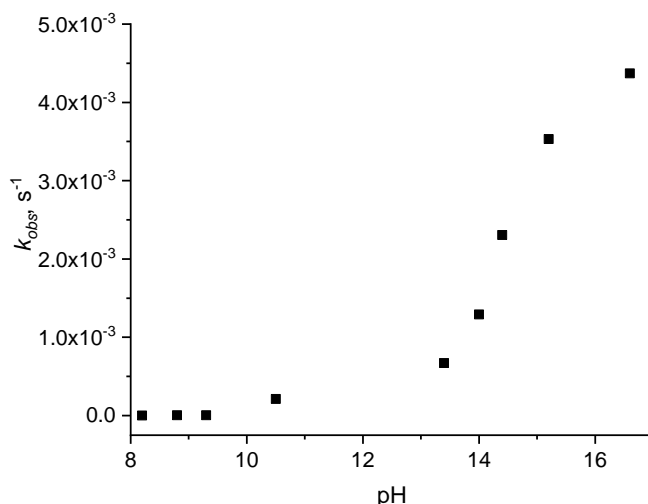


Figura 2. Perfil de neutralización del catalizador SAG 5 mmol/L en la ruptura del NPDPP a 37°C en DMSO al 80% en volumen con agua.

Tabla 1. Constantes catalíticas en diferentes proporciones de neutralización y diferentes medios. Los valores entre paréntesis representan la desviación estándar de los valores obtenidos en todos los experimentos.

	DMSO:H ₂ O 4:1	H ₂ O
Proporción catalizador:base	$10^3 k_{cat}$, L mol ⁻¹ s ⁻¹	$10 k_{cat}$, L mol ⁻¹ s ⁻¹
1:1	4(0.07)	5.26(0.21)
1:1.5	222(6)	9.55(0.13)
1:2	355(20)	13.60(0.39)

Debido a los resultados obtenidos en la mezcla de DMSO con agua, se hicieron estudios en agua (con un 1% de DMSO debido a la solubilidad del sustrato). En la figura 3a se muestra el perfil de concentración en agua y en la 3b el perfil de neutralización. Ambos experimentos se hicieron de la misma forma que los realizados en la mezcla de DMSO con agua. Además, en la tabla 1 se muestran los resultados encontrados en agua. Como podemos observar en agua, la actividad catalítica tiene la misma tendencia que en la mezcla de DMSO acuoso pero los valores son mejores en cuanto a las constantes de rapidez. Los valores medidos fueron corregidos por la posible contribución de la catálisis básica específica, la cual es baja, pero existe a diferencia de la mezcla con DMSO al 80%. Estos resultados son prometedores, ya que las constantes catalíticas obtenidas con el modelo del pesticida paraoxón son muy competitivas con los informados para algunas oximas y tienen valores considerables incluso a valores de pH ligeramente alcalinos en agua. Una posible forma de participar del catalizador, aunque faltan más estudios para dar mayor evidencia, sería mediante el ataque por parte del fenolato al fósforo, por lo que es posible que se una al fósforo y existe la posibilidad que después el mismo fosfato sea roto intramolecularmente asistido por el fragmento guanidina. Faltan estudios por realizar, pero el presente trabajo puede dar pie a resultados muy interesantes.

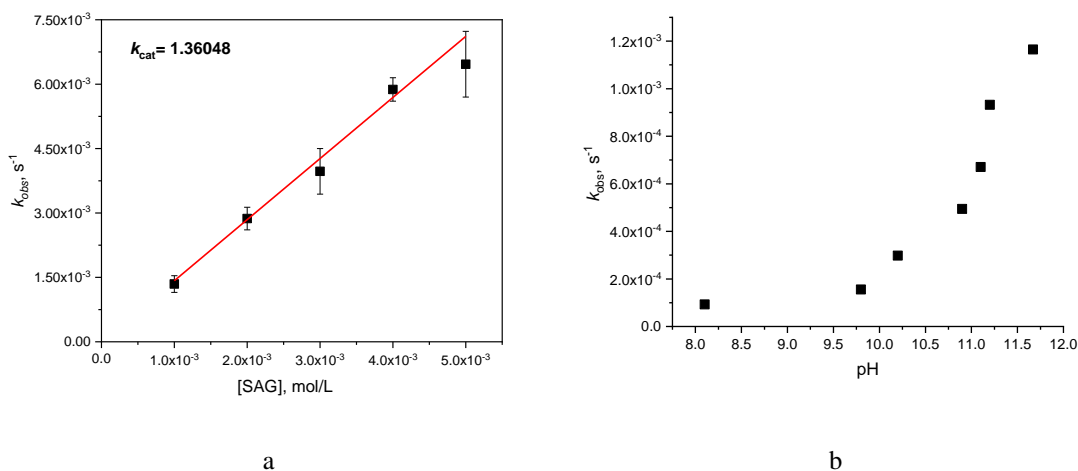


Figura 4a) Perfil de concentración del catalizador SAG en la ruptura del NPDPP a 37°C en agua. b) Perfil de neutralización en la ruptura del NPDPP con SAG en agua.

