

HACIA UN DISEÑO RACIONAL DE CATALIZADORES BASADOS EN TAMICES MOLECULARES.

INTRODUCCIÓN

Si consideramos que más del 90% de los procesos industriales conllevan alguna etapa catalítica, entenderemos la importancia económica de la catálisis. Si además pensamos que el objetivo a conseguir en cualquier reacción química es el de dirigir ésta hacia la formación de los productos deseados con un 100% de selectividad evitando así la formación, separación, y almacenamiento de subproductos, llegaremos a la conclusión de que la consecución de catalizadores altamente selectivos, el conocimiento de la naturaleza de los centros activos y los mecanismos a través de los cuales catalizan las reacciones, será un objetivo de primera magnitud en química fundamental.

Un paso determinante hacia el conocimiento de los centros catalíticamente activos, se dio al determinar la estructura de enzimas por difracción de Rayos X. Estos estudios estructurales permitieron también conocer el entorno atómico y estructural de los centros activos.^{1,2} A partir de ese momento, el conocimiento de la estructura de los centros activos de los enzimas, no solo permitió racionalizar el mecanismo de acción de estos catalizadores, sino que además sirvió de base a los ingenieros de proteínas para diseñar modificaciones en los grupos químicos vecinos del centro activo con el fin de aumentar la actividad y selectividad intrínseca del enzima. Los conocimientos desarrollados en este campo han permitido a algunos químicos e ingenieros químicos que trabajan en el campo de la catálisis inspirarse ("bioinspirarse") para diseñar catalizadores homogéneos y heterogéneos más activos y selectivos, consiguiendo en algunos casos "mimetizar" el funcionamiento de los enzimas. Así, si se pretenden desarrollar catalizadores que se le aproximen en su eficiencia se deberán tener en cuenta las características de los enzimas como catalizadores, y que se recogen de forma simplificada en los siguientes puntos:

- / Todos los centros activos son idénticos y están aislados.
- / Posibilidad de modular las propiedades electrónicas de los centros activos mediante los grupos químicos unidos al átomo central del centro activo.



Avelino Corma

Instituto de Tecnología Química, UPV-CSIC, Universidad Politécnica de Valencia, Avda. de los Naranjos s/n, 46022 Valencia
E-mail: acorma@itq.upv.es

- / Controlar la difusión de reactivos y productos mediante la interacción de estos con los grupos proteicos.
- / Adsorción y preactivación de los reactivos.

Si consideramos la primera y segunda característica, éstas se corresponderían muy bien con las de un catalizador formado por un complejo organometálico. En efecto, en este tipo de catalizadores todos los centros activos son iguales, están perfectamente definidos y pueden ser modificados variando la naturaleza de los ligandos. Sin embargo, la tercera y cuarta propiedad de un enzima resultarían más difíciles de mimetizar utilizando catalizadores formados por complejos organometálicos.

Si consideramos por otra parte catalizadores sólidos utilizados en procesos heterogéneos la situación ideal se podría dar si dispusiéramos de materiales cristalinos en cuya red se pudieran introducir los centros activos, y cuya estructura de poros estuviera formada por canales de dimensiones moleculares modificables. Estas propiedades se dan en un grupo de materiales microporosos cristalinos que se denominan zeolitas en el caso de aluminosilicatos, y zeotipos en el caso de silicatos de metales de transición y aluminofosfatos (ALPOs y MAPOs). En estos materiales, la red de microporos y cavidades perfectamente definidos (**Figura 1**) les confieren propiedades de tamices moleculares y pueden actuar como verdaderos microreactores catalíticos siempre que se hayan conseguido introducir en la red y/o en el canal los centros activos adecuados.

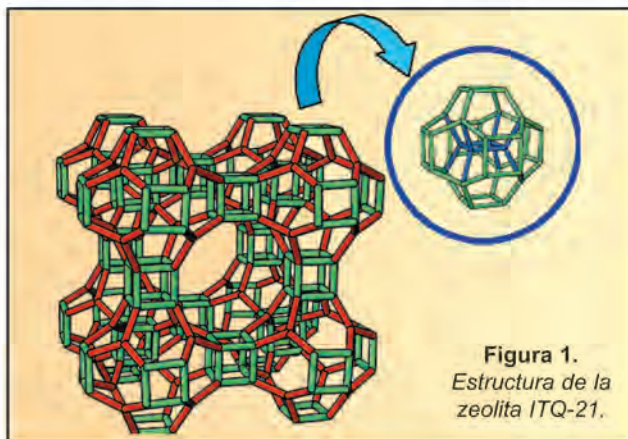


Figura 1.
Estructura de la zeolita ITQ-21.

TAMICES MOLECULARES INORGÁNICOS COMO CATALIZADORES HETEROGÉNEOS

En cualquier proceso catalítico heterogéneo con un catalizador sólido, se pueden considerar varias etapas consecutivas desde que el reactivo llega a la superficie del catalizador hasta que se obtiene el producto final. Estas etapas son:

- / Difusión del reactivo (o reactivos) a través de los poros del catalizador.
- / Adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador.
- / Reacción química propiamente dicha con formación del producto adsorbido.
- / Desorción del producto
- / Difusión del producto a través de los poros del catalizador.

En la mayor parte de los procesos industriales, y así se enseña todavía en muchos cursos de catálisis heterogénea, se considera que se debe evitar que las etapas de difusión y adsorción/desorción sean las controlantes del proceso. Sobre esta base, no resulta sorprendente que la mayor parte de los catalíticos hayan (y continúen) centrado toda su atención en controlar la selectividad del proceso catalítico mediante el diseño de los centros activos y de la etapa 3, del esquema anterior. Contrariamente a esto, los enzimas empiezan a controlar la selectividad de la reacción ya desde las etapas de difusión y adsorción. Deberíamos pues en catálisis heterogénea mimetizar a los enzimas y aumentar la selectividad del proceso global, controlando, si fuese posible, cada una de las etapas del proceso catalítico.

