



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
CATALIZADORES ÁCIDOS BASADOS EN
SÍLICE MESO-ORDENADA: ESTUDIO DE SU
ACTIVIDAD EN LA ISOPROPILACIÓN
DE m-CRESOL”**

TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIATURA EN QUÍMICA

PRESENTA:

P.Q. LEONOR MARTÍNEZ ANDRADE

DIRECTOR DE TESIS

DR. I. ROBERTO PORTILLO Y REYES

PUEBLA, PUE.

DICIEMBRE 2015

A MIS PADRES, por sus sacrificios y esfuerzos para que pudiese concluir mi formación profesional, por sus consejos que me han llevado a formarme personal y profesionalmente, también por ser mi fuente de inspiración siempre y por muchas cosas mas ... LOS AMO.

A MI HERMANA MARIA MARTINEZ, por tu apoyo desde el inicio de mi carrera hasta la conclusión de mi tesis, por tu apoyo, tus ánimos y también regaños... TE QUIERO.

AL DOCTOR I. ROBERTO PORTILLO Y REYES, por permitirme realizar este trabajo de tesis bajo su tutoría, por transmitirme su sabiduría desde mis primeras materias de licenciatura hasta el desarrollo de este trabajo de tesis; por su enseñanza, paciencia y dedicación en cada etapa de este trabajo así como también en mis estancias de laboratorio de investigación y realización de servicio social y que con estas experiencias he aprendido y fortalecido mi desarrollo profesional, por sus consejos que me han encaminado a ser una mejor profesionista. Y sobre todo por su amistad y apoyo a lo largo de todos estos años... GRACIAS.

AL CENTRO UNIVERSITARIO DE VINCULACION (CUV) DE LA BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA, por la realización de los estudios de microscopía electrónica de transmisión y de barrido, espectroscopía de energía dispersiva y difracción de rayos X.

AL QUÍMICO SERGIO J. GONZALEZ HERNANDEZ, por la realización de los estudios de espectroscopía infrarrojo en el laboratorio de química analítica de la FCQ.

A MIS COMPAÑEROS AMIGOS DEL LABORATORIO DE CATÁLISIS: ALAN, LUIS ENRIQUE, GABRIELA Y ERIC, por su apoyo en el transcurso de este trabajo de tesis.

A MIS AMIGOS: ROSA MARIA, YANET, ANA BELEN, LIZBETH, CANDICE, ELENA, JUAN MANUEL, JOSE ALFREDO Y JUAN PABLO, por su amistad y apoyo.



AGRADECIMIENTOS



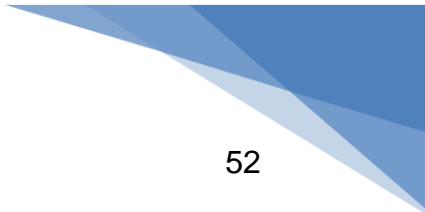
ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| RESUMEN | 1 |
| CAPITULO I | |
| INTRODUCCION | 2 |
| 1.1. Productos Naturales. | 2 |
| 1.2. Química Fina. | 3 |
| 1.3. Timol y sus Isómeros. | 6 |
| 1.4. Planteamiento del Problema a Estudiar. | 8 |
| 1.5. Objetivos de Trabajo. | 9 |
| 1.5.1. Objetivo general. | 9 |
| 1.5.2. Objetivos específicos. | 9 |
| 1.6. Hipótesis de Trabajo. | 10 |
| CAPITULO II | |
| MARCO TEÓRICO | 11 |
| 2.1. Alquilación Friedel-Crafts de Compuestos Aromáticos. | 11 |
| 2.1.1. Catalizadores de reacciones Friedel-Crafts. | 12 |
| 2.1.2. Mecanismo de alquilación Friedel-Crafts de aromáticos. | 14 |
| 2.1.3. Alquilación con haluros de alquilo. | 16 |
| 2.1.4. Alquilación con alcoholes. | 17 |
| 2.1.5. Efectos de sustituyente y regioquímica en reacciones Friedel-Crafts. | 19 |
| 2.1.6. Limitaciones de la alquilación Friedel-Crafts. | 20 |
| 2.2. Catalizadores Solidos Ácidos. | 21 |
| 2.2.1. Materiales porosos y método hidrotérmico. | 21 |
| 2.2.2. Sílices mesoestructuradas. | 24 |
| 2.2.3. Procedimiento general de síntesis de sílices | |

| | |
|---|----|
| mesoestructuradas. | 26 |
| 2.2.4. Sílice mesoestructurada modificadas con funciones ácidas o básicas. | 27 |
| 2.2.5. Acidez superficial en los catalizadores sólidos. | 29 |
| 2.3. Valoración de las Propiedades de Sólidos Catalíticos. | 31 |
| 2.3.1. Fisisorción de nitrógeno. | 31 |
| 2.3.2. Difracción de rayos X (DRX). | 36 |
| 2.3.3. Microscopía electrónica de barrido y transmisión (MEB y MET). | 38 |
| 2.3.4. Espectroscopía de energía dispersa (EED). | 39 |
| 2.3.5. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF). | 39 |
| 2.3.6. Desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH ₃). | 40 |
| 2.3.7. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM). | 41 |
| 2.3.8. Reacciones de prueba: conversión de 2-propanol. | 43 |

CAPITULO III

| | |
|--|----|
| METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 44 |
| 3.1. Síntesis de Materiales. | 44 |
| 3.1.1. Síntesis de sílice meso-ordenada. | 44 |
| 3.1.2. Modificación de sílice meso-ordenada por injerto con Al y Mg. | 45 |
| 3.1.3. Modificación de sílice meso-ordenada por sulfatación con H ₂ SO ₄ . | 46 |
| 3.2. Caracterización de Silices Modificadas. | 46 |
| 3.2.1. Análisis por fisisorción de nitrógeno. | 46 |
| 3.2.2. Análisis por difracción de rayos X (DRX). | 47 |
| 3.2.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido y transmisión (MEB, MET). | 48 |
| 3.2.4. Análisis por espectroscopía infrarrojo (IR-TF). | 49 |
| 3.2.5. Caracterización por desorción a temperatura programada de NH ₃ . | 50 |
| 3.2.6. Caracterización de Propiedades Catalíticas. | 51 |
| 3.2.6.1. Conversión de 2-propanol. | 51 |



3.2.6.2. Isopropilación de m-cresol. 52

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN 55

4.1. Análisis por Adsorción Física de Nitrógeno. 55

4.2. Análisis por Difracción de Rayos-X (DRX). 62

4.3. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (MEB, MET). 65

4.4. Análisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED). 69

4.5. Análisis por Espectroscopía Infrarroja (IR-TF). 72

4.6. Análisis por Desorción a Temperatura Programada (DTP). 76

4.7. Pruebas Catalíticas. 77

 4.7.1. Conversión de 2-propanol. 77

 4.7.2. Isopropilación de m-cresol. 82

CONCLUSIONES 94

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 96



RESUMEN

El presente trabajo se enfoca fundamentalmente en la aplicación de la catálisis heterogénea, como una aproximación sintética para la obtención de ciertas sustancias con propiedades bactericidas y fungicidas, que han sido identificadas como metabolitos secundarios de algunas plantas como el orégano y tomillo. Así también como alternativa a los procesos catalíticos homogéneos que por mucho tiempo se han aplicado exitosamente para los mismos fines, pero contraviniendo frecuentemente los principios de Química Verde. Con tales objetivos, se preparó una serie de sílices meso-ordenadas modificadas por injerto con magnesio y aluminio, así también por impregnación con soluciones acuosas de ácido sulfúrico, a fin de estudiar su potencial como catalizadores en reacciones de Friedel-Crafts. La actividad catalítica de los materiales sintetizados se probó en la isopropilación de m-cresol con alcohol isopropílico, para producir 2-isopropil-5-metilfenol (timol) y sus posibles isómeros, los cuales han sido identificados en aceites esenciales de tomillo y de orégano. Estos productos naturales tienen amplia aplicación en la industria farmacéutica por sus propiedades bactericidas y fungicidas, en agricultura para combatir plagas y enfermedades de los cultivos, así como en las industrias de perfumería y de productos de aseo personal, por su olor y sabor agradables. Las sílices puras se prepararon por método hidrotérmico asistido por agente estructurante y los sólidos finales fueron caracterizados por técnicas DRX, MEB, MET, EED, IR-FT y adsorción de N₂. Las sílices sulfatadas fueron los materiales más activos en la alquilación de m-cresol. Además del timol, también se obtuvo un producto de doble isopropilación y uno de la oxidación del grupo –OH en el m-cresol.



INTRODUCCION

CAPITULO I

1.1. Productos Naturales.

Los productos naturales o metabolitos secundarios, representan una parte medular en el estudio de la química orgánica, de hecho los orígenes de esta ciencia pueden remitirse en parte al interés por conocer la composición química de las plantas. Actualmente, el estudio de los productos naturales está determinado principalmente por tres factores que no se contraponen ni se jerarquizan, sino que marcan las diferentes estrategias que pueden emplearse para aproximarse al conocimiento en esta área. Así, desde el punto de vista estructural, el estudio de los productos naturales supone retos importantes para la aplicación de estrategias analíticas que permitan elucidar su estructura química. Por otro lado, la actividad biológica presentada por muchos metabolitos secundarios y sus derivados los hace sumamente atractivos en la búsqueda y desarrollo de nuevos fármacos. Por último, los productos naturales son una fuente potencialmente importante de materias primas para la industria. En el presente trabajo se enfoca fundamentalmente la aplicación de la catálisis heterogénea como una aproximación sintética, para la obtención de ciertas sustancias con propiedades útiles que han sido identificadas como metabolitos secundarios en algunas plantas.

La investigación en el área de productos naturales ha permitido aislar y caracterizar miles de sustancias químicas pertenecientes a diferentes familias de metabolitos secundarios tales como flavonoides, alcaloides y terpenoides, entre otras. En los últimos años se han hecho, además, importantes contribuciones en la prospección de la actividad biológica de un importante número de estas sustancias, extraídas principalmente de plantas terrestres incluidas las de uso medicinal, así también de algunos organismos marinos e insectos.

Un producto natural es un compuesto químico o sustancia producida por un organismo vivo, que generalmente tiene una actividad farmacológica o biológica que se usa como base para el desarrollo de fármacos y drogas diseñadas con propiedades específicas. Los productos naturales pueden ser extraídos de los tejidos de las plantas terrestres, organismos marinos o caldos de fermentación de microorganismos, entre otros. Sin embargo, un producto natural puede ser considerado como tal incluso si puede ser preparado por síntesis total, que consiste en la síntesis química completa de moléculas orgánicas complejas a partir de piezas más simples [1,2]. La síntesis química es el proceso por el cual se producen compuestos químicos a partir de moléculas o precursores químicos más simples; la síntesis química y particularmente la síntesis orgánica, permiten obtener sustancias químicas que no existen en la naturaleza.

1.2. Química Fina.

Una parte cada vez más importante de la industria química está dedicada en la actualidad a la producción de compuestos sintéticos de alto valor agregado, tales como principios activos o materias primas intermedias de gran uso en las industrias farmacéutica, de cosméticos, de aditivos alimentarios y de perfumes [3,4]. Producidos en menor volumen que los productos químicos de proceso o “*commodities*”, tienden a disfrutar de un mayor valor de mercado. No obstante, este sector también se encuentra bajo presiones medioambientales y derivadas de una competencia cada vez mayor. Los fabricantes de químicos finos se ven obligados a seguir innovando constantemente para buscar reacciones menos dañinas al medio ambiente y soluciones inteligentes a los problemas de síntesis de compuestos químicos altamente especializados (Figura 1.1).

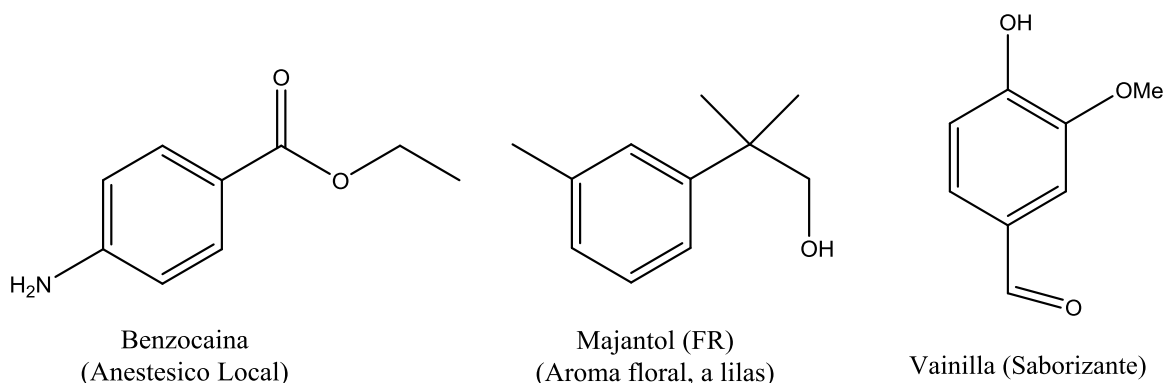


Figura 1.1. Compuestos orgánicos utilizados como principios en fármacos, fragancias y saborizantes.

Los procesos a desarrollar en la industria de química fina deben tener en cuenta una serie de factores y condiciones esenciales, algunas de las cuales se enumeran en la Tabla 1.1 [5]:

Tabla 1.1. Características de la Industria de Química Fina.

| Moléculas | Procesos | Requerimientos catalíticos |
|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> - Relativamente complejas - Varios grupos funcionales - Estabilidad térmica limitada - Corto tiempo de desarrollo | <ul style="list-style-type: none"> - Varias etapas - Reacciones orgánicas clásicas - Reactores Batch y en disolución - Equipos multi-propósito | <ul style="list-style-type: none"> - Alta selectividad - Utilizables en reacciones diferentes - Actividad a bajas temperaturas - Tecnología sencilla |

La creciente complejidad de las moléculas orgánicas que sintetiza la industria de química fina, la coexistencia de varios grupos funcionales y la necesidad de obtener productos con altas quimio-, regio- y estereoselectividades, son factores que deben tenerse en cuenta a la hora de seleccionar un proceso de producción.

Por lo general, debido a los altos puntos de ebullición y a la limitada estabilidad térmica de este tipo de compuestos, se prefieren reacciones en fase líquida y a temperaturas moderadas. Esto no implica que como en el caso de la obtención de citral desarrollada por BASF, utilizando O₂ y un catalizador de Ag soportado sobre SiO₂ [6], los procesos en fase gaseosa sean más eficientes. Por otro lado, a diferencia de los productos fabricados a gran escala que utilizan procesos continuos y exclusivos para un único producto, los procesos en química fina suelen ser discontinuos (batch) y con carácter multi-operacional, lo cual otorga a esta industria una gran versatilidad y ventajas competitivas.

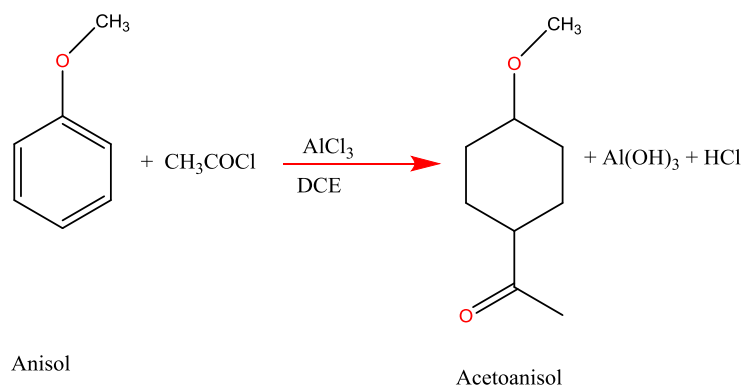
En contrapartida, este tipo de industria es muy sensible a consideraciones medioambientales. En este sentido no sólo es importante considerar la cantidad de subproductos generados, sino también el tipo, naturaleza y grado de toxicidad de reactivos y desechos, dado que las legislaciones vigentes en países desarrollados se tornan cada vez más exigentes respecto a cuestiones como la eliminación de efluentes y residuos sólidos, así como en relación al transporte, almacenamiento y uso de reactivos peligrosos, nocivos para el hombre y el medio ambiente.