Conclusiones

Con los resultados encontrados en este trabajo se encontró que el compuesto SAG presenta actividad catalítica en la ruptura del modelo de pesticida el NPDPP en mezclas DMSO con agua al 80% y en agua. Los perfiles de neutralización muestran un comportamiento típico de una catálisis ácido-base general, que en el caso del compuesto puede ser llevado a cabo por el fragmento fenolato, tal como una topoisomerasa lo hace. Por los resultados obtenidos en agua se tiene la perspectiva de continuar con estudios de tipo

mecanístico para conocer las rutas mediante la cual se rompe el triéster de fosfato y buscar una posible aplicación con la utilización del compuesto.

Bibliografía

- [1] (1) Sogorb, M. A.; Vilanova, E. *Toxicol. Lett.* 2002, 128, 215-228. Raushel, F. M. *Curr. Opin. Microbiol.* 2002, 5, 288-295. Ely, F.; Foo, J. - L.; Jackson, C. J.; Gahan, L. R.; Ollis, D. L.; Schenk, G. *Curr. Top. Biochem. Res.* 2007, 9, 63-78. Kirby, A. J.; Nome, F. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48, 1806-1814.
- [2] Erickson, B. E. *C&EN* 2017, 95, 27-30.
- [3] Wilson, C. Cooper, N. J. Briggs, M. E. Cooper, A. I. Adams, D. J. *Org. Biomol. Chem.* 2018. 9285-9291. Orth, E. S. Wanderlind, E. H. Medeiros, M. Oliveira, P. S. M. Vaz, B. G Eberlin, M. N. Kirby, A. J. Nome, F. J. *Org. Chem.* 2011. 8003-8008. Kennedy, D. J. Mayer, B. P. Baker, S. E. Valdez, S. A. *Inorganica Chimica Acta.* 2015. 123-131. Orth, E. S. Almeida, T. G. Silva, V. B. Oliveira, A. R. M. Ocampos, F. M. M. Barison, A. J. *Mol. Cat. A: Chem* 2015. 93-98.

FOTODEGRADACION DE FENOL CON HDL DE MG-AL Y ZN-AL

Claudia Martínez Gómez^{1*}, Araceli Jacobo Azuara¹, G. del Ángel Montes², Ramón Zarraga Núñez¹, Francisco Tzompantzi²,

¹Departamento de Química, DCNE, Universidad de Guanajuato, Lascurain de Retana No. 5 Centro, C.P. 36000, Guanajuato, Guanajuato México.

²Departamento de Química Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc. C.P. 09340 Ciudad de México, CDMX

*claudia.martinez@ugto.mx

Palabras clave: Fenol, Fotocatalisis, Hidroxidos doblelaminares

Resumen

Hoy en día la escases del agua es uno de los más grandes retos de la humanidad, pues las aguas de desecho contienen moléculas de difícil degradación las cuales son muy tóxicas para la salud humana, debido a esto el reciclaje de esta resulta un reto y una alternativa, la Fotodegradación catalítica es uno de los más prometedores métodos pues se han obtenido buenos resultados, degradando hasta 100% de los contaminantes, desde hace unos 5 años se han estado utilizando materiales con propiedades fotocatalíticas que han demostrado ser eficientes en este tipo de reacciones, como los hidróxidos doble laminares y debido a su efecto memoria prometen ser una buena opción, debido a esto en este proyecto se trabajó con hidrotalcitas y también hidróxidos doble laminares obteniendo buenos resultados pues estos materiales han demostrado capacidad para la degradación de Fenol.