En el caso de las zeolitas, existe la posibilidad de ejercer dicho control si se tienen en cuenta algunas propiedades de estos materiales como catalizadores:

- / Dimensiones moleculares de los poros.
- / Elevada capacidad de adsorción y posibilidad de modular la polaridad de la superficie.
- / Posibilidad de modular las propiedades electrónicas de los centros activos.
- / Preactivación de las moléculas de reactivo en los poros, por efecto de los fuertes campos eléctricos y del confinamiento molecular.

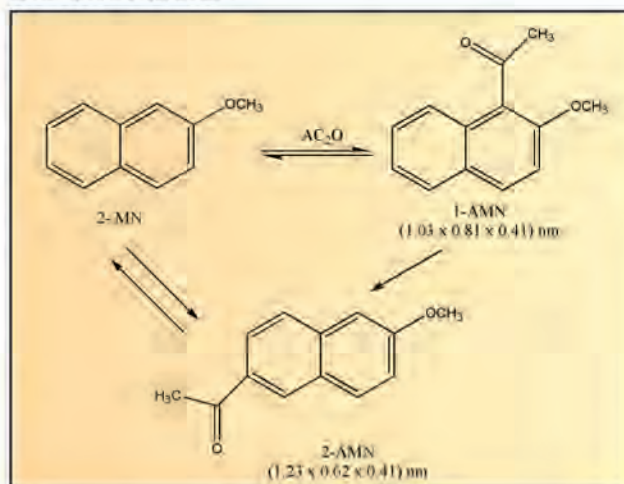
Control de la etapa de difusión molecular

Tal y como ocurre en el caso de los enzimas, las zeolitas con su red de canales de dimensiones definidas son capaces de discriminar, por tamaño y forma, potenciales reactivos y productos que difundan a velocidades diferentes,³ así como distintos estados de transición. Basándose en el principio de tamiz molecular, se han diseñado catalizadores zeolíticos (algunos de ellos se han resumido en la **Tabla 1**) que permiten aumentar el octanaje de las gasolinas obtenidas por craqueo catalítico de fracciones del petróleo,⁴ mejorar el

Tabla 1. Ejemplos de algunas zeolitas con su dimensionalidad y diámetro de poro.

Zeolita	Dimensionalidad canales	Tamaño de poro (Å)
EU-1	1D (10MR)	[4.1x5.4]
ZSM-12	1D (12MR)	[5.6x6.0]
SSZ-24	1D (12MR)	[7.3x7.3]
CIT-5	1D (14MR)	[7.2x7.5]
Ferrierita	2D (10x8 MR)	[4.2x5.4] [3.5x4.8]
ZSM-5	2D (10x10 MR)	[5.1x5.5] [5.3x5.6]
Mordenita	2D (12x8 MR)	[6.5x7.0] [2.6x5.7]
ITQ-13	3D (10x10x9 MR)	[4.8x5.1] [4.8x5.7] [4.0x4.9]
ITQ-22	3D (12x10x8 MR)	[6.7x6.7] [5.9x5.0] [4.5x3.3]
SSZ-26	3D (12x12x10 MR)	[6.4x7.0] [7.0x5.9] [5.1x4.5]
Beta	3D (12x12x12 MR)	[6.7x6.7] [6.6x6.7] [5.6x5.6]
ITQ-17	3D (12x12x12 MR)	[5.9x6.5] [5.9x6.5] [6.3x6.3]
Faujasita	3D (12x12x12 MR)	[7.4x7.4] [7.4x7.4] [7.4x7.4]
ITQ-21	3D (12x12x12 MR)	[7.4x7.4] [7.4x7.4] [7.4x7.4]

rendimiento y las propiedades de lubricantes (isodesparafinado),⁵ aumentar el rendimiento en el isómero paraxileno durante la isomerización de metaxileno y desproporciónación de tolueno,⁶ o aumentar la selectividad a 2-acilmetoxinaftaleno (que es un intermedio en la síntesis del Naproxen) durante la acilación de 2-metoxinaftaleno:^{7,8}



En este último caso, una selección adecuada del catalizador zeolítico puede evitar que el producto de mayor tamaño (1-AMN) se forme dentro de los canales.

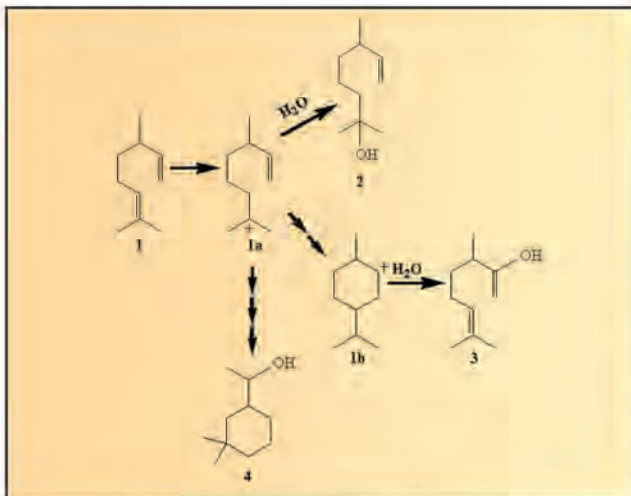
Un ejemplo análogo es la producción de 2,6-dialquilnaftaleno de utilidad como un intermedio para la obtención de precursores de polímeros. En este caso la relación 2,6-DMN/2,7-DMN puede aumentarse al mismo tiempo que se producen menos productos tri- y tetraalquilados si se utiliza zeolitas en lugar de los catalizadores convencionales de resinas.⁹

