

Rev. Colomb. Quím., 2009, 38(1):97-105

HIDROGENACIÓN ASIMÉTRICA DE 4-METOXIACETOFENONA SOBRE CATALIZADORES DE Pt/TiO₂ MODIFICADOS CON CINCONIDINA

ASYMMETRIC HYDROGENATION OF 4-METHOXYACETOPHENONE OVER Pt/TiO₂ CATALYSTS MODIFIED WITH CHINCHONIDINE

HIDROGENAÇÃO DE 4-METOXIACETOFENONA EM CATALISADORES Pt/TiO₂ MODIFICADOS COM CINCONIDINE

Hugo A. Rojas¹, Gloria del Carmen Borda¹, Patricio A. Reyes²,
José J. Martínez¹, Jesús S. Valencia³

Recibido: 18/02/09 – Aceptado: 13/04/09

RESUMEN

Se estudió la hidrogenación enantioselectiva de 4-metoxiacetofenona sobre catalizadores de Pt/TiO₂ reducidos a 773K y modificados con cinconidina (CD). Los catalizadores se caracterizaron por fisioadsorción de N₂, quimiadsorción de H₂, DRX y XPS. Las transformaciones se llevaron a cabo en un reactor tipo STR a distintas concentraciones de cinconidina (CD) con el propósito de evaluar la incidencia de algunos parámetros de reacción como el orden de adición del modificador y la presión de hidrógeno. Se demostró que a bajas concentraciones de CD es posible obtener excesos enantioméricos cercanos al 30%. Se encontró que la estructura de la molécula puede afectar el comportamiento observado.

Palabras clave: 4-metoxiacetofenona, cinconidina, catalizadores Pt/TiO₂.

ABSTRACT

The enantioselective hydrogenation of 4-methoxyacetophenone over Pt/TiO₂ catalyst reduced to 773 K in the presence of cinchonidine (CD) was studied. The catalysts were characterized by N₂ physisorption, H₂ chemisorption, XRD and XPS. The reactions were carried out in a STR reactor at various concentrations of CD. The effect of several reaction parameters was investigated, such as the addition order of the modifier and hydrogen pressure. Lower concentrations of CD can produce an enantiomeric excess near to 30%. The structure of the molecule can influence the behavior observed.

1 Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Av. Norte. Tunja, Colombia. hurojas@udec.cl

2 Facultad de Química, Universidad de Concepción, Chile. Concepción, Casilla 160-C, Concepción, Chile.

3 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Bogotá, Colombia.

Key words: 4-methoxyacetophenone, cinchonidine, Pt/TiO₂ catalysts.

RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a hidrogenação enantioselectiva do 4-metoxiacetofenona em catalisadores Pt/TiO₂ reduzidos a 773 K e modificados com cinconidina (CD). Os sólidos foram caracterizados por adsorção de nitrogênio a 77K, quimisorção de hidrogênio a temperatura ambiente, DRX, TEM e XPS. As reações foram realizadas em um reator STR a diferentes concentrações de CD. Além de isso o efeito de vários parâmetros de reação foi estudado, como ordem de adição do modificador e pressão do hidrogênio. Baixas concentrações do CD podem produzir excesso enantiomérico próximos aos 30%. A estrutura da molécula pode influenciar o comportamento obtido.

Palavras-chave: 4-metoxiacetofenona, cinconidina, Pt/TiO₂ catalisadores.

INTRODUCCIÓN

La hidrogenación de algunas cetonas aromáticas como 1-fenil-2,3-propanodiona (1), 2-(trifluoroacetil) pirrol (2) y 1,1,1-trifluoroacetofenona se ha realizado con eficiencia sobre catalizadores de Pt modificados con cinconidina (CD) (3); sin embargo, cuando se considera la hidrogenación asimétrica de cetonas simples, las cuales casi siempre son intermediarios importantes de productos de química fina, se reportan pocos ejemplos exitosos (4-7). En particular, la hidrogenación asimétrica de cetonas aromáticas sustituidas con grupos -OH y -OCH₃ ha sido la menos estudiada (5-7). En el caso de la

4-metoxiacetofenona, hasta el momento se ha verificado que sólo los catalizadores de níquel Raney modificados con Cr y Fe en disolución de NaOMe producen una elevada selectividad hacia el alcohol (90%), pero no se hace diferencia entre los respectivos enantiómeros (6). Recientemente Vetere et ál. (7) mostraron que al modificar catalizadores de Pt con Sn(C₄H₉)₄ podían incrementar la selectividad hacia el alcohol, pero de igual manera estos autores no hicieron diferenciación entre los enantiómeros obtenidos del alcohol insaturado.