Introducción

Hoy en día uno de los problemas más graves que enfrenta la humanidad es la escasez de agua potable, motivo por el cual existen diferentes proceso encargados del estudio de la remediación de dicho recurso, en este tenor, la fotodegradación catalítica es uno de los procesos que han mostrado ser eficientes dado que es un proceso capaz de degradar en su totalidad una amplia gama de moléculas tóxicas y de difícil degradación, sin embargo el éxito de este proceso se debe en gran medida al material que se utilice, siendo el TiO_2 el material más utilizado, sin embargo este material tiene dos principales limitantes, la primera es la rápida recombinación del par electrón-hueco y la segunda la baja área específica, de ahí que se han buscado diferentes alternativas para remediar esta situación, dentro de las cuales se encuentra el uso de otros materiales, dentro de los cuales podemos encontrar al CeO_2 , ZnO , son, etc; sin embargo el uso de materiales con propiedades fotocatalíticas han demostrado ser una buena opción, dentro de estos encontramos a los HDL's, debido a esto este trabajo se enfoca al estudio de la fotodegradación catalítica con HDL de Mg y Zn.

Metodología

Se sintetizaron HDL con Mg y con Zn usando el método de co-precipitación, posteriormente fueron secadas y tratadas térmicamente a 300°C, posteriormente se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: Espectroscopia UV-vis, Fisisorción de N₂, Difracción de rayos X y la reacción se siguió mediante espectroscopia de UV-vis y Análisis del Carbono orgánico total.

Resultados

Los materiales sintetizados fueron analizados mediante la difracción de rayos X, en la Figura 1 se puede observar los difractogramas del material con Zn y con Mg, en este se observa claramente los picos característicos para los dos materiales, por otro lado también se analizaron mediante espectroscopia de UV-vis para determinar el valor de Eg obteniendo valores de 3.17 y 4.4 respectivamente.

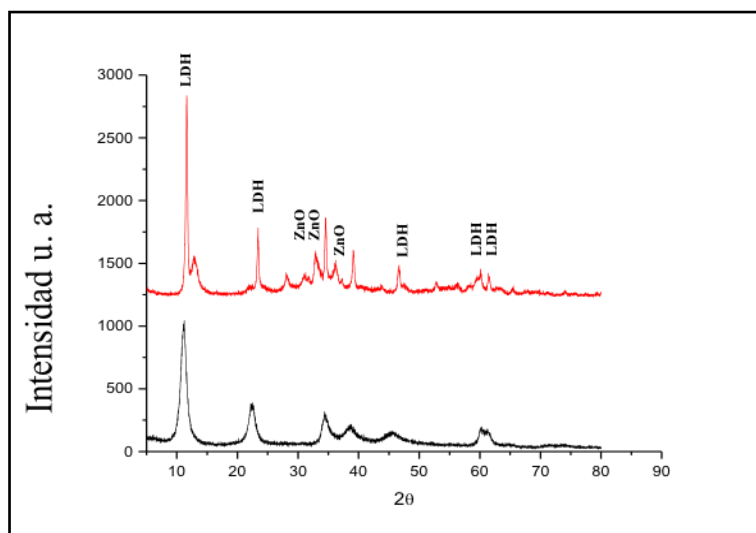


Fig. 1 Difractogramas de HDL de Zn y Mg

Por otro lado, en la figura 2 se observa que el material de Zn degradó el 95 % de Fenol, siendo más eficiente que el material de Mg, el cual solo degradó el 40%.

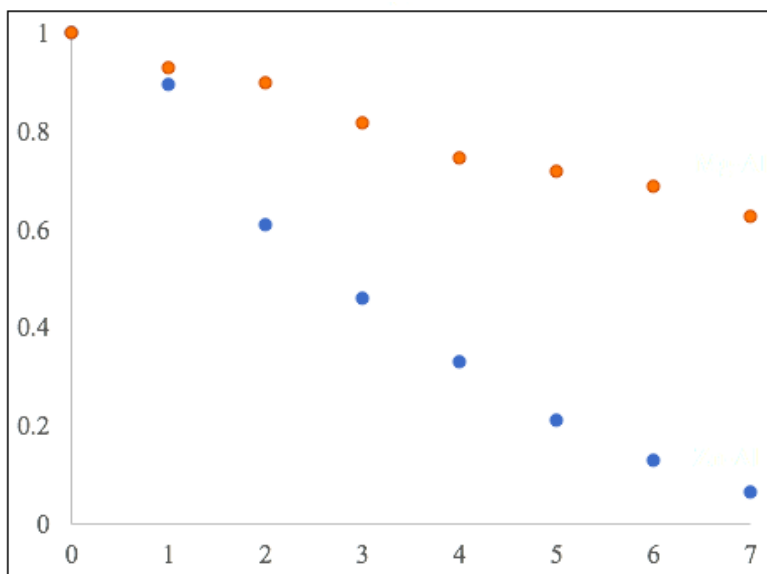


Figura 2. Grafica de Degradación relativa de Fenol

Conclusiones

El HDL de Zn-Al presenta mayor cristalinidad, y un valor de E_g similar al TiO_2 fase anatasa. El área específica no fue determinante en esta reacción, pues aun cuando el Mg-Al presenta un área de $300\text{m}^2/\text{g}$ no tuvo la misma eficiencia en la degradación de Fenol. Las propiedades fisicoquímicas de la HDL de Zn-Al proporcionan mayor actividad en la degradación de Fenol como resultado de sus propiedades fisicoquímicas.