Como consecuencia de lo anterior, el uso estequiométrico de reactivos y catalizadores que poseen una alta toxicidad y que son ecológicamente indeseables, es cada vez más restringido. Esta es la razón por la que reactivos utilizados frecuentemente como fosfógeno, ácido sulfúrico, fluoruro de hidrógeno, ácido peracético, hidróxidos alcalinos o halógenos, están siendo sustituidos por otros agentes químicos alternativos. También lo es porque sólidos con propiedades ácido-base (o redox) se convierten en una opción interesante frente a ácidos y bases minerales, usados convencionalmente como catalizadores homogéneos en procesos de síntesis orgánica, dadas las ventajas que representa su fácil operación y recuperación, y la posibilidad de que su reutilización reduzca el costo de los procesos.

En efecto, un número elevado de compuestos sintéticos se obtienen mediante reacciones orgánicas en fase líquida, que utilizan como catalizadores homogéneos ácidos y sales de ácidos [7-9]. Muchos de estos procesos conocidos genéricamente como procesos de química fina (“fine chemicals process”) [10], utilizan todavía cantidades estequiométricas de metales de transición (KMnO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_3$, etc.), generando una importante cantidad de subproductos con los consiguientes problemas operativos de recuperación del producto final.

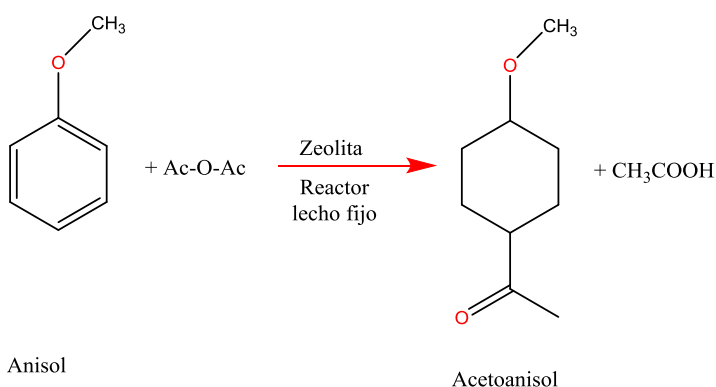
De esta manera, muchos de los procesos más utilizados en química fina (sulfonaciones, nitraciones, acilaciones, alquilaciones y oxidaciones) y que normalmente conducían a un ahorro atómico negativo, van sustituyéndose progresivamente por métodos catalíticos alternativos que hacen uso de catalizadores sólidos y que no generan efluentes contaminantes para el medio ambiente [11,12]. Así por ejemplo, la obtención del acetoanisol, importante intermedio para otros productos de química fina como PARSOL 1789® o 2-metoxiacetil-naftaleno, se llevaba a cabo en fase líquida de diclorometano y usando AlCl_3 como catalizador, dando lugar a la producción de 4500 kg de sales inorgánicas por tonelada de producto. Actualmente, Rhodia obtiene el acetoanisol con un mejor rendimiento atómico, generando sólo 35 kg de subproducto (ácido acético) por tonelada de producto, mediante un proceso catalítico en un reactor de lecho fijo que no requiere el uso de disolvente y que utiliza un catalizador ácido de tipo zeolítico [13] (Figura 1.2).

INTRODUCCION



Proceso Clásico
4.5 kg de inorgánicos/
kg de acetoanisol

Ahorro Atóm.=56%



Catalizador sólido
0.035 kg de subprod. / kg
de acetoanisol

Ahorro Atóm. =71%

Figura 1.2. Procesos alternativos en Química Fina para sintetizar acetoanisol.

1.3. Timol y sus Isómeros.

Entre los productos naturales que han sido sintetizados para producirlos en las cantidades que requieren industrias de especialidades químicas como la farmacéutica, alimentaria y de perfumería, tenemos como ejemplos importantes al compuesto conocido como *Timol* y sus isómeros *Carvacrol* y *p-timol*. El Timol, con nombre químico 2-isopropil-5-metilfenol, es una sustancia cristalina incolora con un olor característico que está presente en aceites esenciales de tomillo (*Thymus vulgaris*) y orégano (*Origanum mejorana*), acompañado de otros compuestos esenciales importantes como *cimeno* y *timeno*. El timol es un monoterpene de olor muy agradable también presente en aceites esenciales de eucalipto, mirra, comino, cassia y otros, que fue sintetizado por primera vez a partir de cuminaldehído (cuminal o 4-isopropilbenzaldehído) mediante un procedimiento complejo de varias etapas, en el que se utilizan reactivos altamente peligrosos como percloruro de fosforo, éter, ácido clorhídrico y ácido sulfúrico (Figura 1.3).

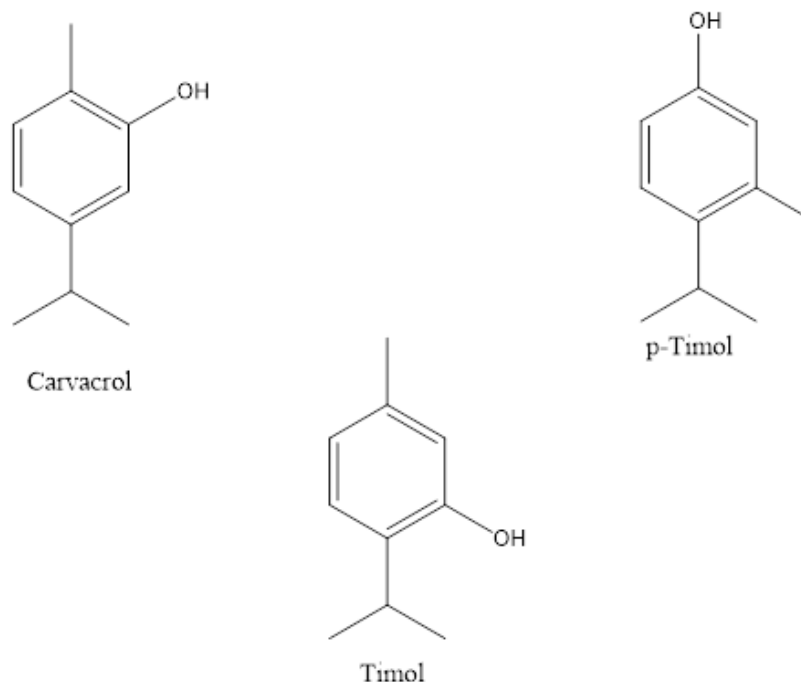


Figura 1.3. Estructura molecular del Timol o 2-isopropil-5-metilfenol.

El Timol siendo un compuesto fenólico no tiene color o sabor desagradable, por lo que actualmente forma parte de las formulaciones en colutorios, enjuagues bucales y pastas dentales, debido a su acción refrescante y bactericida. El aceite esencial de orégano como el de tomillo, es rico en Timol y su isómero llamado *Carvacrol*, sustancias a las que se atribuyen sus propiedades como tónico aperitivo, digestivo, carminativo, colerético, espasmolítico, expectorante, antiséptico de vías respiratorias y diurético; a nivel externo se le reconocen propiedades analgésicas, cicatrizantes, antisépticas y antifúngicas. No obstante todas estas propiedades, la Unión Europea recomienda evitar su prescripción al considerar que su utilidad terapéutica no está del todo probada y por haberse detectado que en dosis extraterapéuticas puede causar efectos estupefacientes.

1.4. Planteamiento del Problema a Estudiar.

La alquilación en fase homogénea de m-cresol es un ejemplo de reacción ácida industrialmente importante, porque sus derivados alquilados son valiosos intermediarios en la manufactura de drogas, farmacéuticos, tintes, pesticidas, pinturas y plásticos [14]. El 2-isopropil-5-metilfenol, también conocido como *timol*, es un importante producto alquilado que es usado como precursor en la obtención de mentol; la mayor fuente industrial de timol es el aceite esencial extraído de plantas como el tomillo. Los m-cresoles alquilados son usados en la manufactura de agentes antisépticos, anestésicos locales, agentes antibacteriales, agentes antifúngicos, saborizantes, perfumes, agentes de enfriamiento y conservadores [15-16]. También son importantes intermediarios en la manufactura de antioxidantes [17-19] y exhiben alta actividad en la protección de lipoproteínas de baja densidad [20]. El problema con las reacciones de alquilación Friedel-Crafts que producen estos derivados alquilados del m-cresol, es que usualmente son catalizadas en fase homogénea por ácidos como H_2SO_4 o HF.

En contraste, realmente hay pocos reportes disponibles sobre alquilación de m-cresol empleando catalizadores ácidos heterogéneos, aunque se han aplicado zeolitas, γ -alúmina y sulfatos metálicos soportados [21-26]. Todavía más, en comparación con otros catalizadores ácidos sólidos, mucho menos trabajo se ha realizado sobre la isopropilación de m-cresol empleando sílices meso-ordenadas modificadas con propiedades ácidas.

La sílice meso-ordenada tipo MCM-41 (Mobil Crystalline Material) tiene propiedades estructurales únicas: distribución de tamaño de poro uniforme, elevada superficie específica, alto volumen específico de poro, tamaño de poro controlado y ordenamiento de largo rango del empaquetamiento de poros. Estas propiedades son importantes por sus potenciales aplicaciones en los campos de la adsorción de grandes moléculas orgánicas y de la transformación química de moléculas voluminosas [27-28]. Aún con estas propiedades, los materiales silíceos puros tienen uso limitado como catalizadores, ya que sus estructuras son eléctricamente neutras y por tanto no exhiben acidez Brønsted.

Sin embargo, esta condición desventajosa puede ser modificada. Una de las estrategias para hacer reactiva la superficie de sílices ordenadas puras, es la incorporación de átomos de metales trivalentes (Al, Fe o Ga) a dichas superficies. Este procedimiento modifica la química superficial de la sílice generando sitios ácidos Brønsted y permite preparar materiales con fuerza ácida controlada. Estos

materiales injertados poseen propiedades de adsorción y catalíticas diferentes a las de la sílice ordenada pura [29-35].

Con base en los antecedentes expuestos, en el proyecto del trabajo que aquí se reporta, se propuso implementar la síntesis y caracterización de una serie de sílices meso-ordenadas, modificadas mediante injerto postsíntesis con aluminio y/o magnesio, así como por impregnación con ácido sulfúrico, para producir óxidos sólidos fuertemente ácidos para usarse como catalizadores de reacciones de alquilación, así como para estudiar la influencia de la acidez y de la fuerza ácida en la actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados en dichas reacciones.

1.5. Objetivos de Trabajo.

De acuerdo con la idea del proyecto, se establecieron los siguientes objetivos:

1.5.1. Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar sólidos ácidos basados en sílice meso-ordenada para promover la velocidad de reacciones de alquilación de compuestos aromáticos, así como la producción selectiva de compuestos valiosos empleados en la industria farmacéutica y de cosméticos.

1.5.2. Objetivos específicos.

- a. Sintetizar sílice meso-ordenada del tipo MCM-41 bajo condiciones hidrotérmicas y con asistencia de un agente estructurante.
- b. Modificar las propiedades químicas superficiales de la sílice meso-ordenada sintetizada, mediante la incorporación de átomos de aluminio y/o magnesio en la superficie de la misma.
- c. Modificar las propiedades químicas superficiales de la sílice meso-ordenada sintetizada, mediante impregnación con soluciones acuosas de ácido sulfúrico de diferente concentración.
- d. Caracterizar las propiedades estructurales y morfológicas de los materiales sintetizados, mediante técnicas de análisis físico y fisicoquímico.
- e. Caracterizar las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados, usando como reacciones catalíticas de prueba la conversión de 2-propanol y la isopropilación de m-cresol.

- f. Estudiar la influencia de factores como la acidez, el tiempo y la temperatura de reacción, sobre la actividad y selectividad de los catalizadores ácidos sintetizados en las reacciones de prueba.

1.6. Hipótesis de Trabajo.

- a) Si un átomo de aluminio trivalente sustituye isomórficamente a un átomo de silicio tetravalente en una matriz de sílice constituida de unidades tetraédricas SiO_4 , la carga neta negativa que resulta debe ser estabilizada por un ión positivo tal como un protón. Éste puede ser producido por disociación de agua adsorbida, formando un grupo hidroxilo sobre el átomo de aluminio. La estructura resultante, en la cual tanto el aluminio como el silicio están tetraédricamente coordinados, es un ácido de Brønsted.
- b) Si esta se calienta, el agua estructural se desorberá y el sitio ácido de Brønsted se convertirá en un sitio ácido de Lewis. Algunos átomos de metal se encontrarán tricoordinados o tetracoordinados, y la adición de agua y posterior calentamiento, puede reconvertir los sitios ácidos de Lewis a sitios ácidos de Brønsted.
- c) Así, los átomos de aluminio u otros átomos metálicos de menor valencia que el silicio, se comportarán como electrófilos y podrán reaccionar con hidrocarburos para formar iones carbonio quimisorbidos.



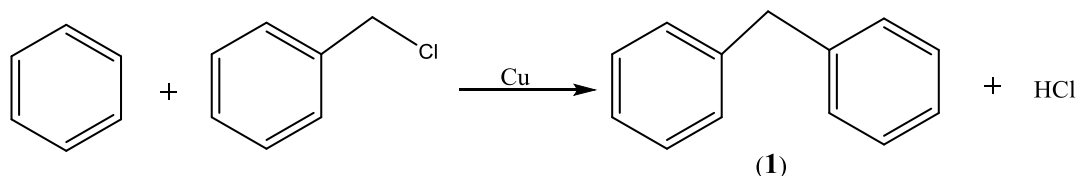
MARCO TEÓRICO



CAPITULO II

2.1. Alquilación Friedel-Crafts de Compuestos Aromáticos.

La alquilación Friedel-Crafts es realmente uno de los procesos de formación de enlaces C-C más significativo en síntesis orgánica, con gran importancia sintética e industrial. Históricamente, la reacción “Friedel-Crafts” original fue llevada a cabo por Zincke ocho años antes de que Charles Friedel y James Mason Crafts dieran a conocer su famoso trabajo sobre sustitución electrofílica aromática [36]. La reacción que inadvertidamente descubrió Zincke fue la alquilación de benceno con cloruro de bencilo y cobre metálico como catalizador (Ecuación 2.1), para obtener difenilmetano (1) que es una importante materia prima de la que se derivan diversos fármacos como azaciclónol, benacticina, hidroxizina y benzotropína, entre otros.



Ecuación 2.1. Alquilación de benceno con cloruro de bencilo.

Las reacciones Friedel-Crafts son un tipo de sustitución electrofílica en las que un hidrógeno de un compuesto aromático es sustituido por un grupo alquilo o por un grupo acilo, en presencia de ácidos Lewis o próticos como catalizadores. Las reacciones Friedel-Crafts de uso extenso en la síntesis orgánica a nivel laboratorio como a nivel industrial, convencionalmente se llevan a cabo en fase homogénea líquida [37-38].

La alquilación Friedel-Crafts por sí misma ha generado una amplia área de investigación en el campo de la síntesis orgánica y en consecuencia ha sido extensamente revisada [39-40]. Para llevar a cabo reacciones de alquilación Friedel-Crafts se ha empleado una variedad de agentes alquilantes, cuya lista incluye haluros de alquilo, alquenos, alcoholes, alquinos, éteres, ésteres (orgánicos e inorgánicos) y cetonas, reaccionando usualmente en condiciones de catálisis homogénea con ácidos Lewis (AlCl_3 , BF_3) o próticos (HF , H_2SO_4 , H_3PO_4);

por sus propiedades químicas, el uso de este tipo de catalizadores resulta sumamente peligroso y genera graves problemas de contaminación ambiental por el desecho de residuos.