Por otra parte, se conoce que catalizadores metálicos soportados sobre óxidos parcialmente reducibles provocan el efecto conocido como SMSI (*Strong Metal Support Interaction*) (8-13), fenómeno que favorece la selectividad hacia el alcohol insaturado en la hidrogenación aldehídos α,β -insaturados y cetonas α,β -insaturadas (10-13); por tanto se admite que es posible favorecer la selectividad hacia el alcohol insaturado en la hidrogenación de 4-metoxiacetofenona a través de la inducción del efecto SMSI, a la par que se puede controlar la enantiodiferenciación con el uso de un inductor de quiralidad como la cinconidina (CD). Este trabajo tiene como propósito evaluar algunos parámetros operativos, como la presión parcial de H₂, la presencia del modificador (CD) y el modo de introducirlo en el medio de reacción, sobre el exceso enantiomérico (e.e.) en la hidrogenación asimétrica de 4-metoxiacetofenona.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se prepararon catalizadores de Pt soportados sobre TiO₂ (BASF D-11-11, S_{BET} = 39 m²g⁻¹). El componente metálico se de-

positó por impregnación del soporte a partir de una disolución acuosa de H_2PtCl_6 en la cantidad adecuada para generar un 1 % en peso de Pt. Los sólidos se redujeron durante dos horas, en atmósfera de H_2 a 473 K (LT: baja temperatura de reducción) y 773 K (HT: alta temperatura de reducción), previo a su caracterización o empleo catalítico (10-13). El área superficial (S_{BET}) se determinó a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2010. Los estudios de quimisorción de H_2 se efectuaron a 298 K, en el mismo equipo. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Rigaku usando un filtro de Ni y la radiación $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Los espectros XPS se tomaron en un espectrómetro VG Escalab 200R provisto con un analizador hemisférico usando una fuente de radiación monocromática de $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$). Las relaciones Pt/Ti se estimaron a partir de la integración de las intensidades de Pt después de sustracción de la línea base y corrección a través de los factores de sensibilidad de Wagner (14). La energía de enlace del pico de Si_{2p} a 103,4 eV se tomó como estándar interno.

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor tipo STR operado desde 0,48 a $0,98 \pm 0,1 \text{ MPa}$ de H_2 y desde 323 a 363 K (12). La concentración de 4-metoxiacetofenona se mantuvo en 0,1 M (en *n*-heptano), y la relación de cinconidina (CD) se varió en proporciones de 1×10^{-4} a 0,01 M. Se ensayaron dos métodos de introducir la CD en la mezcla reaccionante: inyección de la CD por separado, y premezclado en el medio de reacción antes de la inyección al reactor. La reacción se mantuvo en una agitación constante de 1000 rpm, con tamaños de partícula me-

nores a $100 \mu\text{m}$, lo que permite asegurar que no existen limitaciones de transferencia de masa. Los productos de la reacción se examinaron en un cromatógrafo de gases (Varian 3800) acoplado a un espectrómetro de masas (Saturn 2000) con el uso de una columna quiral β -Dex ($30\text{m} \times 0,25 \text{ mm}$), que se mantuvo isotérmicamente a 423 K. Las temperaturas del inyector y detector se fijaron en 473 K. Como gas de arrastre se empleó helio a un flujo de $1,0 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$. La enantioselectividad se expresó como $ee (\%) = 100 \times (\text{R-S})/(\text{R+S})$, donde R y S se refieren a los respectivos isómeros.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los catalizadores