Bibliografía:

- [1] P. Venkata Laxma Reddy, Ki-Hyun Kim, A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides, *Journal of Hazardous Materials* 285 (2015) 325–335
- [2] Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga, Antonio Salvio Mangrich, José Eduardo Ferreira da Costa Gardolinski, Fernando Wypych, Chemical modification of zinc hydroxide nitrate and Zn–Al-layered double hydroxide with dicarboxylic acids, *Journal of Colloid and Interface Science* 320 8–176
- [3] K.Y. Foo, B. Hameed, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 1–11.
- [4] Catálogo Oficial de Plaguicidas 2004 de la Comisión Intersecretarial para el Control del Proceso y Uso de Plaguicidas, Fertilizantes y Sustancias Tóxicas (CICOPLA FEST), México, 2004
- [5] M. Alvarez, T. López, J. Odriozola, M. Centeno, M. Domínguez, M. Montes, P. Quintana, D. Aguilar, R. González, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 34–41

APLICACIÓN DE PRECURSORES CATALÍTICOS DE HIERRO EN LA PRODUCCIÓN DE METANOL

Q. Israel Tonatiuh Pulido Díaz¹, Dra. Karla Patricia Salas Martín¹, Dra. Itzel Guerrero Ríos¹

¹Catalysis and Organometallics Laboratory (CATOL), L-217, Edif. B, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, CDMX 04510, México.

israeldiaz1811@gmail.com, kpsalas@unam.mx, itzelgr@unam.mx

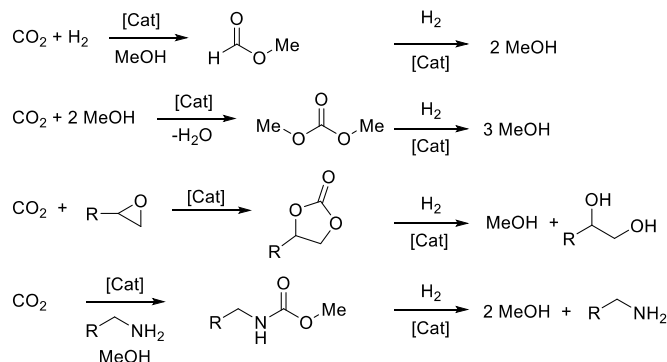
Resumen

La reducción del CO₂ a metanol es de interés general en el contexto llamado “Economía de metanol”. [1] Este comprende la captura y transformación del CO₂ para su posterior reducción a metanol, ya que el metanol es una excelente alternativa como combustible. Aunque la mayoría de los esfuerzos se han centrado en catalizadores heterogéneos basados en metales preciosos, el desarrollo de catalizadores moleculares bien definidos con metales abundantes es particularmente interesante debido a la posible mejora de la actividad y condiciones de reacción. [1] En este trabajo se presentan rutas de síntesis de ligantes nitrogenados del tipo bis(imino/amino)piridina y su coordinación con sales de hierro(II) con aplicación en reacciones de hidrogenación de metilformiato a metanol en condiciones relativamente suaves (110° C, 50 bar H₂).

Introducción

Los cambios climáticos de nuestro planeta demandan la generación de protocolos en catálisis sostenible, que permitan a la sociedad hacer uso responsable de un gran número de compuestos químicos.[2] Recientemente, el uso de hierro en compuestos de coordinación empleados como catalizadores se ha hecho atractivo debido a su alta abundancia y baja toxicidad, más aún ha demostrado ser un catalizador eficiente para muchos procesos catalíticos de interés tanto industrial como académico tales como activación del enlace C-H, acoplamiento C-C, polimerización de alquenos, así como oxidaciones y reducciones de varios grupos funcionales químicas.[3]

Dentro del campo de la reducción de enlaces polares, se ha desarrollado una vasta gama de catalizadores basados en hierro y ligantes fosforados para la transformación de cetonas y aldehídos en alcoholes, [4] sin embargo, la reducción de ésteres, amidas, carbonatos y carbamatos ha sido poco explorada. [5] La hidrogenación de estos compuestos, los cuales pueden sintetizarse a partir de CO₂, se traduciría como una ruta alternativa para la obtención de metanol a partir de gases de efecto invernadero (Esquema 1). [6,7]