2.1.1. Catalizadores de reacciones Friedel-Crafts.

La diversidad de agentes alquilantes se refleja en el número de catalizadores que han sido usados. Uno de los grupos más importantes de catalizadores son los haluros ácidos o ácidos Lewis, de los cuales AlCl_3 y BF_3 son los ejemplos más representativos. Estos dos catalizadores han alcanzado preeminencia en el campo de la química Friedel-Crafts por diferentes razones. El cloruro de aluminio es particularmente atractivo por su alta reactividad en la catálisis de una amplia variedad de reacciones y por su fácil disponibilidad a bajo costo, factores que son industrialmente importantes. La importancia del trifluoruro de boro deriva de su bajo punto de ebullición ($101\text{ }^\circ\text{C}$), lo cual facilita su manejo y remoción desde las mezclas de reacción. Una selección de otros ácidos Lewis frecuentemente usados en reacciones Friedel-Crafts incluye ZnCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 y FeCl_3 , entre otros. Aunque el empleo de estos catalizadores está bien establecido, recientes avances incluyen el uso de solventes polares como una medida para mejorar la actividad catalítica de ZnCl_2 en la bencilación de benceno [41].

La cualidad característica de los ácidos Lewis es la deficiencia electrónica del átomo central, lo que le permite en consecuencia aceptar electrones desde sustancias básicas. Teniendo en mente los factores ambientales y económicos, resulta de la mayor importancia contar con catalizadores ácidos que puedan ser reusados sin aparente pérdida de actividad, en contraste con catalizadores ácidos Lewis convencionales usados en fase homogénea que usualmente no pueden ser reutilizados. Bajo estas consideraciones, el estudio de sólidos con propiedades ácidas y/o básicas como los óxidos metálicos y las zeolitas, es de interés actual por sus potenciales aplicaciones industriales y sus implicaciones económicas y ambientales.

Las ventajas de usar sólidos como catalizadores de reacciones de la clase ácido-base, son cualidades de diversos tipos de aluminosilicatos sintéticos y naturales (e. g., zeolitas, arcillas) utilizados como catalizadores o como soportes de catalizadores. Algunos óxidos de metales de transición, simples o mezclados (e. g., TiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), también han mostrado excelentes propiedades ácidas y pueden ser usados como efectivos catalizadores reciclables en diversas reacciones de alquilación [42]. Las arcillas naturales tipo kaolinita conteniendo metales de transición como Fe y Ti en su retículo cristalino, tratadas con solución

acuosa de HCl, han resultado excelentes catalizadores ácidos sólidos en la alquilación de benceno con cloruro de bencilo. De manera significativa, estos catalizadores muestran actividad mejorada y 100 % de selectividad hacia el producto principal difenilmetano, en comparación con otros catalizadores de alquilación como la montmorillonita K10 intercambiada con ácidos Lewis y usada a baja temperatura [43].

Algunos materiales como la montmorillonita K10 resultan particularmente atractivos, ya que tienen una acidez Lewis tan efectiva como la de AlCl_3 , además de que son comercialmente disponibles a bajo costo. Se sabe que esta arcilla cataliza la alquilación de benceno con cloruro de bencilo a temperatura ambiente, en un periodo de 24 h y con un rendimiento de 57 % en dibencilmetano [44]. Tales condiciones suaves de reacción resultan muy atractivas y pueden ser adicionalmente mejoradas, si estos materiales con área superficial desarrollada son modificados por tratamiento con ácidos Lewis convencionales. Así, el uso de montmorillonita tratada con ZnCl_2 como catalizador de la misma reacción, reduce dramáticamente el tiempo de reacción a 15 min y el rendimiento de difenilmetano alcanza hasta 89 %. Se piensa que la gran actividad de esta arcilla tratada con ZnCl_2 se debe a una alta concentración de iones Zn^{2+} en la estructura de mesoporos, más que a un efecto de área superficial [45]. Paradójicamente, este catalizador de Zn soportado tiene mayor actividad que un catalizador de AlCl_3 soportado, cuando AlCl_3 es claramente mucho más activo que ZnCl_2 en sus formas no soportadas.

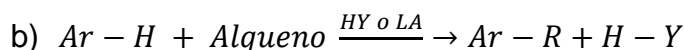
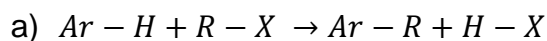
Los agentes alquilantes usados con sólidos ácidos como la montmorillonita modificada no se limitan a haluros de alquilo, también pueden emplearse alcoholes y olefinas [46]. En general, las ventajas de ácidos sólidos sobre ácidos Lewis convencionales usados en alquilaciones Friedel-Crafts en fase homogénea comprenden, rendimientos mejorados, reducción de tiempos de reacción, condiciones de reacción más suaves, menores cantidades de catalizador requeridas, facilidad para regenerar el catalizador y mejoramiento en la regioselectividad.

La capacidad de catalizadores ácidos como las zeolitas para llevar a cabo transformaciones selectivas, se debe a una estructura cristalina bien definida que contiene poros con diámetros y formas discretas donde se pueden realizar procesos de tamizado molecular bastante sofisticados. Esta cualidad puede orientar la selectividad con respecto a la forma de los reactivos, ya que sólo una molécula reaccionante con una estructura específica podría encajar en los poros del catalizador. Del mismo modo, sólo moléculas producto con los tamaños

correctos pueden difundirse fácilmente fuera de los poros del catalizador. De acuerdo con evidencias experimentales, estas restricciones también aplican a los estados de transición, ya que las reacciones sólo pueden ocurrir si dichos estados se ajustan al tamaño de las cavidades o poros presentes en el catalizador sólido. La alquilación Friedel-Crafts de aromáticos también ha sido catalizada por sólidos superácidos. Un ejemplo notable es el Nafion-H de DuPont, un ácido resinsulfónico perfluorado muy activo en la bencilación de benceno y bencenos sustituidos bajo condiciones suaves. Los productos de reacción se obtienen con muy alta selectividad y buen rendimiento, y el catalizador ácido puede ser fácilmente recobrado y reusado sin pérdida de actividad catalítica [47].

2.1.2. Mecanismo de alquilación Friedel-Crafts de aromáticos.

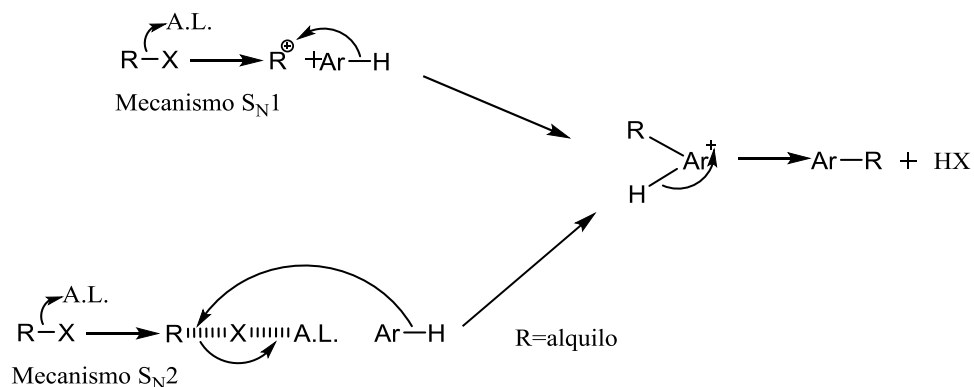
El proceso de alquilación Friedel-Crafts con respecto a sustratos aromáticos, puede describirse de modo simple por medio de las siguientes ecuaciones químicas:



$X = \text{OH}, \text{OR}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{etc.}$

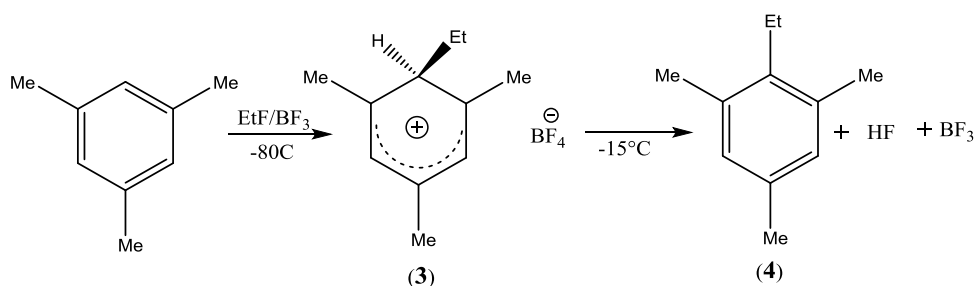
$Y = \text{halógeno}$

Mecanísticamente hablando, la alquilación de arenos involucra inicialmente una interacción entre el catalizador ácido Lewis o el ácido prótico y el agente alquilante en cuestión (Ecuación 2.2). El resultado es entonces la formación de un catión en un proceso tipo S_N1 . Alternativamente, una interacción más débil entre el catalizador y el agente alquilante puede resultar en un complejo polarizado susceptible a un ataque nucleofílico en un proceso tipo S_N2 ; el producto alquilado se forma vía un intermedario de Wheland (complejo σ o π).



Ecuación 2.2. Mecanismos de alquilación de arenos.

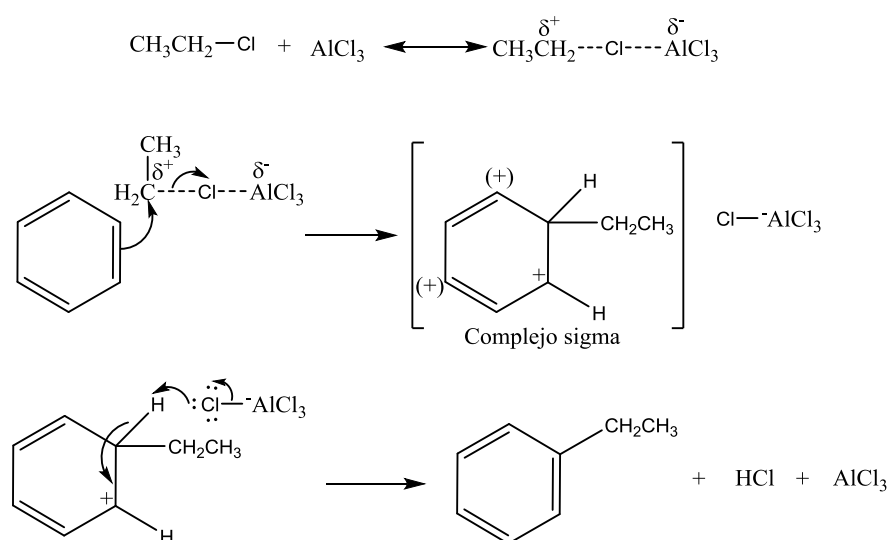
Si el agente alquilante reacciona con el areno por un mecanismo S_{N1} o requiere la formación de un complejo con un ácido Lewis para incrementar su electrofilicidad, esto ocurrirá dependiendo de la extensión de la polarización de la molécula del agente alquilante, es decir, de la electronegatividad de su enlace C-X. El ácido Lewis empleado también influye sobre el mecanismo de la reacción. Las reacciones Friedel-Crafts son reacciones complejas y la evidencia experimental indica que no hay un mecanismo simple que pueda aplicarse a todos los casos, los mecanismos S_{N1} y S_{N2} son los casos extremos. Sin embargo, la existencia de intermediarios de Wheland ha quedado bien establecida, ya que en algunos casos pueden ser aislados. Un ejemplo conocido es el compuesto (3) en la Ecuación 2.3, que ha sido aislado como un sólido cristalino de color naranja, que funde a $-15\text{ }^\circ\text{C}$ para formar el producto alquilado (4).



Ecuación 2.3. Alquilación de areno con formación de un intermediario de Wheland.

2.1.3. Alquilación con haluros de alquilo.

El mecanismo preciso para la alquilación con haluros de alquilo es incierto y depende con mucho de su tipo (primario, secundario o terciario). A pesar de esta incertidumbre, es posible generalizar y reconocer ciertas tendencias. Los haluros secundarios y terciarios bajo la acción de un ácido Lewis, forman carbocationes estables que actúan como agentes electrófilos reaccionantes. En el caso de haluros de alquilo primarios, el carbocatión primario es inestable. El electrófilo real es un complejo formado entre el ácido Lewis y el haluro de alquilo, en el que el enlace carbono-halógeno es débil y se genera una carga parcial positiva en el átomo de carbono. El mecanismo de la reacción entre cloruro de etilo y benceno, catalizada con cloruro de aluminio, se representa en la Ecuación 2.4.



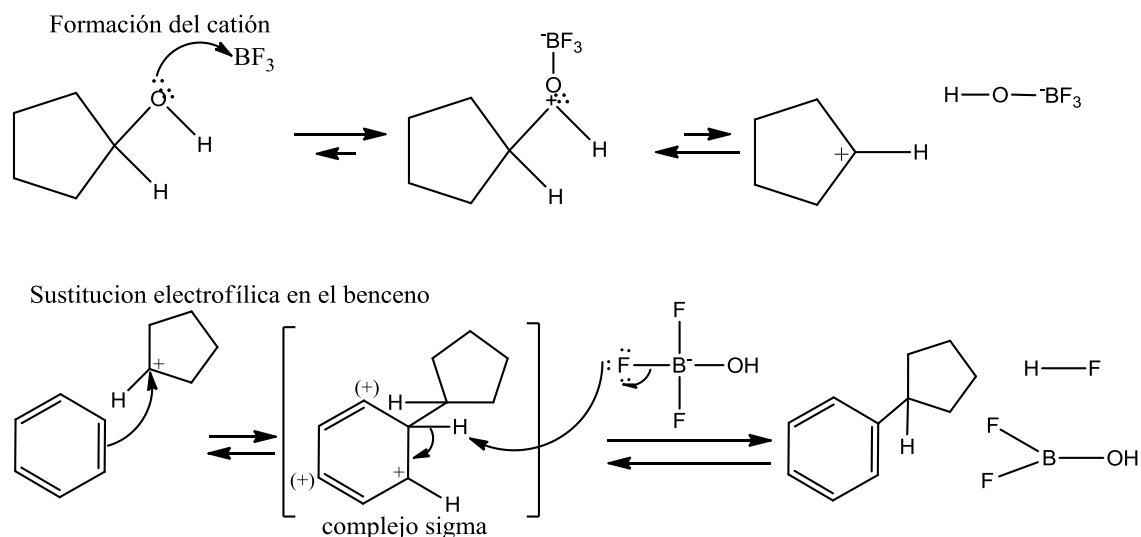
Ecuación 2.4. Alquilación de benceno con cloruro de etilo por un mecanismo S_N2 .

De acuerdo con la experiencia, puede decirse que las reacciones involucrando haluros de alquilo primarios proceden vía mecanismo S_N2 , mientras que aquellas involucrando haluros de alquilo terciarios proceden vía mecanismo S_N1 . Las reacciones que involucran haluros de alquilo secundarios proceden por un mecanismo con características intermedias a los mecanismos extremos; se ha recabado evidencia sobre la falta de ionización de los complejos formados por estos mecanismos intermedios [48-49].

2.1.4. Alquilación con alcoholes.

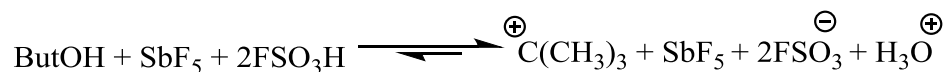
Los electrófilos en alquilaciones Friedel-Crafts pueden ser generados a partir de alcoholes por interacción con ácidos Lewis (típicamente BF_3 y ZnCl_2) o a través de interacción con ácidos próticos (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4). Los intermediarios catiónicos son generados transitoriamente cuando los alcoholes terciarios o secundarios son tratados con el ácido Lewis, mientras que en el caso de la protonación la formación del carbocatión más estable se rige por la regla de Markovnikov.