Control de las propiedades de adsorción

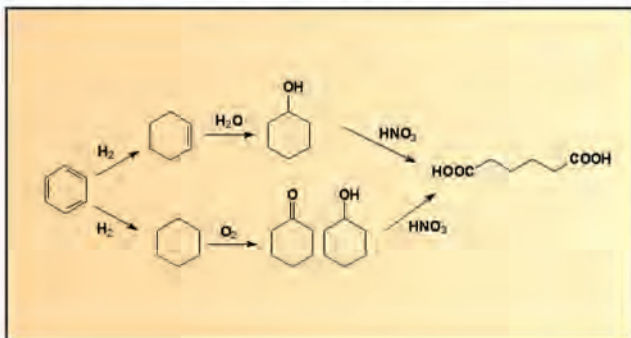
Los enzimas son capaces de seleccionar reactivos y estado de transición a través de "canales moleculares" que se abren y cierran debido a interacciones de van der Waals y dipolares entre determinados grupos del reactivo y de las proteínas del enzima. En otras pa-

labras, las propiedades de hidrofiliidad e hidrofobicidad del enzima son de vital importancia para controlar la difusión y adsorción de los reactivos. De acuerdo con esto, las propiedades catalíticas de una zeolita podrían mejorarse a través del control de sus propiedades de adsorción, y más específicamente a través de la variación de su polaridad.

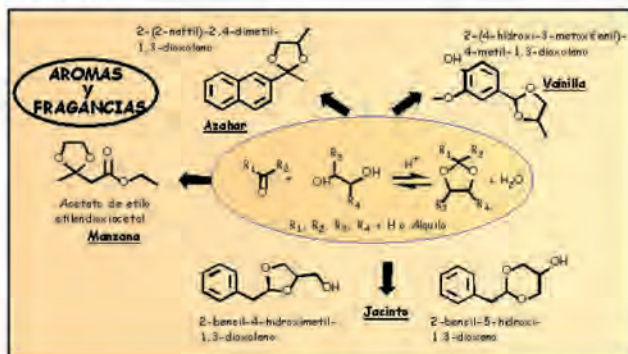
Zeolitas conteniendo cargas son normalmente materiales hidrófilos que, dependiendo del número de éstas pueden ser adsorbentes más o menos selectivos para moléculas polares o no polares. Por lo contrario, zeolitas con una red formada únicamente por tetraedros de silicio y sin defectos (silanoles internos) son materiales hidrófobos. Así pues, controlando el número de cargas (relación Si/Al) y el número de defectos (método de síntesis) es posible obtener catalizadores zeolíticos con un amplio rango de polaridades. El efecto de la polaridad del catalizador sobre su reactividad catalítica resulta especialmente notorio cuando se intentan hacer reaccionar moléculas con polaridad diferente. Este es el caso de la hidratación del hidromirceno con H₂O para obtener dihidromircenol que se utiliza en el campo de las fragancias. El proceso convencional utiliza H₂SO₄ como catalizador, que necesita de etapas de neutralización y destilación adicionales. Sin embargo, se ha mostrado¹⁰ que la utilización de una zeolita Beta hidrófoba como catalizador simplifica enormemente el proceso de hidratación.



De manera análoga, la compañía Asashi Chemicals obtiene ácido adípico a partir de ciclohexanol, obtenido a su vez por hidratación de ciclohexeno,¹¹ utilizando como catalizador una zeolita ZSM-5 hidrófoba.

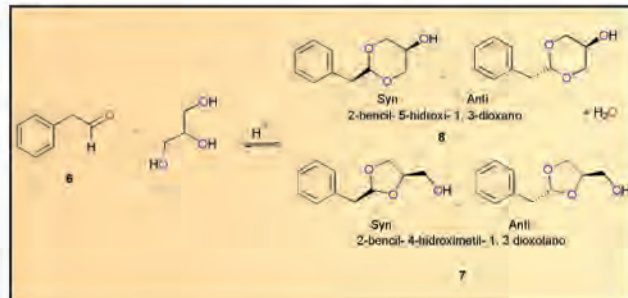


Finalmente, queremos mostrar como una adecuada combinación de centros ácidos y polaridad controlada del catalizador, ha permitido catalizar la síntesis de una serie de fragancias con conversiones y selectividades superiores al 95% utilizando zeolitas como catalizadores.

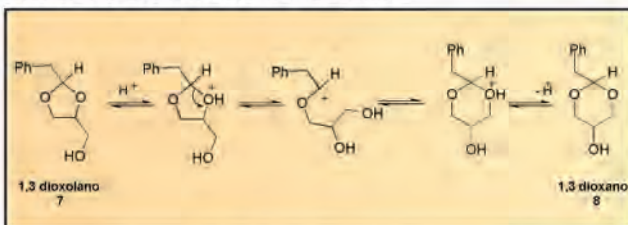


Selectividad de forma para el estado de transición

Cuando las reacciones catalíticas ocurren dentro de los poros de las zeolitas, el tamaño y la forma de los canales y cavidades pueden ser diseñados, en algunos casos, para seleccionar el estado de transición deseado entre varios que compiten.^{12,13} Por ejemplo, durante la síntesis del fenil acetil gliceril acetal con aroma a rosa:



se observa que la formación del 1,3-dioxolano (7) está cinéticamente favorecida con respecto al 1,3-dioxano (8), que es el producto termodinámicamente más estable y que se obtiene por isomerización del 1,3-dioxolano en el medio de reacción:



Esto quiere decir, que si se desea obtener el producto (7), con mejores características olfatorias, sería necesario operar a bajos niveles de conversión por paso. Sin embargo, si se comparan los tamaños moleculares del 2-bencil-5-hidroxi-1,3-dioxolano, del 2-bencil-5-hidroxi-1,3-dioxano, del hemiacetal y del intermedio catiónico de isomerización (Figura 2), se observa que así como ambos isómeros (7 y 8) presentan dimensiones moleculares similares, el intermedio catiónico es