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las pruebas de caracterización realizadas a los catalizadores usados en este trabajo. En primer lugar, se observa que el área superficial de los materiales catalíticos es similar al valor obtenido para el soporte; esto sugiere que la introducción del componente metálico, con cargas cercanas al 1 %, no afecta la porosidad del catalizador. Sin embargo, las variaciones en la relación H/Pt no se atribuyen necesariamente a cambios en la dispersión metálica, sino principalmente al producto de la decoración del cristal metálico por especies del soporte parcialmente reducido del tipo TiO_x (9-12). Se ha demostrado que las especies TiO_x tienen alguna mo-

Tabla 1. Área superficial (S_{BET}) y relación H/Pt para los catalizadores de Pt/ TiO_2

Catalizador	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	H/Pt
Pt/ TiO_2 LTR	38	0,25
Pt/ TiO_2 HTR	37	0,16

vilidad y que pueden migrar desde la interfase metal-soporte hacia la superficie del cristalito metálico, produciendo un cubrimiento parcial que hace que el catalizador disminuya la capacidad de quimiadsorber hidrógeno, con lo que, consecuentemente, la razón H/Pt también decrece (10-13).

Los análisis por DRX sólo permiten observar las reflexiones del óxido de titanio, que corresponden esencialmente a la fase anatasa, en especial los picos característicos de anatasa a 25° (principal), 37° , 48° , 55° , 56° , 62° , 71° y 75° , (2θ), dan cuenta de esta afirmación.

Con relación a los estudios de XPS, en la Tabla 2 se muestran las energías de enlace Pt $4f_{7/2}$, Ti $2p_{3/2}$, O1s y las relaciones superficiales Pt/Ti en los catalizadores estudiados. Es posible observar que la energía de enlace de la transición Pt $4f_{7/2}$, asociada a la presencia de Pt⁰, es de 71.0 eV, mientras que las especies Pt^{s+} aparecen a energías de enlace del orden de 73,3 eV. Entre tanto la energía de enlace del fotoelectrón $4d_{5/2}$ para el platino se encuentra a 315,0 eV. Se ha propuesto que las especies del tipo Pt^{s+} son ocasionadas por la transferencia electrónica del soporte hacia el metal (10-11). De igual forma se observaron las energías de enlace en

características del titanio (Ti $2p_{3/2}$) presente en el soporte, cuyos valores permanecen constantes en el intervalo de 473 y 773 K (HTR y LTR, respectivamente). Las líneas O1s se observan a $531 \pm 1,0$ eV, y en este caso corresponden a especies O²⁻ y a OH superficiales. Es evidente que la relación atómica Pt/Ti es más baja en el catalizador reducido a HTR que en el sistema LTR, y esto se debe a la cobertura parcial de la titania por el efecto SMSI (10-13, 15).

Actividad catalítica

El esquema de los posibles productos de la hidrogenación de 4-metoxiacetofenona (**1**) sin uso de un modificador quiral se muestra en la Figura 1 (7). La hidrogenación del grupo carbonilo resulta en la formación de 1-(4-metoxifenil) etanol (**2**), el producto deseado en este estudio; además, es evidente que la hidrogenación del anillo aromático puede llevar a la formación de 4-metoxiciclohexil-metilcetona (**3**) y que la subsecuente hidrogenación del alcohol (**2**) y del producto (**3**), conduce a la formación de 4-metoxiciclohexiletanol (**4**). Sin embargo, las reacciones de hidrogenólisis del alcohol (**2**) producen 4-etilfenilmetiléter (**5**) con una posible hidrogenación a 4-etilciclohexilmetiléter (**6**); este último producto (**6**) también pue-

Tabla 2. Energías de enlace (eV) de niveles internos de catalizadores de Pt/TiO₂. Los valores entre paréntesis corresponden al contenido relativo (%) en la superficie

Catalizadores	Energía de enlace (eV)			Pt/Ti
	Pt $4f_{7/2}$ ($4d_{5/2}$)	Ti $2p_{3/2}$	O 1s	
Pt/TiO ₂ LTR	71,0 (73)	458,7	529,9 (82)	0,015
	73,3 (27)		531,3 (18)	
Pt/TiO ₂ HTR	71,0 (84)	458,7	529,9 (86)	0,013
	73,3 (16)		531,3 (14)	