Los alcoholes son una clase de agentes alquilantes extremadamente importantes. Los problemas de selectividad y de rearrreglos intramoleculares, particularmente con alcoholes primarios, pueden ser minimizados a través de una cuidadosa selección de catalizador y condiciones de reacción. Generalmente se requieren mayores cantidades de catalizador y condiciones más severas, en comparación con las alquilaciones empleando haluros de alquilo. En la ecuación 2.5 se describe la alquilación de benceno con un alcohol secundario complejo, usando el ácido Lewis BF_3 como catalizador. En este caso el BF_3 utilizado en la reacción se consume, no se regenera. Por esto se necesita un equivalente del ácido Lewis y se dice que la reacción es *promovida* por BF_3 , en lugar de que es *catalizada* por BF_3 .



Ecuación 2.5. Alquilación Friedel-Crafts de benceno por un alcohol.

Se han usado sistemas altamente ácidos para preparar carbocationes a baja temperatura como se ilustra en la ecuación 2.6 [50]; cabe hacer notar que bajo las condiciones de reacción Friedel-Crafts, los cationes intermediarios sólo existen transitoriamente y sólo son detectables en cantidades apreciables en ausencia del nucleófilo.



Ecuación 2.6. Formación de especies electrófilas a partir de alcohol terciario (carbocatión mas estable) en medio homogéneo fuertemente ácido.

Considerados como pares iónicos, los complejos polarizados tienen similitudes a los intermediarios catiónicos en esta clase de reacciones. Por esto, algunos autores consideran que quizás es mejor pensar en reacciones Friedel-Crafts como desplazamientos nucleofílicos por el areno y no como ataques electrofílicos por el agente alquilante [51].

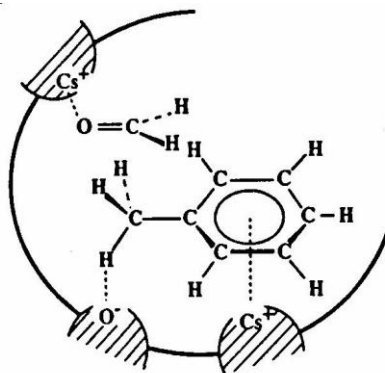


Figura 2.1. Interacción del formaldehído y del tolueno con centros activos ácidos y básicos, en una zeolita o en un óxido sólido.

En el caso de la alquilación de alquil aromáticos con metanol o 2-propanol por vía ácida en fase homogénea líquida, se obtiene un producto alquilado en el anillo aromático. Esta reacción también se puede llevar a cabo por vía básica, pero la alquilación ocurre en la cadena lateral. Esto es, la selectividad a uno u otro

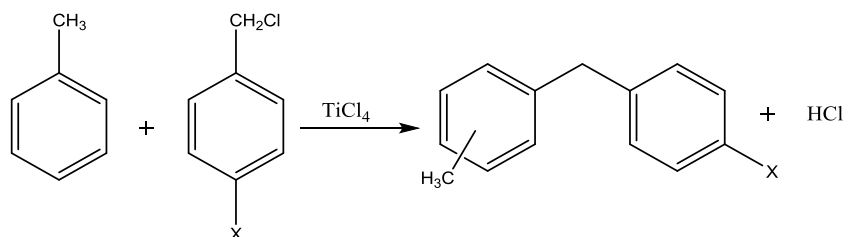
producto de alquilación es condicionada por la naturaleza química del catalizador empleado, homogéneo o heterogéneo. De hecho, la alquilación de aromáticos en fase heterogénea puede requerir la acción cooperativa de centros básicos y ácidos, ya que como se describe en la Figura 2.1 los centros básicos pueden activar átomos de carbono de la cadena lateral, mientras que el centro ácido adsorbe y estabiliza el núcleo aromático.

2.1.5. Efectos de sustituyente y regioquímica en reacciones Friedel-Crafts.

La comparación entre alquilaciones y acilaciones Friedel-Crafts, muestra que las primeras conllevan ciertos problemas. En casos donde el grupo alquilo entrante es electrodonador, el producto inicial se activa de tal forma que pueden ocurrir alquilaciones adicionales, obteniéndose productos di y polialquilados.

La alquilación de aromáticos sustituidos con grupos funcionales como NO_2 , -OH , -OR , -NH_2 y similares, puede ser drásticamente inhibida según que estos grupos se coordinen fácilmente con el catalizador ácido Lewis, reduciéndose la coordinación deseada entre el agente alquilante y el catalizador. Por esta razón sustratos como nitrobenzeno no pueden ser alquilados bajo condiciones normales de catálisis con ácidos Lewis [52]. No obstante, el nitrobenzeno puede ser fácilmente sustituido por otros electrófilos relativamente débiles como NO_2^+ . Así es como en benzenos sustituidos con grupos *m*-directores como en benzaldehído, acetofenona y etilbenzoato, el anillo aromático puede ser alquilado con alcoholes como isopropílico y terbutílico, bajo condiciones de catálisis ácida prótica [53].

En este contexto, uno de los más grandes problemas es el pobre control regioquímico exhibido por reacciones de alquilación Friedel-Crafts. La regioquímica de la reacción de alquilación depende de una serie de factores, a saber: el ácido Lewis, el agente alquilante, el solvente y la temperatura. Uno de los más importantes factores es la electrofilicidad del agente alquilante, según han mostrado Olah *et al.* al estudiar la alquilación de tolueno con una serie de cloruros de bencilo sustituidos en posición 4 por diferentes tipos de grupos (Ecuación 2.7); en la Tabla 2.1 los datos muestran la influencia de los grupos sustituyentes presentes en la regioquímica del producto de alquilación [54].



Ecuación 2.7. Alquilación de tolueno con cloruros de bencilo.

Tabla 2.1. Efecto de sustituyentes en la regioquímica de la alquilación de benceno con cloruros de bencilo.

| X | k_f/k_b | orto (%) | meta (%) | para (%) |
|------------------------|-----------|----------|----------|----------|
| NO₂ | 2.5 | 59.6 | 6.2 | 34.2 |
| Cl | 6.2 | 40.1 | 5.6 | 54.9 |
| H | 6.3 | 40.5 | 4.3 | 55.2 |
| CH₃ | 29.0 | 31.4 | 2.1 | 66.5 |
| OCH₃ | 97.0 | 28.6 | 1.5 | 69.9 |

Claramente se observa una tendencia en el patrón de sustitución para la reacción considerada. Cuando X es un grupo extractor de electrones se observa un pobre control regioquímico, mientras que en el caso de un grupo donador se observa un mejor control regioquímico con predominio del isómero *para*. De acuerdo con la racionalización de Fleming [55], si se considera un anillo bencénico con un solo sustituyente electrodonador, aunque supuestamente las posiciones orto y para se activan por igual, la población de electrones en los orbitales de frontera (HOMO) es más grande en la posición *para*; así, se puede esperar que electrófilos más suaves puedan producir más *para*-sustitución.

2.1.6. Limitaciones de la alquilación Friedel-Crafts.

A pesar de que la alquilación Friedel-Crafts en principio parece ventajosa, hay tres limitaciones principales que restringen su utilización:

- 1) Las reacciones Friedel-Crafts sólo funcionan con benceno, halobencenos y derivados activados del benceno, y no se producen con sistemas muy desactivados, como nitrobenceno, ácido bencensulfónico y fenilcetonas. En algunos casos, esta limitación se puede superar añadiendo *a posteriori* el

grupo desactivante o cambiando el grupo activante por el desactivante *después* de realizar la reacción.

- 2) Igual que en otras reacciones que involucran carbocationes, en la alquilación Friedel-Crafts se puede producir el reordenamiento en la estructura de los carbocationes. Como consecuencia, sólo se pueden sintetizar determinados alquilbencenos mediante la alquilación Friedel-Crafts. El *terbutilbenceno*, el isopropilbenceno y el etilbenceno se pueden sintetizar a partir de la alquilación Friedel-Crafts, ya que los cationes correspondientes no son propensos a reordenarse.
- 3) Como los grupos alquilo son sustituyentes activantes, el producto de la alquilación Friedel-Crafts es *más reactivo* que la sustancia de partida, por lo que es muy difícil evitar que se produzcan alquilaciones múltiples.

2.2. Catalizadores Sólidos Ácidos.

2.2.1. Materiales porosos y método hidrotérmico.

Los tamices moleculares microporosos y mesoporosos, caracterizados por área superficial y volumen de poro grandes, son la columna vertebral de muchos catalizadores heterogéneos y medios de separación. La habilidad para controlar el tamaño y la forma de poro de estos materiales, puede permitir a su vez el control de la difusión de reactivos y productos hacia dentro y fuera del sólido poroso, así como el control sobre los posibles intermediarios de reacción que podrían formarse dentro del sistema de poros. De este modo, la confección de tamices moleculares óxido implica poder controlar el tamaño y la selectividad a la forma en procesos catalíticos o de separación.

Sin embargo, la confección de la porosidad en tamices moleculares en términos de un diseño estructural previo, es extremadamente difícil por la inherente complejidad de los procedimientos de síntesis empleados. En general, tamices moleculares como los óxidos sólidos o las zeolitas, son preparados por métodos de síntesis hidrotérmica que involucran transformaciones químicas y físicas dentro de un gel de óxido amorfo, frecuentemente en presencia de una especie plantilla que funciona como molde o agente orientador de la estructura [56]. La cristalización del gel forma un material en el que las especies plantilla o las moléculas de solvente, quedan ocluidas dentro de los canales y cavidades de una estructura inorgánica precursora del material óxido. El material poroso final se obtiene al remover las especies ocluidas desde la estructura del óxido final, generalmente mediante tratamientos térmicos. Variando la composición química de los geles, las condiciones de reacción y el agente de moldeo, ha sido posible

lograr una notable variedad de tamices moleculares. El reto sigue siendo adecuar las condiciones iniciales de síntesis, para obtener un tamiz molecular con las propiedades de textura y catalíticas deseadas.

A pesar del esfuerzo dedicado a la preparación de zeolitas y tamices moleculares cristalinos similares, las dimensiones y accesibilidad de los poros están restringidas a la escala sub-nanométrica y la aplicación de estos materiales porosos queda limitada a procesos que involucran moléculas relativamente pequeñas. Por esta razón, en las últimas décadas se ha realizado un importante trabajo de investigación, enfocado a la preparación de tamices moleculares con poros de mayor tamaño, expandiendo el concepto de moldeo originalmente aplicado en la síntesis de zeolitas (Figura 2.2).

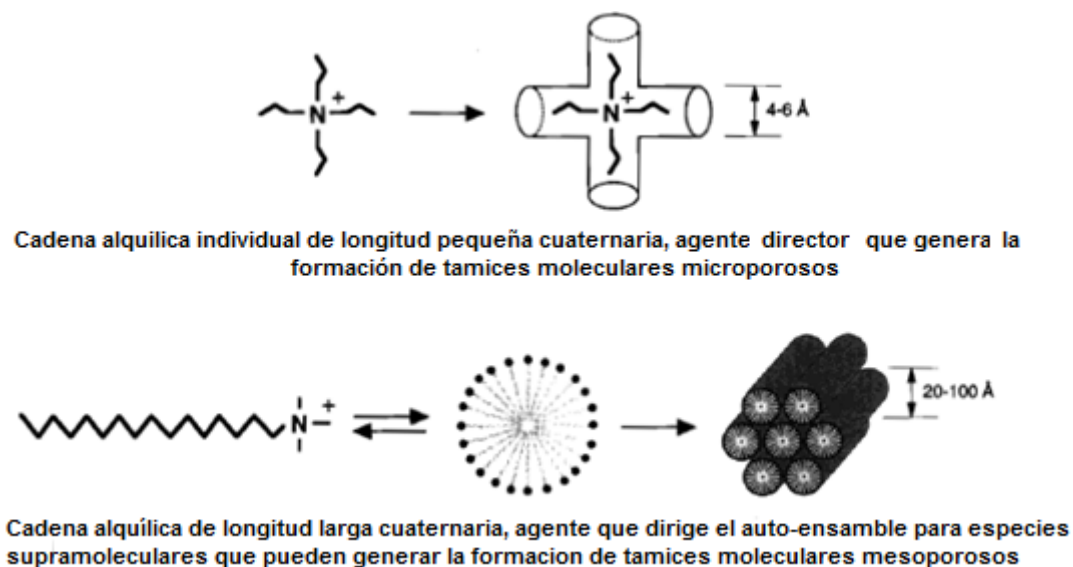


Figura 2.2. Formación de tamices moleculares microporosos empleando agentes estructurantes moleculares (arriba) y de tamices moleculares mesoporosos empleando ensambles de moléculas surfactantes (abajo) [57].

El empleo de ensambles supramoleculares como agentes de moldeo (*i. e.*, de agregados micelares más que de especies moleculares), permitió la obtención de una nueva familia de sílices y aluminosilicatos mesoporosos denominada M41S [58,59], la cual incluye una fase hexagonal bidimensional MCM-41 (Mobil Crystalline Material), una fase cúbica MCM-48 y varias fases laminares entre las que MCM-50 es térmicamente estable (Figura 2.3). Estas fases sólidas tienen la

característica de ser materiales mesoporos ordenados con distribuciones de tamaño de poro estrechas.

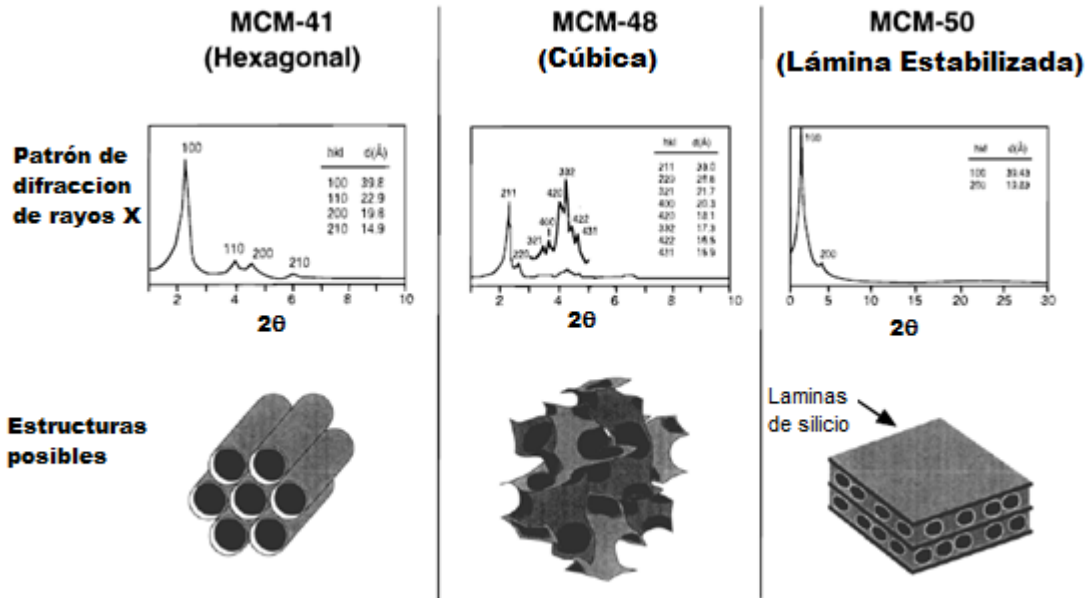


Figura 2.3. Patrones de difracción de rayos-X y estructuras propuestas para MCM-41, MCM-48 y MCM-50 [60].