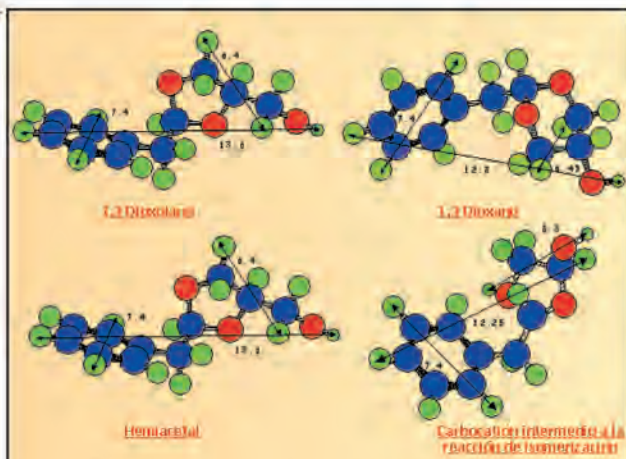


Figura 2. Tamaños moleculares de las fragancias 2-bencil-5-hidroximetil-1,3-dioxolano, del 2-bencil-5-hidroxi-1,3-dioxano, del hemiacetal y del intermedio catiónico de isomerización.

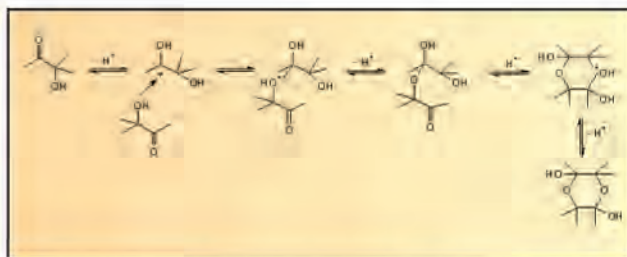
Tabla 2. Acetalización del fenilacetaldehído en presencia de zeolitas con distintas topologías y dimensiones de poros. 4.7% en peso de catalizador, 145°C, glicerinal/6=2 mol.mol⁻¹.

Zeolita	Relación 7/8
Y (USY)	1.6
SSZ-33	2.0
Beta	2.0
MCM-41	2.6
Mordenita	5.6
ZSM-5	7.7

más voluminoso. Basándonos en esto, y si se desea maximizar el rendimiento del isómero (7), podríamos llevar a cabo la reacción con un catalizador zeolítico cuyo diámetro de poro permitiese difundir al reactivo y producto, pero que no permitiese la formación del estado de transición de isomerización catiónico debido a restricciones geométricas en los poros. Los resultados de la **Tabla 2** muestran como, en efecto, la selección de una zeolita con geometría adecuada permite cuadruplicar la relación de isómeros (7)/(8) en el producto de reacción.

Un ejemplo en el que la selectividad de forma de la zeolita se comporta de manera similar al de un enzima (isomerasa triosefosfato) es la oligomerización o ciclodimerización de 3-hidroxi-3-metilbutan-2-ona (HMB).¹⁴ Así, el HMB con catalizadores ácidos convencionales evoluciona hacia una gran variedad de productos, cuya proporción depende del disolvente y de las condiciones de reacción utilizadas. Sin embargo, cuando la reacción se lleva a cabo utilizando una zeolita (Ferrierita) cuya estructura de poros contiene canales formados por anillos de 10 miembros y con dimensiones de 0.42 x 0.49 nm, que se cruzan con otros menores formados por anillos de 8 miembros, la reacción tiene lugar en los puntos de cruce y solo se obtiene un producto:

Poder controlar el efecto de forma sobre el estado de transición sería definitivo para controlar la selectividad de un catalizador sólido. Sin embargo, este efecto



deberá ser más limitado en zeolitas que en los enzimas debido a la rigidez de la estructura de la zeolita en contraposición a la más flexible y adaptable del enzima. A pesar de todo, pensamos que las posibilidades de las zeolitas, a este respecto, podrían aumentar si lográsemos controlar de forma adecuada los defectos internos (silanoles internos) de la estructura, o diseñar multicentros que al coordinarse disminuyesen selectivamente la energía de activación de un determinado estado de transición.¹⁵ Quizás una dirección a investigar sería la de utilizar en la síntesis de zeolitas "templates" o agentes orgánicos directores de estructura con tamaño y forma próxima al estado de transición de la reacción. De esta manera el canal o cavidad que resultaría al eliminar el orgánico, se adaptaría perfectamente a la forma del estado de transición y permitiría disminuir la energía de activación y aumentar la selectividad para la reacción deseada. Esta aproximación a la síntesis de zeolitas, sería análoga, aunque más estructurada, al denominado "molecular imprinting" utilizando materiales amorfos.

Activación de los reactivos por efectos de confinamiento en zeolitas

Cuando confinamos una molécula en los poros de una zeolita, la energía de adsorción (E) incluye distintos términos:

$$E = E_D + E_R + E_P + E_N + E_Q + E_i + E_{AB}$$

en donde E_D y E_R corresponden a las contribuciones atractivas y repulsivas en las interacciones de van der Waals. E_P , E_N y E_Q son las contribuciones polares, campo-dipolo, y gradiente de campo-dipolo, respectivamente. Finalmente, E_i es la energía de interacción intermolecular sorbato-sorbato y E_{AB} es la energía de la interacción química intrínseca ácido-base. Se puede suponer que la interacción en el espacio confinado de los poros, estará caracterizada por la geometría del entorno del centro activo (E_D y E_R) y por la composición química del entorno (E_P y E_N). El efecto de confinamiento en las zeolitas hará que las moléculas de reactivo optimicen sus interacciones de van der Waals con las paredes de las zeolitas,¹⁶ y desde este punto de vista su comportamiento debería ser más próximo al de los enzimas que al de los materiales amorfos.