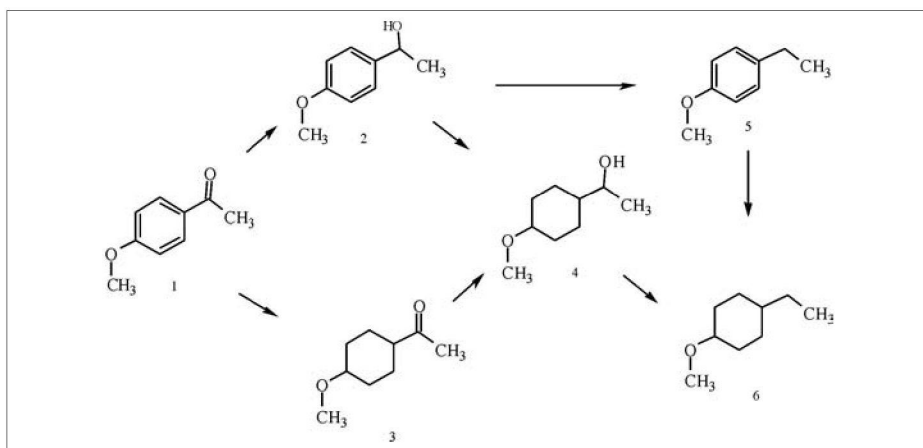


Figura 1. Esquema de reacción para la hidrogenación de 4-metoxiacetofenona sobre catalizadores de Pt.

de obtenerse vía hidrogenólisis del grupo hidroxilo del compuesto (4).

Efecto de la temperatura de reducción

En la Tabla 3 se muestran los resultados de la actividad catalítica, sin presencia de modificador, obtenidos para los catalizadores reducidos a baja y alta temperatura. El catalizador LTR muestra una actividad inicial y valores de TOF más pequeños en comparación con el sistema HTR, si bien con los sólidos reducidos a baja temperatura se obtiene el alcohol como producto mayoritario; aun así, con este material se verifica la formación de varios subproductos, entre los que se destacan 4-etilfenilmetiléter, etilciclohexano, metoxiciclohexano y 4-etilciclohexanona, situa-

ción que se explica debido al incremento de la repulsión entre el anillo aromático y la superficie del catalizador, como consecuencia de la presencia de un grupo electro donante ($-\text{OCH}_3$) en el anillo. Tal como se ilustra en la Figura 2, para el catalizador Pt/TiO_2 reducido a alta temperatura se observan incrementos de la actividad, de la selectividad y del TOF en función del tiempo, lo que se explica por la formación de sitios activos diferentes en la interfase metal soporte, tal como se demuestra por el bajo valor de relación H/Ir obtenida por quimiadsorción de H_2 . Estos nuevos sitios provocan un aumento en la selectividad hacia el alcohol, en correspondencia con el incremento del grado de polarización que sufre el grupo carbonilo de la molécula reaccionante en

Tabla 3. Hidrogenación de 4-metoxiacetofenona 0,1M a 343 K y 0,480 MPa. Conversión, actividad inicial, TOF y selectividad al producto de interés

Catalizador	Conversión (%) $t = 1\text{h}$	Actividad inicial ($\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$)	TOF (s^{-1})	Selectividad 1-(4-metoxifenil) etanol
Pt/TiO ₂ LT	15,04	0,46	0,036	57,9
Pt/TiO ₂ HT	15,06	0,69	0,084	74,4