El esfuerzo permanente para desarrollar nuevas fases inorgánicas híbridas estructuradas, ha permitido contar con nuevos materiales que son potenciales candidatos para una variedad de aplicaciones en campos relacionados con catálisis [61], óptica, fotónica, sensores, separación, liberación de drogas [62], adsorción-desorción, acústica o aislamiento eléctrico, materiales estructurales ultraligeros [63,64], etc..

En cuanto a los materiales porosos, el incremento en el tamaño de poro ha sido una de las metas del control estructural, para permitir la penetración de moléculas de gran tamaño dentro de la estructura porosa. Los materiales meso y macroporosos son particularmente interesantes, debido a que exhiben mejores propiedades de transporte; los arreglos meso y macroporosos ordenados permiten flujos de masa óptimos y la difusión no es un problema que limite los procesos químicos que ocurren al interior de los poros. Estas propiedades son muy importantes para cualquier proceso relacionado con la accesibilidad, como es el caso de los procesos catalíticos heterogéneos.

La elección de la plantilla orgánica para controlar espacialmente los procesos de mineralización a lo largo de varias escalas (desde angstroms a micrómetros), es un problema clave en la síntesis de materiales porosos estructurados. En el caso de los óxidos sólidos mesoporosos, el modelado se basa en el uso de arreglos supramoleculares: sistemas micelares formados a partir de moléculas surfactantes o de copolímeros de bloques [58,59].

2.2.2. Sílices mesoestructuradas.

Los materiales MCM-41 (Figura 2.4) se caracterizan por un arreglo hexagonal regular de poros cilíndricos y una distribución de tamaño de poro estrecha. Las paredes inorgánicas son generalmente microporosas (microporosidad no organizada) y constituidas por sílice amorfa.

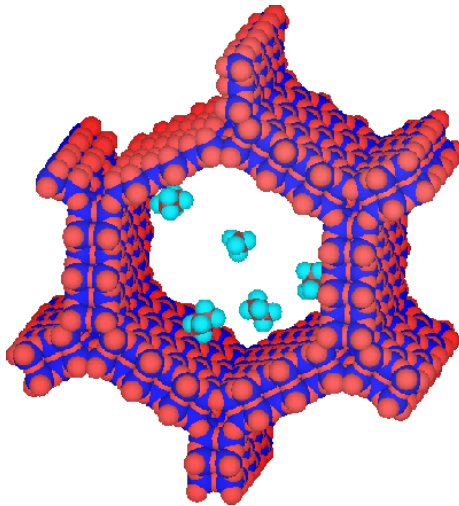


Figura 2.4. Estructura hexagonal característica de un poro en sílice MCM-41.

Originalmente la familia M41S se sintetizó a partir de diferentes fuentes de silicio (TEOS, sílice coloidal Ludox, sílice fumed, silicato de sodio), un surfactante catiónico ($C_{16}TMABr$), una base (NaOH, TMAOH) y agua. En estas condiciones, las interacciones entre moléculas surfactantes (S^+) y los precursores del esqueleto inorgánico (I) son principalmente electrostáticas (S^+I). Mecánicamente hablando, la sílice ordenada MCM-41 puede formarse a través de alguno de los procesos que se representan en la Figura 2.5. En una primera etapa las moléculas

del surfactante catiónico (S^+) forman micelas que a su vez se agrupan en otras más grandes de forma tubular, para minimizar la fuerza repulsiva entre su extremo hidrófobo y el agua; el extremo hidrofílico del surfactante queda en contacto con el agua y los extremos hidrófobos unidos entre ellos. Este paso resulta crucial, ya que aquí se forman los arreglos hexagonales de micelas tubulares que sirven de plantilla de moldeo. Al adicionar la fuente inorgánica de silicio (I), ésta se hidroliza y condensa (polimeriza) mediante procesos *sol-gel* alrededor de las micelas, ocurriendo un auto-ensamble por fuerzas electrostáticas del tipo S^+I^- que da lugar al gel óxido precursor de la sílice meso-ordenada, la cual se obtiene después de eliminar solventes y agente estructurante.

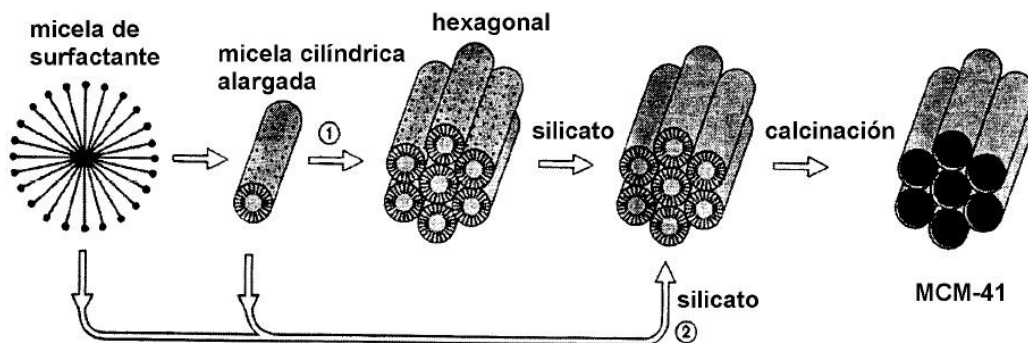


Figura 2.5. Rutas posibles en el modelo de “cristal líquido” para la formación de la estructura característica de la plantilla de moldeo.

Sólidos análogos como la sílice SBA-15 pueden ser sintetizados en medio ácido, donde las interacciones mineral-plantilla son diferentes y se crea una interfase híbrida más relajada (tipo $S^+X^-I^-$), en la que el anión compensador de carga X^- (e. g., Cl^- del HCl usado para ajustar el pH) permite un acoplamiento electrostático entre especies inorgánicas y surfactantes de igual carga [65]. Estos procedimientos también se han extendido a surfactantes no iónicos. Así, la familia de sílices HMS se obtiene por precipitación a pH neutro usando TEOS y aminas primarias como plantilla [66,67], mientras que la familia MSU-X se prepara por hidrólisis-condensación de TEOS en medio fuertemente ácido y en presencia de plantillas formadas a partir de un copolímero de bloques PEO [68,69]. En estos sistemas se obtienen paredes gruesas y, por tanto, estabilidad térmica mejorada.

El tamaño de los poros de estos materiales se puede controlar, ya que depende de la longitud de la cadena hidrocarbonada del surfactante, esto es, mientras más larga es la cadena del surfactante se generan poros con mayor diámetro, puesto que el volumen del extremo hidrofóbico de las micelas aumenta (e. g., C₁₀ y C₁₂). Además, se puede usar un co-surfactante durante la síntesis (conocido como auxiliar de estructura), ya que al alojarse en la región hidrofóbica provoca un aumento en el volumen de las micelas y genera mayor diámetro de poro. Así también, el ion fluoruro que es un catalizador bien conocido para hidrólisis y polimerización de especies silicato [70], ha sido usado en la síntesis de materiales mesoporosos de sílice bajo diferentes condiciones para mejorar el orden estructural [68, 69, 71]; las rutas de síntesis de dos pasos que emplean estos aniones son sencillas y altamente reproducibles [72,73].

Los primeros métodos de síntesis de materiales mesoporosos fueron orientados a la producción de silicatos y aluminosilicatos, en razón de sus potenciales aplicaciones en el campo de la catálisis. Muy pronto se obtuvieron otros óxidos mixtos mediante la inserción de cationes metálicos en el esqueleto de la sílice, por tratamientos post-síntesis o mediante el mezclado directo de los precursores adecuados en los geles de reacción iniciales [74-78]. El principal interés en estos procedimientos de dopado o injerto, ha sido la obtención de materiales catalíticos novedosos. El elevado control de la estructura MCM-41 y fases similares, en términos de superficie altamente accesible, amplia elección de tamaño de poro, uniformidad de poro y estrechas distribuciones de tamaño de poro, hace que estos materiales sean particularmente interesantes como soportes catalíticos.

2.2.3. Procedimiento general de síntesis de sílices mesoestructuradas.

En resumen, para sintetizar sílice mesoporosa periódica pura, se requieren cuatro reactivos: agua, un surfactante, una fuente de silicio y un catalizador; la fuente (o fuentes) de silicio determina las condiciones de reacción. Para fuentes de silicio no moleculares (sílices *fumed*, sílices precipitadas o vidrio líquido), se forma un gel a partir de una solución no homogénea que contiene todos los reactivos, el cual posteriormente es tratado hidrotérmicamente (75-180°C) por varias horas o varios días [58,79].

Cuando se usan fuentes de silicio moleculares (TEOS o TMOS) primero se combinan agua, surfactante y catalizador para formar una solución micelar homogénea, misma a la que posteriormente se adiciona el alcóxido de silicio molecular (Figura 2.5). Por lo general, la mesofase se forma en segundos o

minutos, a temperatura y concentración de surfactante mucho más bajas que en el caso anterior; a la solución precursora se puede adicionar un co-solvente como metanol, para asegurar homogeneidad y maximizar el rendimiento del producto [80].

En una síntesis típica, la fuente de sílice se hidroliza y condensa (reacciones *sol-gel*) para formar aniones multidentados multicargados que se coordinan con los grupos-cabeza del surfactante. Las especies sílicato y los ensamblajes de surfactante dentro de la fase sílice-surfactante, eventualmente dan lugar a la formación de un gel debido a la condensación de la sílice en un esqueleto de siloxanos; el pH se ajusta empleando un ácido mineral o una base como hidróxido de sodio/hidróxido de tetrametilamonio. El gel se calienta bajo presión autogenerada y después de la cristalización, el producto sólido se separa del licor madre, se lava con agua desionizada y se seca en aire a temperatura ambiente o superior [81].

La naturaleza y cantidades relativas de los diferentes ingredientes usados en la síntesis pueden variar ampliamente, ofreciendo así un alto grado de flexibilidad para el diseño de nuevos materiales. Actualmente, el empleo en la síntesis de métodos de calentamiento por microondas está ganando mucha importancia. Lo novedoso de la preparación asistida por microondas, sobre el método hidrotérmico convencional, radica en la aceleración del proceso que reduce los tiempos de reacción y en un calentamiento más homogéneo [81].

El empleo de diferentes fuentes de sílice y de nuevos tipos de surfactantes, produce materiales mesoporosos que exhiben patrones DRX y MET característicos de la estructura ordenada de la sílice, donde la variación más notable está en las dimensiones de la celda unidad.

2.2.4. Sílices mesoestructuradas modificadas con funciones ácidas o básicas.

La gran área superficial de una sílice mesoporosa ordenada y la presencia de grupos que pueden ser funcionalizados como los grupos silanol, han sido determinantes para su uso como soporte de óxidos metálicos y compuestos organometálicos con un elevado grado de dispersión. En razón de los objetivos que se persiguen con este trabajo y del interés por contar con catalizadores que sean una opción para promover reacciones ácido-base, cabe considerar los siguientes casos relevantes.

La acidez de sílico-aluminatos mesoporosos ordenados es débil y, por tanto, incapaz de catalizar reacciones que demandan fuertes sitios ácidos [82]. Esta limitación puede salvarse parcialmente, usando materiales mesoporosos como soporte de ácidos fuertes como los hetero-poliácidos (HPA). Estos ácidos han sido soportados en alúmina, sílice y carbón, para dar materiales que son catalizadores activos en reacciones de isomerización y alquilación que requieren sitios ácidos fuertes [83]. El empleo de MCM-41 como soporte ha permitido obtener especies HPA finamente dispersas sin formación de cristales, aún con cargas de 50% en peso. Un resultado importante señalado por Kozheunikov *et al.* [84] al estudiar estos sistemas catalíticos con elevado contenido de HPA, es que mientras el tamaño de poro sufre una pequeña disminución, el área superficial sufre una pérdida más significativa. Esto sugiere que parte de los poros es bloqueada y que por tanto no hay una distribución uniforme del ácido sobre la superficie.

Por otro lado, se han obtenido catalizadores fuertemente básicos generando cristalitos altamente dispersos de Cs_2O sobre la superficie de MCM-41. Si bien estos materiales son activos en reacciones que demandan sitios básicos muy fuertes (superbases), tienen el inconveniente de que deben ser preparados y operados en condiciones donde no estén presentes CO_2 y H_2O . Para reacciones menos demandantes, se usan aminas con diferentes basicidades, las cuales son ancladas a la superficie de MCM-41 por medio de los grupos silanoles superficiales; estos materiales promueven selectivamente reacciones de condensación del tipo Knoevenagel [85].

Las sílices meso-estructuradas de tipo MCM-41 o SBA-15, son materiales que por las características de su sistema de poros pueden ser utilizadas en una variedad de aplicaciones catalíticas [86,87], a pesar de que en su forma pura poseen una estructura neutra que limita su empleo como catalizadores. Por fortuna esta limitación puede ser salvada, en tanto que pueden ser fácilmente modificadas mediante la incorporación de hetero-átomos en la estructura de la sílice, para generar materiales con sitios activos sobre la superficie de su estructura mesoporosa ordenada [88-91]. De esta manera se pueden obtener óxidos mixtos que consisten de sílices dopadas o injertadas con diferentes metales catalíticamente activos con altos grados de dispersión.

En general, la modificación química de sílices mesoporosas ordenadas se logra por dos procedimientos: (1) la síntesis directa en el que un precursor de la fase activa deseada se añade a la mezcla de síntesis y el grupo funcional se incorpora in situ, y (2) el injerto post-síntesis donde el grupo funcional se incorpora

sobre la superficie de la sílice meso-estructurada previamente sintetizada. En unos casos este procedimiento incorpora un sólo tipo de sitio activo para formar un catalizador monofuncional, mientras que en otros se pueden incorporar sitios activos diferentes para obtener catalizadores polifuncionales, como los sólidos con propiedades ácido-base. En algunos de estos sistemas catalíticos puede ocurrir un efecto de sinergia entre los centros activos que puede contribuir a facilitar el progreso de una reacción, en beneficio de la velocidad y selectividad de la misma.

2.2.5. Acidez superficial en los catalizadores sólidos.

La idea de que las superficies sólidas pueden ser ácidas, proviene de la observación de que reacciones de hidrocarburos como el craqueo realmente son catalizadas por arcillas o sílice-alúmina con tratamientos ácidos, produciendo una mayor distribución de productos que la obtenida por cracking térmico. Estas reacciones catalizadas por sólidos ácidos exhiben características similares a las reacciones catalizadas por ácidos minerales. Adicionalmente, los catalizadores de craqueo catalítico pueden titularse con una base y se pueden desactivar por adsorción de compuestos básicos nitrogenados o por cationes inorgánicos.

Por analogía con la química de soluciones, se postula que el requerimiento primario para la actividad catalítica es que el sólido sea ácido y capaz de formar un ión carbonio que reacciona con el hidrocarburo. Los iones carbonio son intermediarios en reacciones de craqueo, polimerización, isomerización, alquilación, etc. Un sitio ácido puede ser de tipo Brønsted cuando éste dona un protón a un hidrocarburo insaturado o del tipo de Lewis cuando actúa como un aceptor de electrones removiendo un ión hidruro de un hidrocarburo. La mayoría de los métodos para medir la acidez no distinguen entre los dos tipos de sitios y por tanto evalúan la acidez total.

En efecto, se pueden preparar catalizadores con óxidos metálicos estequiométricos como Al_2O_3 , MgO , SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, que son de gran utilidad en procesos de deshidratación, isomerización, hidratación, desintegración catalítica y alquilación. Estos sólidos, carentes de electrones libres, dan lugar durante un proceso catalítico a intermediarios de tipo ión carbonio o carbanión, lo que sugiere la presencia de sitios activos con propiedades ácidas o básicas. En términos estructurales, en la Figura 2.6 se representa cómo en una superficie iónica donde los iones pueden formar enlaces coordinados, los cationes se comportarán como sitios ácidos Lewis (I) y los aniones como sitios básicos Lewis (II). Si los aniones enlazan hidrogeno este puede disociarse actuando como un sitio ácido Brønsted

(III), mientras que el agua coordinada con sitios ácidos Lewis puede disociarse originando nuevos sitios ácidos Brönsted (IV).