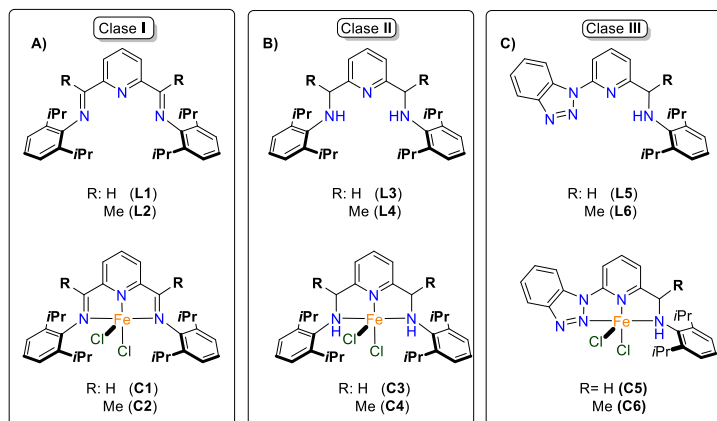


Esquema 1. Rutas de obtención de metanol basado en la hidrogenación de formiatos, carbonatos y carbamatos.[6]

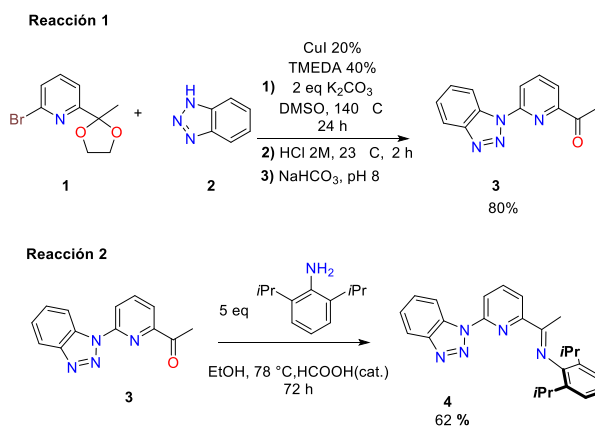
En este trabajo se busca estudiar la reacción de hidrogenación de metilformiato con catalizadores sustentables de hierro y ligandos nitrogenados tridentados (NNN) del tipo bis(imino)piridina (clase **I**, Esquema 2, A), bis(amino)piridina (clase **II**, Esquema 2, B) y (amino/imino)piridina (clase **III**, Esquema 2, C) dado que son ligandos accesibles y robustos en comparación con los análogos que contienen fósforo, de igual manera nos permitirá estudiar el efecto de la presencia del grupo N-H que se ha reportado favorece este tipo de transformaciones mediante un mecanismo en la segunda esfera de coordinación[4].

Resultados y discusión

Los ligandos y compuestos de coordinación de clase **I** (**L1**, **L2**, **C1**, **C2**) [8,9] son compuestos ampliamente reportados, fueron sintetizados conforme la literatura y su caracterización coincide con lo reportado (Esquema 2A). Los ligandos de clase **II** son fácilmente obtenidos a partir de los ligandos clase **I** mediante una reducción de Borch, (6.2 equivalentes de NaBH_3CN , en $\text{MeOH}:\text{THF}$, t.amb.) en condiciones suaves y rendimientos altos (> 95%), si bien **L3** y **L4** han sido reportados en la literatura [10,11] no han sido sintetizados de esta manera que es más accesible. **L3** y **L4** han sido caracterizados por RMN ^1H y ^{13}C coincidiendo con lo reportado (Esquema 2B). En los ligandos clase **II**, la interacción a centros de hierro no está favorecida debido a la presencia de nitrógenos con hibridación sp^3 poco coordinantes. Se probaron los precursores FeCl_2 (anhidro), $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$, $\text{Fe}(\text{Py})_4\text{Cl}_2$, [12,13] en condiciones de reflujo de tolueno bajo atmósfera inerte (N_2) por 18 h. no obteniendo los compuestos de coordinación deseados. Fue usando el precursor $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1.5}$ [14] con el que se obtuvieron resultados favorables con rendimientos del 80%. Los compuestos **C3** y **C4** fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja y susceptibilidad magnética, debido a que sólo se ha reportado **C3** [14] en la literatura se debe hacer una caracterización completa tratando en la medida de lo posible cristalizar estos compuestos.