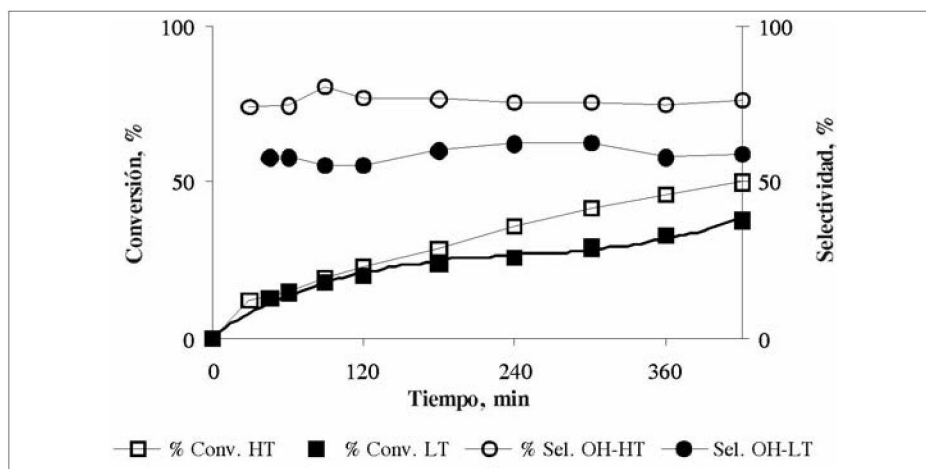


Figura 2. Conversión y selectividad hacia el alcohol insaturado en función del tiempo de reacción en catalizadores de Pt/TiO₂ sin modificación con cinconidina.

presencia de las especies parcialmente reducidas del soporte que migran sobre el metal (efecto SMSI) (10-11).

Efecto de la cinconidina (CD) como inductor de quiralidad

Con el objeto de favorecer la enantioselectividad hacia algunos de los alcoholes, la hidrogenación de 4-metoxiacetofenona se desarrolló sobre los catalizadores Pt/TiO₂ reducidos a HT en la presencia de cinconidina (CD) como inductor de quiralidad. En la Tabla 4 se muestran unos datos que sugieren que la actividad inicial (en términos de conversión) disminuye como consecuencia de la presencia de la

cinconidina. Estos resultados contradicen las observaciones realizadas en reacciones de hidrogenación catalíticas enantioselectivas donde participa la CD (1-3, 15), en las cuales se supone que la interacción de la CD con el catalizador favorece la etapa de discriminación enantioselectiva, un evento que resulta en el incremento de la velocidad intrínseca en relación con el número de sitios activos (TOF); luego, es evidente que en la hidrogenación de 4-metoxiacetofenona sobre catalizadores de Pt/TiO₂ interviene un factor desactivante que se explica en la medida en que la adición del inductor de quiralidad compite en la superficie del catalizador por los sitios activos que son ne-

Tabla 4. Efecto de la concentración de CD en la hidrogenación de 4-metoxiacetofenona sobre catalizadores de Pt/TiO₂ a 0,896 MPa, concentración 0,1M y 50 mg de catalizador

Concentración cinconidina (M)	Conversión (%) t = 3 h	Actividad inicial (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	ee (%)
0,01	6,87	0,068	29,4
0,001	6,45	0,062	30,5
0,0001	5,77	0,045	33,1

cesarios para la hidrogenación de la cetona, dejando muy pocos sitios SMSI. Aunque en su momento no fue posible observar la formación de un enantiómero en particular, en función de la concentración de cinconidina, se destacó que producto de la competición por los sitios activos del catalizador, el incremento de la proporción de cinconidina favoreció la supresión de la hidrogenólisis en la medida en que desaparece cualquier vestigio de 4-etilfenilmetiléter. Hasta el momento no se ha encontrado una forma de cuantificar los sitios activos del catalizador en presencia del inductor de quiralidad (8); por consiguiente, la información sobre el TOF se relega al acopio de mayor información.

Efecto de la presión parcial de H₂

En la Tabla 5 se reportan los resultados a diferentes presiones parciales de H₂. En primer término, se obtiene un incremento del exceso enantiomérico en la medida en que evoluciona la presión parcial de H₂. Esto contribuye a reafirmar que la presión favorece la interacción (adsorción) de la 4-metoxiacetofenona con la superficie del catalizador. En segundo lugar, estos resultados son importantes con relación a la presión parcial de hidrógeno, ya que la mayoría de reacciones de hidrogenación asimétrica se realizan a presiones elevadas de hidrógeno (15, 16).