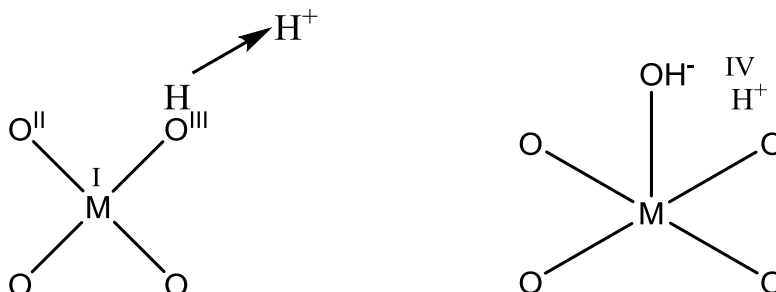


Figura 2.6. Centros ácidos y básicos Lewis en la superficie de un óxido sólido.

Las estructuras que elevan la acidez y la actividad catalítica están sujetas a algunas controversias. En el caso de la sílice-alúmina o catalizadores similares de mezclas de óxidos, si un átomo de aluminio trivalente sustituye isomórficamente a un átomo de silicio tetravalente en una red de silicio constituida de unidades tetraédricas SiO_4 , la carga neta negativa debe ser estabilizada por un ión positivo tal como un protón. Éste puede ser producido por la disociación de agua adsorbida, formando un grupo hidroxilo sobre el átomo de aluminio. La estructura resultante, en la cual tanto el aluminio como el silicio están tetraédricamente coordinados, es un ácido de Brönsted. Si esta se calienta, el agua estructural se desorberá y el sitio ácido de Brönsted se convertirá en un sitio ácido de Lewis. Algunos átomos de metal se encuentran tricoordinados o tetracoordinados, y la adición de agua y posterior calentamiento, puede reconvertir los sitios ácidos de Lewis a sitios ácidos de Brönsted. Así, los átomos de aluminio se comportan como electrófilos y pueden reaccionar con hidrocarburos para formar iones carbonio quimisorbidos.

El amoníaco y la piridina se emplean con frecuencia como moléculas sonda para evaluar los tipos de acidez en catalizadores zeolíticos y otros sólidos ácidos, ya que generalmente pueden acceder a todos los sitios ácidos en la superficie de estos catalizadores. Estas mediciones de acidez pueden usarse entonces para predecir la actividad catalítica en procesos de la clase ácida (o básica). Estos métodos de adsorción de moléculas sonda suponen su quimisorción en sitios

ácidos superficiales y que la desorción desde dichos sitios puede distinguirse de la desorción de las sondas fisisorbidas. La concentración de los sitios ácidos en la superficie puede ser calculada a partir de la cantidad de moléculas que se desorben de estos sitios y la fuerza relativa de los sitios ácidos puede ser estimada a partir de las temperaturas necesarias para efectuar la desorción (técnica DTP). Aumentando la energía térmica se supera la energía de quimisorción de las especies previamente quimisorbidas, cuanto más fuerte sea este enlace mayor será la temperatura de desorción.

2.3. Valoración de las Propiedades de Sólidos Catalíticos.

2.3.1. Fisisorción de nitrógeno.

La adsorción es un fenómeno superficial por el que un líquido o un gas (adsorbato) se acumula en la superficie de un sólido (adsorbente). Dependiendo de la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente, ésta puede ser clasificada como fisisorción o quimisorción. La fisisorción se produce siempre, el calor de adsorción es pequeño (del orden del calor de vaporización del adsorbato), las especies adsorbidas mantienen su estructura electrónica y es un proceso que no necesita de energía de activación.

Las fuerzas de cohesión de los átomos del interior de un sólido se encuentran compensadas, sin embargo, en la superficie existe una resultante de estas fuerzas no nula y dirigida hacia el interior que se denomina fuerza de cohesión superficial. Estas fuerzas de cohesión son la característica más importante de las interfaces, las cuales generan un potencial atractivo que es el responsable de la adsorción en la superficie de los sólidos.

La fisisorción de gases o vapores es una técnica muy utilizada en la caracterización de sólidos, ya que da información sobre las propiedades texturales de los materiales y permite caracterizar la estructura porosa de los sólidos con independencia de su composición química, por los siguientes parámetros:

- superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), extensión geométrica de la superficie de las paredes de los poros por gramo de sólido adsorbente,
- volumen acumulado de poros, V_p [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$], volumen total de poros por gramo de adsorbente,
- diámetro promedio de poro, \bar{D}_p [Å], y
- distribución del tamaño de poro, la función de distribución $D(v)d$ vs. d_p [$\text{cm}^3/\text{Å} / \text{g}$].

Los valores para estos parámetros se obtienen de las medidas de adsorción y desorción de gases sobre los sólidos analizados. El adsorbato empleado es principalmente nitrógeno y en el análisis de algunos materiales microporosos se utiliza argón o kriptón. El resultado de estas mediciones son las isotermas de adsorción-desorción; la isoterma de adsorción muestra la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa P/P^0 en el intervalo $0 < P/P^0 < 1$ (P es la presión de vapor de equilibrio del adsorbato y P^0 es la presión de vapor saturado del adsorbato líquido puro), a una temperatura dada. La IUPAC reconoce seis tipos de isotermas de adsorción (Figura 2.8).

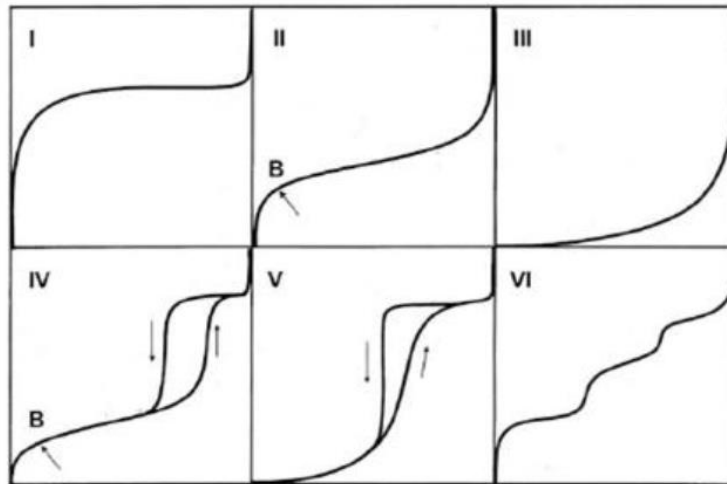


Figura 2.8. Tipos de isotermas de adsorción.

Entre las más importantes, las isotermas de Tipo I se caracterizan por la gran adsorción que se produce a presiones relativas bajas, una cualidad típica de los sólidos microporosos ($D_p < 2$ nm). La de Tipo II es característica de sólidos no porosos o poco porosos con meso y macroporosidad ($D_p > 50$ nm). La Tipo III es típica de sólidos que interactúan débilmente con el adsorbato, mientras que la IV lo es de sólidos mesoporosos (D_p entre 2 y 50 nm) que muestran una adsorción significativa a presiones relativas intermedias.

En la Figura 2.9 se representan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 de un material mesoporoso, donde se distinguen claramente cuatro regiones:

- I. Donde a bajas presiones relativas se produce el llenado de la microporosidad con el adsorbato y tiene lugar la formación de una monocapa del mismo.
- II. Donde la relación lineal entre espesor y volumen de gas adsorbido refleja la formación de multicapas sobre la monocapa inicial adsorbida.
- III. Donde el volumen adsorbido experimenta un gran incremento para un mínimo ensanchamiento del espesor de la multicapa adsorbida. En esta zona de presiones intermedias ocurre el fenómeno de condensación capilar dentro de los mesoporos y el valor de presión relativa al que se produce el salto es determinado por el tamaño de poro; cuanto más nítido sea el escalón (región más estrecha y salto de mayor pendiente), más estrecha será la distribución de tamaño de poro.
- IV. Donde se observa una linealidad espesor de multicapa-volumen adsorbido, que se atribuye a la adsorción en multicapa sobre la superficie externa del material y al llenado por condensación del espacio entre partículas.

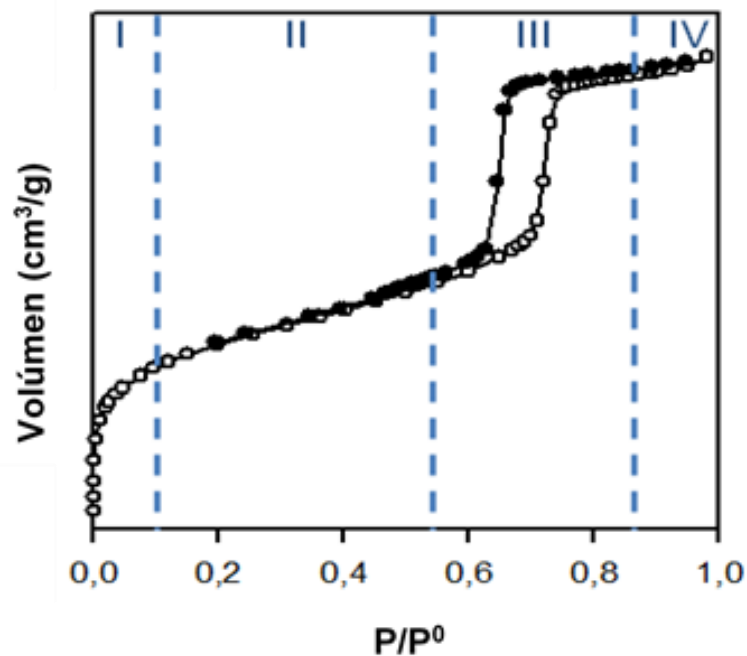


Figura 2.9. Típicas isoterma de adsorción-desorción para un material mesoporoso

Debido a que los mesoporos terminan por llenarse con un líquido condensado, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de

adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen del gas adsorbido se produce a presiones más bajas dando lugar a un fenómeno de histéresis, que se refleja como un ciclo de histéresis entre las isothermas de adsorción-desorción y que puede ser clasificado en cuatro tipos según la IUPAC (Figura 2.10).

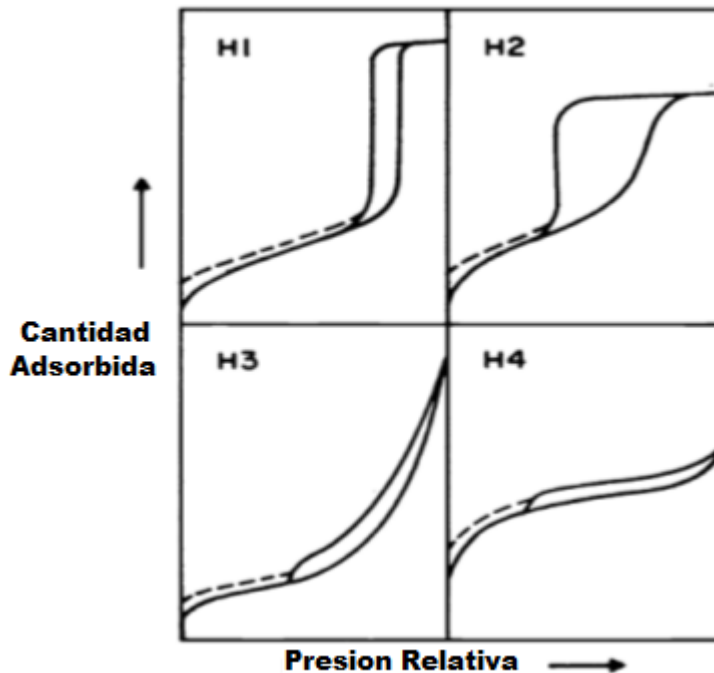


Figura 2.10. Tipos de ciclos de Histéresis.

El ciclo H1 lo exhiben materiales formados de aglomerados (partículas unidas con rigidez) o compactos de partículas esféricas, ordenadas de manera uniforme. También es característico de materiales con poros cilíndricos y con un elevado grado de uniformidad en el tamaño y forma de los poros. El tipo H2 lo exhiben óxidos inorgánicos con poros de boca estrecha y cuerpo ancho, así también se asocia a conectividad porosa que produce fenómenos de percolación. La histéresis H3 se asocia a materiales constituidos de agregados de partículas planas con poros en forma de platos. Finalmente, la histéresis H4 se asocia a poros estrechos en forma de rendija con presencia de microporosidad.

La forma de las isothermas nos puede dar alguna indicación cualitativa sobre el tipo de porosidad en el sólido. Se han desarrollado diversos métodos con el objetivo de estimar cuantitativamente las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos (superficie específica, volumen de poro, distribución de

tamaño de poro). Entre ellos, el método BET para el cálculo de la superficie específica y el método BJH para el cálculo de la distribución de tamaño de poro son los más ampliamente usados.

Propuesto por Brunauer, Emmet y Teller, el modelo BET sigue siendo el más utilizado para la determinación de áreas superficiales y volúmenes de monocapa. La idea central consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y, por tanto, el número de moléculas contenidas en ella, es posible evaluar el área total del sólido analizado, si se conoce el área que ocupa una molécula adsorbida. Así, la llamada superficie específica puede calcularse simplemente dividiendo el área total entre la nada en gramos de la muestra sólida analizada; la cantidad de gas adsorbido necesario para la formación de la monocapa, a_m , puede ser conocida sustituyendo los datos experimentales en la forma lineal de la ecuación BET:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{a * [1 - \frac{P}{P_0}]} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} * (\frac{P}{P_0})$$

donde: a_m es la cantidad de sustancia adsorbida en la monocapa (capacidad de monocapa), $\frac{P}{P_0}$ es la presión relativa, a es la cantidad de gas adsorbida a una presión relativa dada y C es la constante de BET que se relaciona con el calor de adsorción. A partir de la pendiente y de la ordenada al origen de la recta obtenida al graficar la ecuación BET, se obtienen los valores de C y a_m .

Las características fundamentales de los materiales como *forma*, *tamaño* y *distribución de tamaño de poro*, condicionan la difusión de las moléculas reaccionantes hasta los denominados "centros activos" en la superficie del sólido poroso, cuando actúa como catalizador de un determinado proceso químico. Estas mismas características determinan la difusión de las moléculas de los productos, desde la superficie del catalizador hasta el seno de la mezcla de reacción.

El modelo desarrollado por Barrer, Joyner y Halenda (BJH), es el más utilizado para el cálculo del volumen de poro y de la distribución de volumen de mesoporos. Dicho método se basa en la ecuación de Kelvin para calcular el llamado radio de Kelvin (r_c), a partir de las características del menisco del líquido condensado dentro del hueco (capilar) formado por la capa de gas adsorbido sobre las caras del mesoporo. Primero el gas adsorbido forma una capa de grosor

t sobre las caras de los mesoporos, pero al continuar el incremento de la presión relativa por encima de 0.4 ocurre la condensación capilar en dichos poros; la ecuación de Kelvin tiene la forma:

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = -\left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m \cdot \cos \theta}{R \cdot T \cdot r_c}\right)$$

donde: r_c es el radio de Kelvin (radio del menisco), γ es la tensión superficial del líquido condensado, V_m es el volumen molar del adsorbato y θ es el ángulo de contacto. Así, el radio real del poro (r_p) será igual a $2(t + r_c)$ y, suponiendo geometría cilíndrica para los poros, se puede calcular la distribución de volúmenes de poro contra tamaño de poro (mejor conocida como distribución de tamaño de poro).