Esquema 2. Ligantes a sintetizar: A) Clase **I**: bis(imino)piridina, B) Clase **II**: bis(amino)piridina, C) Clase **III**: aminobenzotriazolpiridina.



Esquema 3. Reacciones para la obtención de ligantes clases **III**

Las ligantes clases **III** se sintetizaron como se muestra en el Esquema 3 reacción 1 con un rendimiento global del 80%. [15,16] El compuesto **3** se hizo reaccionar con 2,6-diisopropilanilina y se obtuvo el compuesto **4** con un rendimiento del 62% como se muestra en el Esquema 3 reacción 2. Este compuesto servirá como precursor para la formación del ligante **L6** y el compuesto de coordinación **C6** (Esquema 2C)

Reacciones catalíticas preliminares

Los compuestos **C1** y **C3** (Figura 1), se evaluaron en la hidrogenación de formiato de metilo (Esquema 4). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1.

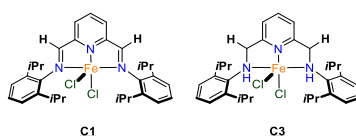
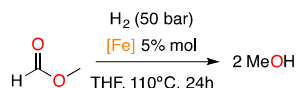


Figura 1. Compuestos evaluados en reacciones de hidrogenación



Esquema 4. Hidrogenación catalítica de formiato de metilo

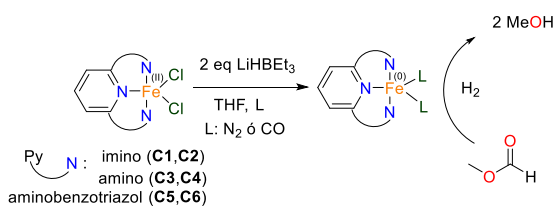
Tabla 1. Resultados de reacciones catalíticas

Entrada	[Fe]	%Conversión ^a	%Selectividad a MeOH ^{a,b}
1	-----	<1	n/d ^c
2	C1	60	11
3	C3	56	20

a) Determinado por cromatografía de gases con *o*-xileno como estándar interno; b) Posiblemente ácido fórmico o CO₂ como posibles productos que no pueden ser cuantificados por GC-FID. C) No determinado

Se puede observar en la Tabla 1 entrada 1 que no hay conversión en ausencia del compuesto de hierro, empleando como precursor catalítico **C1** (entrada 2) hay una conversión del 60 % con una selectividad del 11% a MeOH, por otro lado empleando **C3** (entrada 3) hay una conversión del 56 % con una selectividad del 20 % a MeOH, si bien los compuestos **C1** y **C3** tiene una conversión similar, la concentración de MeOH aumenta para **C3**, lo que es indicativo que la presencia del N-H favorece la hidrogenación a MeOH. Es posible que otros productos como el ácido fórmico y/o CO₂ se formen durante la reacción, por lo cual se emplearán otras técnicas analíticas para poder indentificarlos.

Con base en los resultados obtenidos se plantea realizar la reacción mostrada en el Esquema 5 y evaluar los catalizadores sintetizados optimizando las condiciones de reacción de hidrogenación. Posteriormente se harán estudios *in situ* de RMN para identificar las especies de hierro responsables de la actividad catalítica y así proponer un mecanismo de reacción razonable.



Esquema 5. Propuesta sintética para el mejoramiento de sistemas catalíticos de hierro para reacciones de hidrogenación.

Conclusiones preliminares

La obtención de ligandos nitrogenados **L1**, **L2**, **L3**, **L4** y los compuestos de coordinación **C1**, **C2**, **C3**, **C4** es sencilla y robusta lo cual permite tener variedad de posibles precursores catalíticos para la reacción de hidrogenación de formiato de metilo. Por otro lado, se implementaron nuevas rutas para la síntesis de **L5** y **L6** que funcionan como precursores para la formación de compuestos de hierro (**C5**, **C6**) que se espera tengan una mejor actividad hacia la hidrogenación de formiato de metilo comparados con los compuestos **C1** y **C3**.

Se propone evaluar catalíticamente los compuestos **C1-C6** en su forma reducida ya que se ha observado en compuestos similares [4] una mejora en la actividad hacia la hidrogenación de formiato de metilo a MeOH.

Sección Experimental

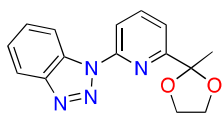
Todas las manipulaciones y reacciones fueron realizadas bajo atmósfera de inerte (N₂) usando técnicas estándar de Schlenk (a menos que se indique lo contrario). Los disolventes empleados fueron secados de acuerdo a la literatura. [17] Los reactivos fueron comprados a Sigma-Aldrich y se emplearon sin purificación adicional.