Cuando el tamaño del reactivo se aproxima al tamaño del canal o de la cavidad de la zeolita, la densidad del orbital HOMO del reactivo disminuirá abruptamente a

valores próximos a cero cuando se aproxime a las paredes del poro. Este efecto producirá una contracción de los orbitales de la molécula huésped con los correspondientes cambios en el nivel de energía y estado de preactivación. Este efecto ha sido calculado teóricamente,¹⁷ y se ha presentado evidencia experimental.¹⁸ De esta manera, y debido al efecto de confinamiento electrónico, la "basicidad" de una molécula confinada debería ser mayor que en fase gas. Consecuentemente, su reactividad en reacciones de catálisis ácida debería aumentar. Vemos pues que el confinamiento geométrico y electrónico pueden conducir a un "reconocimiento" de los centros activos, o a una preorganización de los centros reactivos del adsorbato o de los intermedios de reacción, así como a una preactivación de los reactivos.

CENTROS CATALÍTICAMENTE ACTIVOS

Una vez discutido el posible control de la reacción a través de las etapas de difusión y adsorción, pasaremos a presentar el control de la reactividad a través del diseño de los centros activos del catalizador.

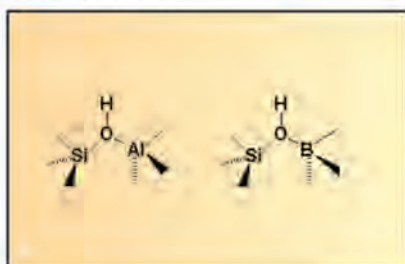
Desde el punto de vista de la introducción de centros catalíticamente activos, se pueden seguir dos aproximaciones diferentes:

- / Introducción de centros activos en la pared de la estructura durante la etapa de síntesis.
- / Introducir centros activos en una etapa post-síntesis.

Centros activos en las paredes de la zeolita

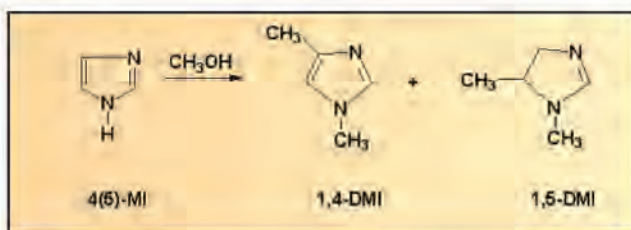
Centros ácidos y básicos

En el primer caso se pueden introducir centros ácidos y básicos mediante la síntesis de zeolitas conteniendo elementos tetra- (Si, Ge) y trivalentes (preferentemente Al, B y Ga) tetrahédricamente coordinados. La presencia de los elementos trivalentes tetra-coordinados, genera carga negativa en la red que es compensada por cationes que de ser protones dará lugar a zeolitas ácidas, y si son metales alcalinos producirá zeolitas básicas. La acidez y basicidad del catalizador dependerá de la estructura, y de la electronegatividad de la red que a su vez dependerá de la composición química. Así, en el caso de zeolitas ácidas:



el número de los centros ácidos Brønsted será potencialmente igual al número de átomos trivalentes presentes en la red. Por otra parte y para una misma

estructura, la densidad de carga positiva sobre el átomo de hidrógeno, y por tanto la fuerza ácida, dependerá de la electronegatividad del elemento trivalente (T^{III}) y de la relación T^{IV}/T^{III} . Así, cuanto mayor sea la electronegatividad de T^{III} y mayor la relación T^{IV}/T^{III} , mayor será la fuerza ácida de los centros Brønsted generados. Obviamente, la basicidad de las mismas zeolitas en su forma alcalina seguiría el orden inverso, es decir, a menor electronegatividad de T^{III} y menor relación T^{IV}/T^{III} la zeolita será más básica. Vemos pues que es posible ajustar la acidez y basicidad de las zeolitas a las necesidades específicas de una reacción determinada con el fin de maximizar la selectividad del proceso. De esta manera existen reacciones para las que se desean catalizadores con acidez débil como es el caso de la alquilación regioselectiva de benceno y tolueno con alcohol cinámico,¹⁹ o la isomerización de 2-alquilacroleínas a 2-metil-2-alquenas sin producir la isomerización de cadena.²⁰ Recientemente, Ono²¹ ha mostrado la influencia de la fuerza ácida de las zeolitas sobre la metilación regioespecífica de 4(5)-metilimidazol (4(5)-MI) a 1,4 y 1,5-dimetilimidazol (1,4-DMI y 1,5-DMI).



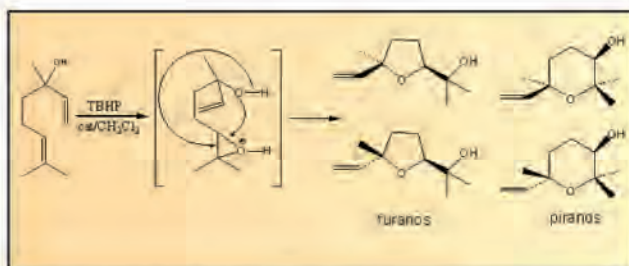
En este caso, controlando la fuerza ácida del catalizador es posible modificar la relación 1,4-DMI/1,5-DMI entre 0.29 y 2.0. El control de la fuerza ácida del catalizador es especialmente importante cuando se catalizan reacciones que implican bases fuertes tales como NH_3 o piridinas como reactivos o productos. Resulta evidente que en estos casos un catalizador zeolítico con centros ácidos demasiado fuertes se envenenaría rápidamente por adsorción de la base. Ésta es la situación que se puede producir durante la condensación aldólica de aldehídos y cetonas con NH_3 para producir piridina y 3-metilpiridina que son intermedios para la síntesis de vitamina B3. En este caso, una zeolita ZSM-5 dopada con Th, Co o Pb con el fin de disminuir la fuerza ácida, resulta ser un catalizador selectivo.²²

Las zeolitas intercambiadas con metales alcalinos son catalizadores con basicidad débil pero pueden ser muy selectivos en reacciones tales como la monometilación de fenilacetnitrilo con metanol y dimetilcarbonato,²³ y en condensaciones de Knoevenagel, aldólicas y de Claisen-Schmidt.^{24,25} Un aspecto interesante de las zeolitas básicas es que pueden ser utilizadas como catalizadores en reacciones que requieren pares ácido-base. En este caso la acidez Lewis del catión de compensación y la basicidad del oxígeno pueden ser balanceadas.