2.3.2. Difracción de rayos X (DRX).

Esta técnica analítica realmente permite identificar la presencia de mesoporosidad en ciertos tipos de sólidos porosos. Las bases físicas de la técnica denominada “difracción de rayos X de monocristal”, excluiría su aplicación en materiales mesoporosos dada la naturaleza amorfa a escala atómica que presentan, sin embargo, la regularidad que a mayor escala pueden presentar los sistemas porosos ordenados en ciertos materiales hace que produzcan difractogramas muy característicos. Estos difractogramas son resultado de la periodicidad en el arreglo de los poros y por tanto permiten identificar simetrías e incluso asignar índices de Miller (hkl), llegando a ser posible dilucidar estructuras formadas por sistemas de canales o cavidades con tamaños a escala de mesoporo.

El proceso de difracción puede visualizarse como una refracción debida a los planos cristalográficos (hkl) separados por distancias d_{hkl} . El haz difractado corresponde a una reflexión a un ángulo θ particular entre el haz incidente y el plano cristalográfico, para la cual se satisface la relación matemática conocida como Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}\theta,$$

donde: λ es la longitud de onda de la radiación refractada, n el orden del haz difractado, θ el ángulo de difracción y d_{hkl} la distancia interplanar donde ocurre la refracción.

Al estudiar la reflexión de los rayos X [92] sobre la cara exfoliada de halita (ClNa), Bragg comprobó que:

- 1) La reflexión de los rayos X tenían lugar al incidir sobre solidos cristalinos, esto es, a un ángulo de incidencia θ correspondía otro ángulo de reflexión θ .
- 2) A diferencia del fenómeno de reflexión de la luz, los rayos X se reflejaban solo en una mínima proporción.
- 3) La reflexión tenía lugar únicamente a valores discretos de θ que dependía de:
 - la λ de los rayos X utilizados,
 - del tipo de cristal empleado, y
 - de la orientación de los planos cristalográficos.

En el caso particular de la sílice MCM-41, el análisis por difracción de rayos-X produce difractogramas característicos con tres a cinco difracciones desde 2° hasta 5° en una escala 2θ . Estas señales o picos de difracción se han atribuido al arreglo hexagonal de largos poros cilíndricos, a través de cuyas paredes se pueden definir planos de reflexión (100), (110), (200), (210) y (300), como se muestra en la Figura 2.7.

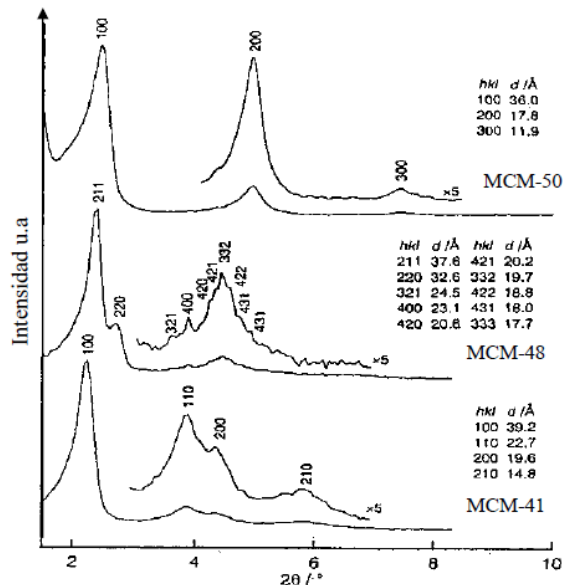


Figura 2.7. Patrón de difracción de rayos X de sílices MCM-50, MCM-48 y MCM-41.

En la Figura 2.7 se representa la intensidad de los picos de refracción en función del ángulo de difracción 2θ para cada sílice; la intensidad de un haz de rayos X difractado es una medida del número de fotones reflejados por unidad de superficie y por unidad de tiempo. Cabe señalar que los patrones de difracción característicos para materiales mesoporosos como la sílice MCM-41 son reflejo del ordenamiento de largo rango del sistema poroso, pero no de cualquier grado de cristalinidad de la fase de óxido de silicio, la cual es de hecho completamente amorfa.

La intensidad de los picos de refracción está relacionada con el número de fotones del haz reflejado, mientras la energía está relacionada con la frecuencia de dichos fotones. Unos pocos fotones de alta frecuencia producirán poca intensidad con una energía elevada, mientras que muchos fotones de baja frecuencia producirán mucha intensidad con una baja energía. En el caso de la absorción de rayos X en capas superficiales, la intensidad del haz disminuye porque disminuye el número de fotones, pero la energía media aumenta porque son eliminados los fotones de baja energía y los que quedan tienen energía media más elevada.

2.3.3. Microscopia electrónica de barrido y transmisión (MEB y MET).

El estudio de materiales porosos por microscopia electrónica de transmisión no deja de ser un reto, en primer lugar debido a la falta de homogeneidad en estos materiales y a la ausencia, en general, de estructura cristalina a escala atómica en las paredes que componen el material poroso.

En principio, con TEM se puede medir visualmente el diámetro de partículas discretas y por tanto se puede calcular el tamaño de partícula promedio. La técnica de microscopia electrónica de transmisión se basa en la irradiación de una capa delgada de la muestra con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme, cuya energía está generalmente dentro del intervalo de 100-200 KeV. Una parte de estos electrones son transmitidos, otros son dispersados y, finalmente, otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos tales como emisión de luz, electrones Auger, rayos-X, etc.

En esta técnica, se emplea la transmisión/dispersión de los electrones para generar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina, así como la emisión de rayos-X característicos para conocer la composición elemental de la muestra (análisis EED). Para que se pueda producir la transmisión de los electrones a través de la muestra, es

necesario que esta sea preparada como una capa fina (delgada), es decir transparente a los electrones, normalmente de un grosor inferior a 100 nm (cuanto menor es el espesor de la muestra mejor calidad de imágenes se puede obtener). Mediante la irradiación con electrones de la muestra se obtienen imágenes con alta resolución espacial, siendo la resolución que actualmente se puede alcanzar en TEM menor de 0,1 nm (empleando correctores de aberraciones en las imágenes).

2.3.4. Espectroscopia de energía dispersa (EED).

El análisis EED es un procedimiento estándar para identificar y cuantificar la composición elemental de áreas de la muestra. La muestra del material es bombardeada con electrones en un microscopio electrónico de barrido y los rayos X producidos son medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una longitud de onda característica y puede ser identificado por esta.

La espectroscopía de rayos X de energía dispersa (EDS, EDX, o XEDS), a veces llamado análisis de rayos X de energía dispersa (EDXA) o microanálisis de rayos X de energía dispersa (EDXMA), es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra. Su capacidad de caracterización se debe en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única, que produce un conjunto único de picos en su espectro de emisión de rayos-X. Para estimular la emisión de rayos X característicos de un espécimen, un haz de alta energía de partículas cargadas, tales como electrones o protones, o un haz de rayos X, se centra en la muestra que se estudia. En reposo, un átomo dentro de la muestra tiene un estado fundamental (o no excitado) de electrones en niveles de energía discretos o capas de electrones unidos al núcleo. El haz incidente puede excitar un electrón en un nivel interior de baja energía y expulsarlo a un nivel superior de mayor energía. La diferencia de energía entre estos niveles de energía puede ser liberada como radiación de rayos X. La energía y el número de fotones emitidos desde una muestra, se pueden medir mediante un espectrómetro de energía dispersa. Como la energía de los rayos X depende de la diferencia de energía entre los niveles involucrados y de la estructura atómica del elemento que los emite, es posible conocer la composición química elemental de la muestra analizada.

2.3.5. Espectroscopía Infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF).

La espectroscopía infrarroja de absorción, como las demás técnicas espectroscópicas, puede se utiliza para identificar un compuesto o investigar la

composición de una muestra. La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional. Si la molécula recibe luz con la misma energía de esa vibración, entonces la luz será absorbida si se dan ciertas condiciones. Para que una vibración aparezca en el espectro infrarrojo, la molécula debe sufrir un cambio en su momento dipolar durante la absorción de energía. En particular y desde el punto de vista teórico, la aproximación de Born-Oppenheimer y aproximaciones armónicas, utilizan un Hamiltoniano molecular similar al de un oscilador armónico cuántico, para predecir las frecuencias vibracionales de resonancia que son determinadas por los modos normales de vibración correspondientes a la energía potencial del estado electrónico basal; estas frecuencias de resonancia tienen relación con la longitud del enlace y las masas de los átomos en cada extremo del mismo.

Los enlaces pueden vibrar de seis maneras diferentes: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijera, rotación, giro y aleteo. Para analizar una muestra por esta técnica, se hace pasar un rayo monocromático de radiación infrarroja a través de la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo general entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) se puede registrar un espectro de bandas de absorción que pueden ser asignadas a vibraciones específicas de los enlaces químicos entre átomos particulares; es así que se puede obtener información que sumada permite dilucidar la estructura de una sustancia.

2.3.6. Desorción a temperatura programada de amoníaco (DTP-NH₃).

La desorción a temperatura programada (Temperature programmed desorption, TPD) se basa en la quimisorción de un gas sobre un sólido y su posterior desorción mediante un aumento progresivo de la temperatura. La cantidad de especies desorbidas a cada temperatura se puede determinar con diferentes tipos de detectores, el de conductividad térmica y el espectrómetro de masas son los más utilizados.

Puesto que se trata de la quimisorción, la energía de interacción adsorbato-superficie es del orden de $40\text{-}800\text{ kJ/mol}$, es decir, del orden de la energía involucrada en la formación de enlaces químicos. Por tanto, el gas adsorbido debe ser capaz de interactuar químicamente con la superficie del sólido. En la superficie de los sólidos generalmente los centros sobre los que tiene lugar la

quimisorción no son todos iguales, de forma que cada uno de ellos interacciona con el adsorbato con diferente fuerza y la desorción desde ellos se producirá a temperaturas diferentes.

Por su naturaleza, se forma sólo una monocapa de moléculas reactantes sobre la superficie del adsorbente; la formación de otras capas sobre la primera será por fisisorción y por tanto estarán débilmente enlazadas. Esto implica que antes de hacer una medición experimental TPD se deben eliminar todas las capas fisisorbidas, lo cual se logra mediante tratamientos térmicos o aplicando condiciones de vacío. Durante una medición TPD las señales generadas por el detector son monitoreadas mediante un software especial que presenta las lecturas en tiempo real en forma gráfica y calcula las cantidades de sonda desorbida a cada temperatura. El análisis TPD permite determinar el tipo de centros activos que posee un sólido así como la cantidad relativa de ellos. Dependiendo de las características del sólido a analizar se pueden identificar diferentes tipos de centros activos mediante la utilización de diferentes tipos moléculas sonda. Así, para determinar centros activos metálicos se utilizan habitualmente como moléculas sonda $H_2(g)$ o $CO(g)$, para determinar sitios básicos se utiliza $CO_2(g)$ y para determinar sitios ácidos se utiliza $NH_3(g)$ o piridina.

2.3.7. Cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG-EM).

La técnica combinada de cromatografía de gases y espectrometría de masas permite realizar análisis rutinarios de mezclas de compuestos, como las mezclas que se obtienen en las reacciones o las muestras que se recogen en el medioambiente. El *cromatógrafo de gases* utiliza una columna capilar instaladas en un horno temostatizado, la cual está revestida en su interior con gel de sílice (u otra *fase estacionaria líquida*) que interacciona de modo diferente con las sustancias de la mezcla, permitiendo separar los componentes de la misma usualmente en condiciones isotérmicas o aplicando un programa con rampas de calentamiento. La muestra a analizar se inyecta (0.2 a $1\mu L$ suele ser suficiente) a la columna, a través de un puerto de inyección calentado que permite su volatilización. Los componentes volatilizados son empujados a lo largo de la columna capilar por una corriente de helio. A medida que la muestra pasa a través de la columna, los componentes más volátiles (o bien que interaccionan menos con la fase estacionaria) se mueven más rápidamente a través de la columna que los componentes menos volátiles, produciéndose su separación en el tiempo y el espacio.

Los componentes separados abandonan la columna a tiempos diferentes, pasando mediante una línea de transferencia a la cámara de ionización del espectrómetro de masas, donde las moléculas son ionizadas o fragmentadas por impacto electrónico; en el segundo caso las moléculas se fragmentan en patrones característicos determinados por sus características estructurales. La mayoría de los sistemas acoplados cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas, utilizan un cuadrupolo como sistema de «filtrado» o de discriminación de masas, para separar los iones según el valor de la relación masa/carga (m/z) que los caracterice.

En alto vacío los iones formados por el impacto electrónico pasan por el espacio entre las barras del cuadrupolo sometidas a voltajes variables, los cuales hacen que los iones sigan orbitas complejas y que, en cada instante, sólo los fragmentos con una relación m/z concreta lleguen al detector; variando o haciendo un barrido de voltaje se puede medir un amplio intervalo de masas en fracciones de segundo. De esta forma, el detector no sólo registra fragmentos de masa particular, sino también la abundancia con que son producidos. Un software especial compara los espectros de masas generados, con los de sustancias puras conocidas almacenados en una base de datos, a medida que los componentes de la muestra analizada pasan desde la columna del cromatógrafo al espectrómetro de masas. Esta poderosa combinación GC-MS permite que el cromatógrafo de gases separe los componentes de la mezcla y que posteriormente sean identificados por su espectro de masas.

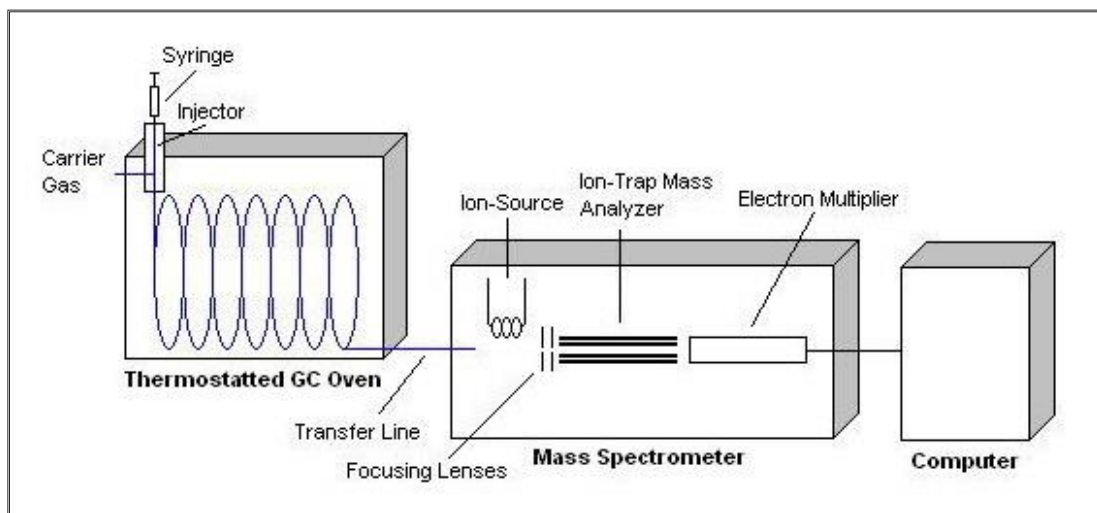


Figura 2.11. Esquema general de un sistema Cromatógrafo de gases-Espectrómetro de masas.

2.3.8. Reacciones de prueba: conversión de 2-propanol.

Las *reacciones modelo* son un medio eficiente para verificar no sólo la conveniencia de un sólido como catalizador (o de su método de preparación), sino también para caracterizar las propiedades de sus sitios activos superficiales (naturaleza, disposición espacial y fuerza). Una reacción modelo debe ser tan simple como sea posible y debe ser catalizada por tipos específicos de sitios activos. Su velocidad inicial debe medirse de modo fácil y seguro; cualquier reacción secundaria debe ser despreciable. La información esencial para caracterizar sitios ácido-básicos por este medio, es la velocidad de reacción determinada por lo general en un reactor de flujo.