Los compuestos **2, L1, L2, C1, C2, C3** se sintetizaron conforme a la literatura con ligeras modificaciones y su caracterización corresponde a lo reportado, [8, 9, 13] el compuesto **1** se sintetizó conforme a la literatura. [15]

Los análisis de RMN de ¹H, ¹³C, COSY, HSQC y HMBC se realizaron en el espectrómetro de RMN de 9.4 T marca Varian, modelo VNMRS, ubicado en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI). Los espectros obtenidos fueron referenciados respecto a la señal del disolvente residual, los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hz.

Las reacciones de hidrogenación catalítica se realizaron en un sistema de multirreactores de acero inoxidable marca **Parr** modelo 5000, equipados con vasos de vidrio de 45 mL acoplados a una estación de trabajo de suministro de gases que permite trabajar desde 1 a 100 bar de presión. El seguimiento de reacciones catalíticas se realizó empleando un cromatógrafo de gases Varian 3800 acoplado a un detector FID y una columna capilar DB-WAX (30 m x 0.32 mm x 0.25 mm). El programa de temperatura empleado como su optimización y calibración se llevó a cabo en el grupo CATOL, Lab. 217 de la Unidad de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

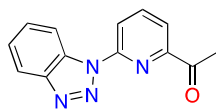
1-(6-(2-metil-2-(1,3-dioxolanil))-2-piridinil)-1H-benzo[1,2,3]triazol (**1**)



En un matraz Schlenk se colocó en sólido 2-bromo-6-(2-metil-2-(1,3-dioxolanil))piridina **1** (1.5 g, 6.2 mmol), benzotriazol **2** (0.891 g, 7.4 mmol), CuI (0.240 g, 1.23 mmol) y K₂CO₃ (1.7 g, 12.3mmol), se purgó el sistema con 3 ciclos vacío/N₂ y se agregó 25 mL de DMSO seco y degasado, a continuación se agregó TMEDA (0.374 mL, 2.5 mmol), obteniendo una suspensión gris, se agitó por 30 min a temperatura ambiente y se calentó a 90 °C por 24 h, tornándose la suspensión verde-azulada. Terminado el tiempo de reacción, la suspensión se vertió en un vaso de precipitados con agua y hielo (15 ml aprox.), posteriormente se extrajo con diclorometano (3 x 50 mL). Se juntó las fases orgánicas y se pasaron por una almohadilla de celita y sílice (5 cm) eluyendo con 25 mL de diclorometano. Se evaporó el disolvente y el residuo se purificó mediante una columna flash de sílica gel (10 cm de longitud, 7 cm de diámetro) usando como mezcal de disolventes éter de petróleo:AcOEt(2:1 v/v). Obteniéndose un sólido blanco cristalino que se secó bajo vacío toda la noche (1.4 g, 80 %R). ¹H RMN (CDCl₃, 400 MHz) δ (ppm): δ 8.74 (dt, J = 8.4, 0.9 Hz, 1H), 8.24 (dd, J = 8.2, 0.8 Hz, 1H), 8.11 (dt, J = 8.3, 0.9 Hz, 1H), 7.93 (dd, J = 8.2, 7.6 Hz, 1H), 7.62 (ddd, J =

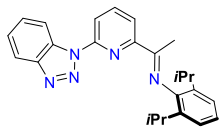
8.3, 7.0, 1.1 Hz, -4H), 7.56 (dd, $J = 7.6, 0.9$ Hz, 1H), 7.44 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.1$ Hz, 1H), 4.21 – 4.09 (m, 2H), 4.02 – 3.91 (m, 2H), 1.86 (s, 3H). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 160.24, 151.41, 146.86, 131.73, 129.08, 125.02, 119.83, 117.86, 115.19, 113.60, 108.54, 65.31, 25.34.

1-(6-(1H-benzo[1,2,3]-triazolil)-2-piridinil)-1etanona (3)



En un matraz de 50 mL se colocó (**1**) (1.3 g, 4.6 mmol), se agregó 20 mL de una solución de HCl 2M, obteniéndose una suspensión blanca, se calentó a 85 °C por 2 horas. Terminado el tiempo de reacción se diluyó la suspensión resultante con 15 mL de H₂O destilada, se enfrió con un baño de hielo y se agregó en sólido pequeñas porciones de NaHCO₃ hasta llegar a pH 8. Se dejó agitando 30 min a temperatura ambiente. La suspensión resultante se extrajo con diclorometano (3 x 50 mL) se evaporó el disolvente obteniéndose un sólido blanco, este se secó bajo vacío toda la noche (1.1512 g, 99 %R) ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8.64 (dt, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1H), 8.53 (dd, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1H), 8.16 (dt, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1H), 8.10 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.06 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.66 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.1$ Hz, 1H), 7.50 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.0$ Hz, 1H), 2.87 (s, 4H). ^{13}C RMN (CDCl_3 , 100 MHz) δ : 198.43, 151.95, 150.75, 146.86, 139.98, 131.24, 129.18, 125.16, 120.18, 120.11, 118.02, 114.14, 26.36.