Centros activos redox

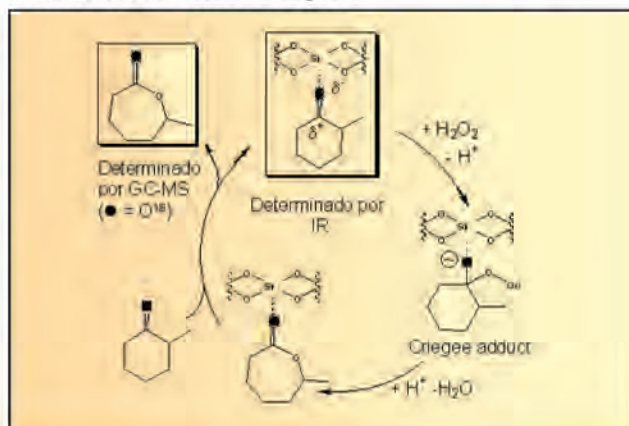
Con el fin de evitar el uso de sales solubles de metales de transición como catalizadores en procesos de oxidación, se han intentado sintetizar zeolitas con metales de transición en la red. En este caso dispondríamos de catalizadores con centros activos aislados, todos iguales, y en un entorno adecuado desde el punto de vista de la adsorción y geometría. Hay que resaltar sin embargo, que sólo en algunos casos como son las zeolitas conteniendo Ti, V, Sn, Fe, se han conseguido catalizadores de oxidación estables. Por ejemplo, se dispone de zeolitas de poro medio (TS-1)²⁶ y de poro grande (Ti-Beta)²⁷ conteniendo Ti tetraédricamente coordinado en la red. La existencia de centros Ti aislados y tetraédricamente coordinados ha sido demostrada mediante técnicas espectroscópicas tales como UV-Visible y EXAFS-XANES. Desde el punto de vista de su actividad catalítica, estas zeolitas representan un avance científico-técnico ya que permiten llevar a cabo un elevado número de reacciones de oxidación utilizando H_2O_2 en medio acuoso. Entre estas reacciones caben destacar: la epoxidación de olefinas; oxidación de alcanos, alcoholes, aminas y sulfuros e hidroxilación de aromáticos.²⁸ En todas estas reacciones en las que existen dos fases y reactivos con distinta polaridad, resulta evidente que la naturaleza del co-solvente y en especial la polaridad del catalizador serán variables de especial relevancia. Un ejemplo que ilustra la influencia de la polaridad y acidez del catalizador sobre la actividad y selectividad de la zeolita Ti-Beta en la epoxidación de olefinas se presenta en la **Tabla 3**. La polaridad de la zeolita disminuirá al disminuir el número de cargas (disminuir Al) y al disminuir el número de defectos (silanos internos), y los resultados de la **Tabla 3**, muestran como muestras más hidrófobas son catalíticamente más activas y más selectivas para la obtención del epóxido.²⁹

Es posible preparar catalizadores zeolíticos bifuncionales ácidos-oxidantes introduciendo átomos Ti^{III} y Ti en la red simultáneamente. Se ha visto que este tipo de catalizadores podrían mimetizar a la enzima epoxidasa, que contiene un centro ácido y uno oxidante, para la transformación de linalol en los correspondientes furanos y piranos de interés comercial.³⁰



Con el catalizador zeolítico se obtienen conversiones elevadas y selectividades de prácticamente el 100% a furanos+piranos con relaciones furanos/piranos cercanas a las obtenidas con catálisis enzimática.

Dentro de las posibilidades de las zeolitas conteniendo metales de transición en la red como catalizadores de oxidación, haremos especial mención a la zeolita Beta conteniendo estaño en la red. Ésta es capaz de oxidar cetonas y aldehídos, a través de la reacción de Baeyer-Villiger para dar lactonas y alcoholes (fenoles), utilizando el H_2O_2 como oxidante. Este catalizador es 100% quimoselectivo cuando la molécula de reactivo contiene dobles enlaces.^{31,32} El centro activo es Sn en posiciones de red que actúa como un centro Lewis polarizando el grupo carbonilo, y reaccionando a través de un intermedio de "Criegee".



Esta zeolita es también activa y selectiva para la reducción de grupos carbonilos por alcoholes mediante la reacción de Merwein-Ponndorf.^{33,34}

Otros oxidantes (N_2O , O_2) y tamices moleculares (Fe-

Tabla 3. Influencia del contenido en Al y polaridad de la zeolita sobre la actividad y selectividad de Ti-Beta para la epoxidación de 1-hexeno con H_2O_2 .

Características de las zeolitas	Composición Química		TOF (mol/mol Ti · h)	Selectividad del Epóxido (%)
	Relación Si/Al	TiO ₂ en peso		
Al + defectos de red	300	4.7	20.8	25.9
Sin Al pero con defectos de red	×	2.5	28.6	75.4
Sin Al y sin defectos de red	×	2.5	32.2	96.4

ZSM-5, Fe-APO-5, COAPO-36) han mostrado buena actividad y selectividad en procesos de hidroxilación de benceno y oxidación de ciclohexano a ciclohexanol y ciclohexanona.^{35,36}

Las investigaciones sobre tamices moleculares en procesos de oxidación selectiva han experimentado un gran auge en la última década. Sin embargo, el campo de reacciones de oxidación utilizando centros Lewis en la red de las zeolitas como catalizadores, está todavía abierto a procesos chemo, regio y especialmente estereoselectivos, cuyos resultados son todavía modestos.³⁷