Efecto del modo de introducir la cinconidina

Para evaluar la incidencia de la forma de introducción de la cinconidina, se recurrió a dos modalidades: la inyección del inductor de quiralidad directamente en la mezcla reacción, y la mezcla previa del modificador con el medio de reacción, antes de la aplicación al reactor. Los resultados se muestran en las Figuras 3a y 3b. Es evidente que con el método de inyección directa se obtienen los mejores resultados de enantioselectividad, aunque a bajas conversiones, debido posiblemente a la menor interacción de la CD con la superficie del catalizador. En cierto modo, la desactivación que se observa en la medida en que se incrementa la conversión puede obedecer a la formación preferencial del alcohol que rápidamente se transforma a 4-etilfenilmetiléter a través de un mecanismo de hidrogenólisis.

Efecto de la estructura de la cetona

En apariencia, la presencia de un grupo electroatrayente en la posición alfa del grupo carbonilo es importante para obtener una alta enantioselectividad en presencia de catalizadores de Pt modificados con CD. Hess et ál. (5), han señalado que durante la hidrogenación enantioselectiva de cetonas aromáticas, la posición de los grupos funcionales pueden desempeñar

Tabla 5. Efecto de la presión parcial de H₂ en la hidrogenación de 4-metoxiacetofenona 0,1 M sobre catalizadores de Pt/TiO₂ modificados con cinconidina 1x10⁻⁴ M, 0,05 g de catalizador

Presión parcial de H ₂ (MPa)	Conversión (%) t = 3 h	Actividad inicial (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	ee (%)
0,48	5,77	0,045	33,1
0,62	4,78	0,029	33,8
0,98	4,35	0,022	35,4

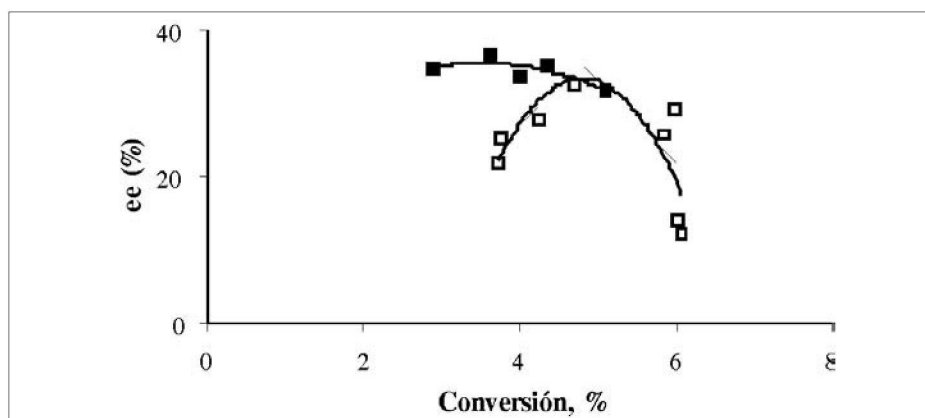


Figura 3. Conversión de 4-metoxiacetofenona en función del exceso enantiomérico. Efecto del modo de introducir la cinchonidina. a. Aplicación directa al medio de reacción (símbolos blancos). b. Mezcla previa con el medio de reacción (símbolos negros).

un papel esencial en la enatiodiferenciación; de esta forma, los grupos electroatrayentes pueden modificar la velocidad de reacción en forma positiva, mientras que los grupos electrodonantes, como el caso del grupo metoxilo ($-\text{OCH}_3$) en la 4-metoxiacetofenona, disminuyen la velocidad de transformación.

CONCLUSIÓN

En este trabajo se demuestra que la hidrogenación asimétrica de 4-metoxiacetofenona puede conducirse sobre catalizadores de Pt/TiO_2 HTR que presenten el efecto SMSI, en presencia de cinchonidina (CD) como inductor de quiralidad. A bajas concentraciones de cinchonidina es posible obtener excesos enantioméricos cercanos al 30%; sin embargo, la presencia del grupo electrodonante ($-\text{OCH}_3$) en la molécula de la 4-metoxiacetofenona altera la capacidad de competir con la cinchonidina por los sitios activos del catalizador. La presión parcial de H_2 modifica la competición por los sitios activos del catalizador, lo mismo que el modo de intro-