(6-(1H-benzo[d][1,2,3]triazolil)2-piridinil)-N-(2,6-diisopropilfenil)etan-1-imina



En un matraz de 150 mL se colocó **3** (0.984 g, 4.13 mmol) y se agregó 80 mL de EtOH absoluto, formándose una suspensión, se agregó 2,6-diisopropilanilina (3.7 mL, 17.6 mmol) y 3 gotas de ácido fórmico, la reacción se calentó a reflujo durante 3 días tornándose en una disolución amarilla. Pasado el tiempo de reacción se evaporó $\frac{3}{4}$ del disolvente y se enfrió en baño de hielo obteniéndose un precipitado amarillo. El precipitado se filtró y se lavó con EtOH frío (3x5 mL). El sólido obtenido se purificó mediante columna flash de alúmina (10 cm de longitud, 7 cm de diámetro) usando como mezcal de disolventes Hex:AcOEt (96:4) obteniéndose un sólido amarillo cristalino. (1.0497g. 62%R). ^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz) δ (ppm): 8.68 (dt, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1H), 8.49 – 8.42 (m, 2H), 8.16 (dt, $J = 8.4, 1.0$ Hz, 1H), 8.08 (t, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.64 (ddd, $J = 8.3, 7.0, 1.1$ Hz, 1H), 7.48 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.1$ Hz, 1H), 7.25 – 7.19 (m, 2H), 7.15 (dd, $J = 8.7, 6.5$ Hz, 1H), 2.80 (hept, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H), 1.20 (dd, $J = 7.0, 2.9$ Hz, 13H).

Bibliografía

- [1] a) Klankermayer J.; Wesselbaum S.; Beydoun K.; Leitner W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7296–7343; b) Klankermayer J.; Leitner W., *Science* **2015**, *350*, 629–630; c) Liu Q.; Wu L.; Jackstell R.; Beller M.; *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5933.
- [2] Ludwig, J. R.; Schindler C. S.; *Chem*, **2017**, *2*, 313-316.
- [3] (a) Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217-6254, (b) Bauer, E. B. *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1341-1369. (c) Enthaler, S.; Junge, K.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3317. (d) Knölker, H-J.; Bauer, I. *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 3170-3387.
- [4] Morris, R. H. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10809-10826.
- [5] Sakakura, T.; Choi, J-C.; Yasuda, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365-2387.
- [6] Balaraman E.; Gunanathan C.; Zhang J.; Shimon L.; Milstein D. *Nature Chem.* **2011**, *3*, 609-614.
- [7] Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3, 1709-1742.
- [8] Mahbulul, A.; *J. Banglad. Acad. of Sci.* **2011**, *35*, 61-65.
- [9] Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; Mctavish, S. J.; Solan, G. A.; White, J. P.; Williams, D. J.; *Chem. Commun.* **1998**, *311*, 1, 849–850.
- [10] Lambic N.S.; Sommer R. D.; Ison E. A.; *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 2, 1170-1180.

- [11]Stephan D. S.; Greenberg S.; Graham T. W.; Chase P.; Hastie J.J.; Geier S. J.; Farrell J. M.; Brown C. C.; Heiden M. Z.; Welch C. G.; Ullrich M.; *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–12348.
- [12] J. Y. Wu, B. N. Stanzl, T. Ritter; *J. Am. Chem. Soc.*; **2010**, *132*, 38, 13214-13216.
- [13] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, S. Mastroianni, D. C. H. Oakes, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White and D. J. Williams, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 431–437.
- [14]R. J. Kern, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1962**, *24*, 1105-1109.
- [15] Bianchini C.; Giambastiani G.; Guerrero-Rios I.; Meli A.; Oberhauser W.; Sorace L.; Toti A.; *Organometallics*, **2007**, *26*, 20, 5066-5078.
- [16] Wang, L.; Liu N.; Dai B.; Hu H.; *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *29*, 6493–6500.
- [17] Williams B. D. G., Lawton M., *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 24,8351-8354.