Inclusión de centros activos en las cavidades de las zeolitas

Se pueden obtener catalizadores redox en los que los centros activos se encuentran a medio camino entre posiciones de red y extrarred, anclando complejos de metales de transición en zeolitas y tamices moleculares mesoporosos.^{38,39} Otros procedimientos de preparación utilizan métodos CVD para depositar las especies activas (Fe, Mo) que interaccionan con los silanoles generados al eliminar algunos cationes de la red. Finalmente, existe otro procedimiento para incluir centros activos en los canales y poros de la zeolita que consiste en atrapar complejos de metales de transición durante la síntesis de la zeolita siempre que estos complejos sean estables en las condiciones de síntesis.^{40,41} Sin embargo, este método de preparación tiene el inconveniente de que los canales y cavidades de la zeolita están todos bloqueados por los complejos y no permiten a las moléculas difundir. Con el fin de evitar estas limitaciones, el encapsulamiento de los complejos

de metales de transición se pueden llevar a cabo mediante técnicas de "Ship-in-a-Bottle". Así, bases de Schiff tetradentadas pueden difundir a través de los poros de la zeolita Y, y cuando se acomplejan con un catión previamente intercambiado, se obtiene el correspondiente complejo que permanece encapsulado en la supercavidad de la zeolita Y.^{42,43} Siguiendo esta técnica se han encapsulado en zeolitas complejos de Salen quirales que han resultado ser catalizadores activos y enantioselectivos para la epoxidación de olefinas proquirales (Figura 3).⁴⁴ Otros complejos incluyendo ftalocianinas y clusteres metálicos han sido encapsulados en distintas zeolitas obteniéndose catalizadores sólidos estables y activos.⁴⁵⁻⁴⁷

En los últimos años, estamos asistiendo a una explosión de trabajos basados en tamices moleculares mesoporosos, que en sus paredes amorfas incluyen metales de transición⁴⁸ y anclan complejos de metales de transición.⁴⁹ Finalmente, se han abierto nuevas posibilidades para el diseño de catalizadores mediante la síntesis de tamices moleculares orgánicos (POM)⁵⁰ y composites orgánicos-inorgánicos. Así, se ha obtenido por primera vez⁵¹ un tamiz molecular mesoporoso con paredes formadas por tetraedros de sílice y moléculas orgánicas quirales, que han dado como resultado un sólido quiral con capacidad para actuar como catalizador enantioselectivo (Figura 4).

CONCLUSIONES

En esta revisión condensada hemos visto como materiales cristalinos con estructura y porosidad bien definida pueden ser diseñados para obtener catalizadores ácidos, básicos y redox que se asemejan en alguno de sus aspectos a los enzimas. Hemos tratado de mostrar como se ha pasado de una catálisis más o menos empírica cuando se utilizaban catalizadores sólidos, a un diseño más racional de catalizadores. Esto ha sido posible no solo por el avance de las técnicas de síntesis, pero sobre todo por el avance de las técnicas de caracterización a nivel atómico que han permitido iluminar la caja negra de los catalizadores sólidos.

El campo de los tamices moleculares sigue vivo y en expansión hacia la obtención de: tamices moleculares micro y mesoporosos orgánicos-inorgánicos, estructuras nanocristalinas⁵² y monolaminares,^{53,54} así como estructuras micro y mesoporosas ordenadas.⁵⁵ Todos estos nuevos materiales no solo expandirán las posibilidades en catálisis, sino que permitirán su aplicación en aislantes con constante dieléctrica menor que el óxido de silicio denso, en cristales fotónicos, microlaseres de colorantes, membranas, etc.

Como decía R. Feynman: "pasen al fondo que todavía queda mucho espacio libre".

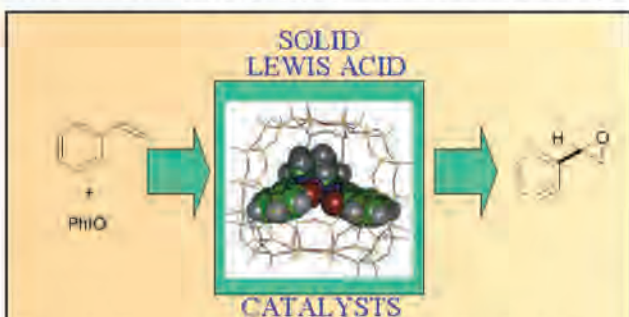


Figura 3. Complejo de Mn Salen como catalizador de epoxidación quiral encapsulado en zeolita Y mediante la técnica de "Ship in a Bottle".