ducir el modificador de quiralidad en la mezcla reaccionante.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dirección de Investigaciones (DIN) de la UPTC, Tunja, Colombia, por el apoyo recibido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Toukoniitty, E.; Maki-Arvela, P.; Kuzma, M.; Vilella, A.; Neyestanki, A. K.; Salmi, T.; Sjöholm, R.; Leino, R.; Laine, E.; Murzin, D. Y. Enantioselective hydrogenation of 1-phenyl-1,2-propanedione. *J. Catal.* 2001. **204**(2): 281-291.
2. Arx, M. Von.; Mallat, T.; Baiker, A. First enantioselective hydrogenation of a trifluoro- β -ketoester with cinchona-modified platinum. *J. Catal.* 2000. **193**(1): 161-164.
3. Zhang, J.; Yan, X. P.; Liu, H. F. Enantioselective hydrogenation of trifluoroacetophenone over poly-

- mer-stabilized platinum nanoclusters *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. **175**(1-2): 125-130.
4. Jiang, H. Y.; Yang, C. F.; Li, C.; Fu, C. Y.; Chen, H.; Li, R. X.; Li, X. J. Heterogenous enantioselective hydrogenation of aromatic ketones catalyzed by cinchona and phosphine modified iridium catalysts. *Angew. Chem.* 2008. **120**: 9380-9384.
 5. Hess, R.; Mallat, T.; Baiker, A. Enantioselective hydrogenation of aromatic ketones: structural effects. *J. Catal.* 2003. **218**(2): 453-456.
 6. Kuhn, W.; Funk, H-U.; DE 102 36 918 A1. 2004.
 7. Vetere, V.; Casella, M. L.; Talas, E.; Góbölös, S.; Ferretti, O. A. Study of Pt and Rh based supported catalysts modified with tetrabutyltin for the selective hydrogenation of 4-methoxyacetophenon. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. **92**(1): 183-193.
 8. Tauster, S. J.; Fung, S. C.; Garten, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1978. **100**(1): 170-175.
 9. Gallezot, P.; Richard, R. Selective hydrogenation of aldehydos α,β -insaturados. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1998. **40**(1-2): 81-126.
 10. Reyes, P.; Rojas, H.; Pecchi, G.; Fierro, J. L. G. Liquid-phase hydrogenation of citral over Ir-supported catalysts. *Appl. Catal. A: General.* 2002. **248**: 59.
 11. Rojas, H.; Borda, G.; Martínez, J. J.; Valencia, J. S.; Reyes, P.; Fierro, J. L. G. Citral hydrogenation over Ir/TiO₂/SiO₂ catalysts. *Catal. Today.* 2008. **133-135**: 699-705.
 12. Rojas, H.; Borda, G.; Martínez, J. J.; Valencia, J. S.; Reyes, P. Liquid phase hydrogenation of citral and intermediaries over Ir/TiO₂/SiO₂ catalysts: Kinetic study. *J. Mol. Catal. A: General.* 2008. **286**: 70-78.
 13. Rojas, H.; Borda, G.; Martínez, J. J.; Rosas, D.; Reyes, P. Hidrogenación de furfural sobre catalizadores Ir/Nb₂O₅. Estudio cinético. *Dyna.* 2008. **155**: 115-122.
 14. Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L. H. Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis. *Surf. Interface Anal.* 1981. **3**(5): 211-225.
 15. Marzialetti, T.; Oportus, M.; Ruiz, D.; Fierro, J. L. G.; Reyes, P. Enantioselective hydrogenation of 1-phenyl-1,2-propanedione, ethyl pyruvate and acetophenone on Ir/SiO₂ catalysts. *Catal. Today.* 2008. **133-135**: 711-719.
 16. Kraynov, A.; Richards, A. Preparation and chiral activation of cinchonidine modified Pt nanoclusters deposited on an alumina support: Influence of catalyst nature on obtained enantiomeric excess in ethyl pyruvate at low pressures. *Appl. Catal. A: General.* 2008. **314**: 1-8.