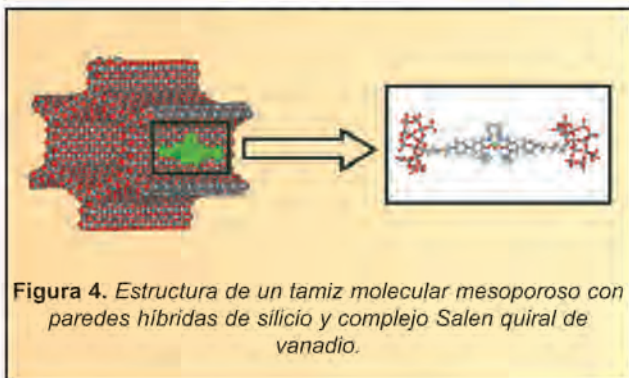


Figura 4. Estructura de un tamiz molecular mesoporoso con paredes híbridas de sílice y complejo Salen quiral de vanadio.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Phillips, D. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, *57*, 484.
- (2) Blow, D. M. *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 145.
- (3) Weitkamp, J. *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175.
- (4) Chen, N. Y.; Garwood, G. E. *J. Catal.* **1978**, *54*, 453.
- (5) Miller, S. J. *Micropopor. Mater.* **1994**, *2*, 439.
- (6) Abdal Kareem, M. A.; Chand, S.; Mishra, I. M. *J. Sci. Ind. Res.* **2001**, *60*, 319.
- (7) Andy, P.; García-Martínez, J.; Lee, G.; Jones, C. W.; Davis, M. E. *J. Catal.* **2000**, *192*, 215.
- (8) Botella, P.; Corma, A.; Sastre, G. *J. Catal.* **2001**, *197*, 81.
- (9) Chu, S. J.; Chen, Y. W. *Appl. Catal. A* **1995**, *123*, 51.
- (10) Botella, P.; Corma, A.; López-Nieto, J. M.; Valencia, S.; Lucas, M. E.; Sergio, M. *Appl. Catal. A* **2000**, *203*, 251.
- (11) Misono, M.; Inui, T. *Catal. Today* **1999**, *51*, 369.
- (12) Csicsery, S. M. *J. Catal.* **1987**, *108*, 433.
- (13) Van der Waals, J. C.; Tan, K.; van Bekkum, H. *Catal. Lett.* **1996**, *41*, 63.
- (14) Lee, S.-O.; Sankar, G.; Kitchin, S. J.; Dugal, M.; Thomas, J. M.; Harris, K. D. M. *Catal. Lett.* **2001**, *73*, 91.
- (15) Corma, A. *J. Catal.* **2003**, en prensa.
- (16) Derouane, E. G. *J. Catal.* **1986**, *100*, 541.
- (17) Corma, A.; Zicovich-Wilson, C. M.; Viruela, P. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10683.
- (18) Márquez, F.; Zicovich-Wilson, C. M.; Corma, A.; Palomares, E.; García, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9973.
- (19) Armengol, E.; Corma, A.; García, H.; Primo, J. *Appl. Catal. A* **1995**, *126*, 391.
- (20) Fisher, R.; Hölderich, W.; Mrooz, W. D.; Srohmeyer, M. *Eur. Patent* 0167021 (1986).
- (21) Ono, Y. *Zeoraito* **2001**, *18*, 2.
- (22) Feitler, D.; Wetstein, H. *US Patent* 5013843 (1991).
- (23) Ono, Y. *CatTech* **1997**, *1*, 31.
- (24) Corma, A.; Martín-Aranda, R. M. *Appl. Catal. A* **1993**, *105*, 271.
- (25) Posner, L. S.; Augustine, R. L. *Chem. Ind.* **1995**, *62*, 531.
- (26) Tamarasso, M.; Perego, G.; Notari, B. *US Patent* 4410501 (1983).
- (27) Cambor, M. A.; Corma, A.; Pérez-Pariente, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *8*, 589.
- (28) Notari, B. *Advances in Catalysis* **1996**, *41*, 253.
- (29) Blasco, T.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Esteve, P.; Guil, J. M.; Martínez, A.; Perdigón-Melón, J. A.; Valencia, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 75.
- (30) Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1635.
- (31) Corma, A.; Nemeth, L.T.; Renz, M.; Valencia, S. *Nature* **2001**, *412*, 423.
- (32) Renz, M.; Blasco, T.; Corma, A.; Fornés, V.; Jensen, R.; Nemeth, L. *Chem.-A Eur. J.* **2002**, *8*, 4708.
- (33) Corma, A.; Domine, M. E.; Nemeth, L.; Valencia, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3194.
- (34) Corma, A.; Domine, M. E.; Jacquot, R. *French Pat. Appl.* 02010 (2002).
- (35) Kharitonov, A. S.; Panov, G. I.; Sheveleva, G. A.; Pirutko, L. V.; Voskresenskaya, T. P.; Sobolev, I. V. *WO Patent* 95/27560 (1995).
- (36) Thomas, J. M.; Raja, R. *Chem. Commun.* **2001**, 675.
- (37) Corma, A.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3837.
- (38) Corma, A.; Iglesias, M.; Del Pino, C.; Sánchez, F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1993**, *75*, 2293.
- (39) Nezed, Ch.; Choplin, A.; Corker, J.; Basset, J. M.; Joly, J. F.; Benazzi, E. *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, L239.
- (40) Balkus Jr., K. J.; Nowinska, K. *Microporous Materials* **1995**, *3*, 665.
- (41) Balkus Jr., K. J.; Eissa, M.; Lavado, R. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *94*, 713.
- (42) De Vos, D. E.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 431.
- (43) Zsigmond, A.; Notheisz, F.; Szegletes, Z. S.; Backwall, J. E. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, *94*, 728.
- (44) Sabater, M. J.; Corma, A.; Doménech, A.; Fornés, V.; García, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1285.
- (45) Romanovsky, B. V.; Gabrielov, A. G. *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 293.
- (46) Parton, R. F.; Thibault-Starzyk, F.; Reynerders, R. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Bezoukhanova, C. P.; Sun, W.; Wu, Y. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *97*, 183.
- (47) Liu, Ch. J.; Li, S. G.; Pang, W. G.; Che, M. *Chem. Commun.* **1997**, 65.
- (48) Corma, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.
- (49) Macquarrie, D. J.; Utting, K. A.; Brunel, D.; Renard, G.; Blanc, A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *142B*, 1473.
- (50) Inagak, S.; Guan, S.; Fukushima, Y.; Ohsuna, T.; Teresaki, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
- (51) Baleizao, C.; Gigante, B.; Das, D.; Alvaro, M.; Garcia, H.; Corma, A. *Chem. Commun.* **2003**, en prensa.
- (52) Kirschhock, C. E. A.; Buschmann, V.; Kremer, S.; Ravishankar, R.; Houssin, C. J. Y.; Mojet, B. L.; van Santen, R. A.; Grobet, P. J.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2637.
- (53) Corma, A.; Fornés, V.; Pergher, S. B.; Maesen, Th. L. M.; Buglass, J. G. *Nature* **1998**, *396*, 353.
- (54) Corma, A.; Díaz, U.; Domine, M. E.; Fornés, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2804.
- (55) Zhang, Z. T.; Han, Y.; Xiao, F. S.; Qiu, S. L.; Zhu, L.; Wang, R. W.; Yu, Y.; Zhang, Z.; Zou, B. S.; Wang, Y. Q.; Sun, H. P.; Zhao, D. Y.; Wei, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5014.