La descomposición de 2-propanol ha sido ampliamente usada para investigar las propiedades ácido-base de catalizadores óxido [93]. El 2-propanol se descompone vía reacciones de eliminación que ocurren a través de diferentes mecanismos, dependiendo de la naturaleza ácido-base de los catalizadores. En contacto con un sólido ácido y/o básico, el 2-propanol sufre tres tipos de reacciones competitivas:

- i) deshidratación intramolecular que produce propeno y agua;
- ii) deshidratación intermolecular que produce éter isopropílico; y
- iii) deshidrogenación que produce acetona e hidrógeno.

En general, se acepta que los ácidos sólidos fuertes deshidratan 2-propanol a propeno, a través de un mecanismo E_1 en el que sólo toman parte los sitios ácidos. Así también, que sobre óxidos anfóteros la reacción produce éter y propeno, mediante un mecanismo concertado E_2 que ocurre sobre pares ácido-base [94]. Sin embargo, la deshidratación también puede ocurrir sobre catalizadores fuertemente básicos que contienen pares ácido-base de fuerza no balanceada, a través de un mecanismo E_{1cB} [94]. Por otra parte, se sabe que la reacción de deshidrogenación procede en forma relevante sólo sobre catalizadores fuertemente básicos [95]. En todo caso, el papel específico de estos centros activos en cada proceso aún no es completamente claro.



METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



CAPITULO III

3.1. Síntesis de Materiales.

3.1.1. Síntesis de sílice meso-ordenada.

Usando el método de síntesis empleado por Robert Moyaka [96] se preparó una sílice meso-ordenada por método hidrotérmico; esta sílice pura fue considerada como material padre para fabricar materiales derivados por técnicas de injerto e impregnación de funciones ácidas. Los reactivos utilizados para la síntesis de la sílice pura fueron los siguientes: sílice fumada (99.9% en peso Aldrich) como fuente de silicio, bromuro de cetiltrimetilamonio (CTABr puro Aldrich) como precursor de la plantilla estructurante, hidróxido de tetraetilamonio (20% en peso, solución en agua, Aldrich) como agente regulador de pH y agua desionizada como solvente.

Según se describe en el esquema de la Figura 3.1, el procedimiento experimental para obtener la sílice pura meso-ordenada fue el siguiente: se coloca agua desionizada en un matraz de 2 bocas y se calienta a la temperatura de 80°C. Se agrega el agente estabilizador de pH y el surfactante, manteniendo la mezcla en agitación por una hora. Transcurrido este tiempo se agrega la fuente de silicatos y el gel formado se deja en agitación por 1 hora más. Concluida esta etapa se suspende la agitación y el calentamiento, y la mezcla de reacción se deja en condiciones estáticas por 20 horas.

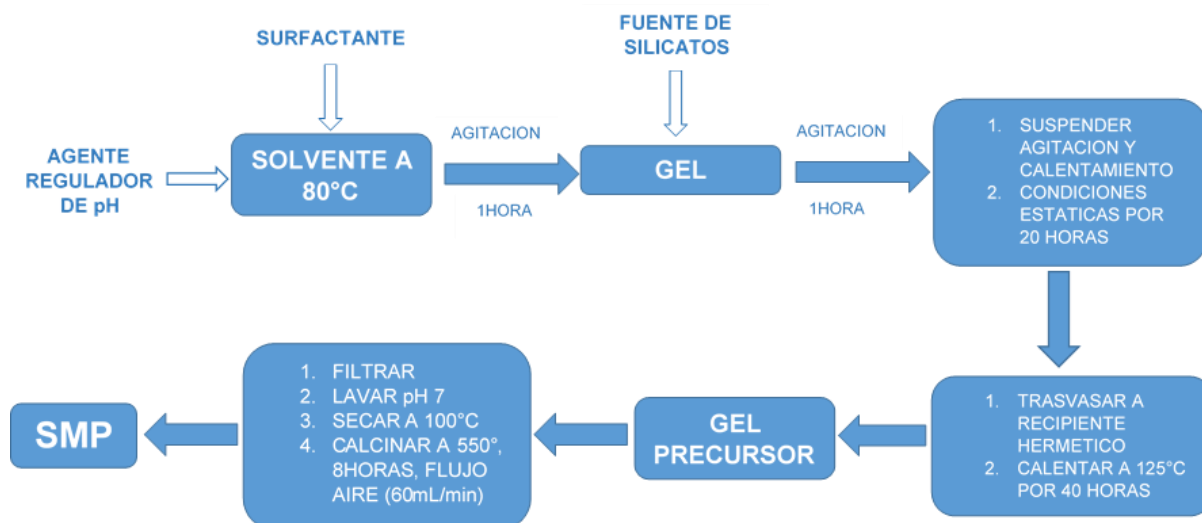


Figura 3.1. Esquema de la ruta de síntesis de sílice pura meso-ordenada.

Finalizado el tiempo de envejecimiento, el gel obtenido se trasvasa a un recipiente de plástico PET con tapa de rosca, que se introduce en un baño de aceite para calentar a una temperatura de 125°C sin agitación por 40 horas. Al terminar este periodo el gel obtenido se enfrió, se separó por filtración y se lavó con agua desionizada hasta pH neutro. El sólido recuperado se secó en estufa a 100 °C y se calcinó a 550 °C por 8 horas en flujo de aire (60mL/min). Al sólido final, con características de polvo blanco finamente dividido y de baja densidad, le fue asignado el código SMP.

Los reactivos utilizados para la modificación de la sílice meso-ordenada fueron: clorohidrato de aluminio (Aldrich) como fuente de Aluminio, acetato de magnesio (Meyer) como fuente de Magnesio y Ácido sulfúrico (J.T.Baker) como fuente de sulfatos.

3.1.2. Modificación de sílice meso-ordenada por injerto con Al y/o Mg.

A partir del material padre SMP, se prepararon cinco nuevos materiales:

- Tres sílices injertadas con aluminio y magnesio en las relaciones $\frac{n_{Si}}{n_{Mg} + n_{Al}} = 20, 50, 80$, a los que se asignaron los códigos nombre MAS20, MAS50 y MAS80, respectivamente,
- Una sílice injertada con magnesio en la relación $\frac{n_{Si}}{n_{Mg}} = 20$, al que se asignó el nombre código MS, y
- Una sílice injertada con aluminio en la relación $\frac{n_{Si}}{n_{Al}} = 23$, al que se asignó el código AS.

Las sílices modificadas se obtuvieron por vía post-síntesis aplicando la técnica de impregnación. Para ello, de acuerdo con las relaciones atómicas señaladas anteriormente, se disolvieron las masas calculadas de las sales precursoras de aluminio y magnesio en 10 mL de agua desionizada a la temperatura de 60 °C, agitando por 5 minutos. En seguida se adicionaron las masas correspondientes de sílice pura, manteniendo la agitación por 2 horas más. En cada caso, los sólidos impregnados fueron recuperados por filtración y lavados con agua desionizada hasta pH neutro. Finalmente se secaron a temperatura ambiente y se calcinaron a la temperatura de 550 °C en flujo de aire (60 mL/min) durante 4 horas.

3.1.3. Modificación de sílice meso-ordenada por sulfatación con H₂SO₄.

A partir del material padre SMP, se prepararon dos nuevos materiales impregnando masas conocidas de la sílice pura con soluciones acuosas 0.5 M y 1 M en ácido sulfúrico, respectivamente. La impregnación se realizó a temperatura ambiente y bajo agitación por una hora. Finalmente, los sólidos se recuperaron por filtración para eliminar el exceso de solución acuosa y se secaron en estufa a 100 °C por 12 horas. Las sílices sulfatadas fueron denominadas con los códigos SFTO/S(05) y SFTO/S(1), respectivamente.

3.2. Caracterización de Sílices Modificadas.

3.2.1. Análisis por fisisorción de nitrógeno.

La caracterización textural de los materiales, es decir, la determinación de superficie específica, volumen de poro y distribución de tamaño de poro, se realizó midiendo las isothermas de adsorción de N₂ (a su temperatura de ebullición, -196.6 °C) de cada uno de los materiales. Para este fin se utilizó un analizador de fisisorción Autosorb-1-C/MS de Quantachrome Instruments (Fig. 3.2) y el cálculo de dichas propiedades de textura fue realizado esencialmente mediante los métodos estándar BET y BJH. En una corrida típica, una muestra del sólido de 30-40 mg se cargó en una celda de fisisorción, la cual se conecta a uno de los puertos de preparación donde el material se desgasificó a 200 °C bajo condición de vacío. Pasada la prueba de desgasificación, la celda con su contenido se conecta a la estación de análisis, donde se midió el volumen de nitrógeno adsorbido (a su temperatura de ebullición, -196.6 °C) como función de una presión relativa, cuyos valores fueron predeterminados; al aumentar o disminuir el valor de la presión relativa, se obtienen las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno para el material analizado.



Figura 3.2. Analizador automatizado para fisisorción y quimisorción, Autosorb-1C-MS de Quantachrome.

3.2.2. Análisis por difracción de rayos X (DRX).

Para la caracterización de los materiales obtenidos por esta técnica, los materiales fueron previamente molidos hasta obtener polvos finos. Entonces se colocaron y presionaron en un porta muestras para obtener una capa muy delgada de material, con una superficie expuesta plana y uniforme. La medición se realizó en un equipo Bruker D8 DISCOVER (Figura 3.3) utilizando radiación $\text{Cu}_{k\alpha}$ con $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, un voltaje de 40 kV, una intensidad de 30 mA y un tamaño de paso de 0.02 en el intervalo $0.5 < 2\theta < 5$, y de 0.04 en el intervalo $5 < 2\theta < 70$.



Figura 3.3. Difractómetro Bruker D8 DISCOVER para análisis de polvos.

3.2.3. Análisis por microscopía electrónica de barrido y transmisión (MEB, y MET).

Para confirmar la morfología de las partículas de las sílices modificadas, así como rasgos estructurales y texturales superficiales de las mismas, se realizó un análisis por medio de un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) marca FEI modelo TITAN (Figura 3.4). Dicho microscopio posee cañón de emisión de campo y puede ser operado a 80, 120, 200 y 300 kV; este equipo puede trabajar en los modos MET convencional y de alta resolución. Las imágenes en MET fueron colectadas con una cámara CCD marca Gatan de 1024x1024 pixeles de resolución digital y las condiciones de análisis de nuestras muestras fueron en operación MET convencional a 300 kV. Utilizando un accesorio especial, la radiación x dispersada por la muestra después de incidir sobre ella el haz electrónico, fue analizada para determinar la composición atómica de la misma

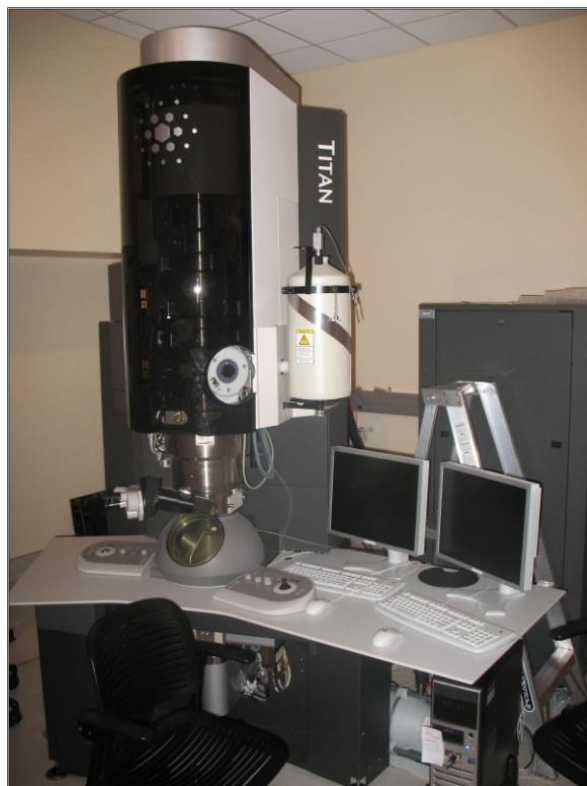


Figura 3.4. Microscopio Electrónico de Transmisión FEI-TITAN.

3.2.4. Análisis por espectroscopía infrarroja (IR-FT).

El análisis por espectroscopía infrarroja se realizó en un equipo FT-IR marca Digilab, utilizando el software *Varian Resolutions* con transformada de Fourier, a fin de determinar características estructurales o grado de hidroxilación superficial en las sílices modificadas. Para tal fin se fabricaron pastillas con mezclas de 10 mg de BrK y 2 mg de la sílice a probar; el BrK fue previamente secado en estufa a 100 °C. Los espectros infrarrojos fueron registrados en el rango de 400 a 4000 cm^{-1} .



Figura 3.5. Espectrómetro FT-IR marca Digilab.

3.2.5. Caracterización por desorción a temperatura programada de NH₃.

Se determinó la fuerza de sitios ácidos de los materiales por desorción a temperatura programada (DTP) de NH₃, mediante el equipo analizador de sorción Autosorb 1C-MS de Quantachrome en configuración para medidas de quimisorción y utilizando como detector un espectrómetro de masas (Figura 3.2). Para ello se colocó una muestra de 90 mg de cada material, retenida por tapones de fibra de vidrio y por un rodillo, en una celda de quimisorción fabricada de cuarzo. La muestra fue tratada a 500 °C por 1 hora, con una corriente de gas Helio. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se evacuó en alto vacío por 40 minutos, acto seguido, se aisló la muestra en una atmósfera de NH₃ por 30 minutos, para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción sobre la superficie del material. Terminado el periodo de aislamiento, se evacuó la celda a alto vacío por 30 minutos más para eliminar los posibles residuos de NH₃ no adsorbido y posteriormente se inició un periodo de purga con flujo de helio por 15 minutos. Terminado el periodo de preparación de la muestra, se procedió a medir el perfil DTP de NH₃ calentando la muestra en flujo de helio desde 100 hasta 900 °C a una velocidad de 10°C/min, midiendo la cantidad de NH₃ desorbido por medio de un espectrómetro de masas PFEIFFER VACUUM Prisma™.

3.2.6. Caracterización de propiedades catalíticas

3.2.6.1 Conversión de 2-propanol.

Las propiedades ácido-base de las sílices modificadas y con ello su posible reactividad superficial, fueron evaluadas probando dichos materiales como catalizadores en las reacciones de conversión de 2-propanol. La reacción se llevó a cabo en un tren catalítico que consta de un recipiente saturador que contiene al reactivo y un micro-reactor de lecho fijo en forma de “U”, ambos elaborados en vidrio Pyrex y conectados por válvulas y tuberías de acero inoxidable (Figura 3.6). El tren catalítico se acopló a un cromatógrafo de gases *Perkin-Elmer* con válvula de muestreo automática, columna capilar PE-FFAP y detector de ionización de flama (FID). Mediante la válvula de muestreo se tomaron periódicamente alícuotas del flujo de mezcla gaseosa de reacción, para introducir las a la columna cromatográfica y seguir el curso de la reacción.



Figura 3.6. Tren catalítico acoplado a cromatógrafo de gases Autosystem XL Perkin Elmer.

Condiciones de operación del cromatógrafo de gases:

| | |
|---|-------------------|
| Temperatura de inyector | 220°C |
| Temperatura de detector FID | 230°C |
| Rampa de calentamiento del horno de la columna | 60-110 @ 10°C/min |
| Presión de entrada del gas portador a la columna (N ₂): | 7.8 psi |

Los sólidos contenidos en el micro-reactor (50 mg) fueron reactivados a 400°C y con flujo de aire (60mL/min) por 1 hora. Al terminar el periodo de reactivación, la reacción se llevó a cabo arrastrando 2-propanol (presión de vapor de 23.1 Torr) mediante una corriente de aire (60 mL/min), desde el saturador sumergido en baños de agua y hielo a la temperatura de 14 °C, hasta el micro-reactor. La reacción fue llevada a cabo a la temperatura de 230°C y se monitoreó durante una hora. A fin de determinar la energía de activación de las reacciones de conversión del 2-propanol, también se llevaron a cabo a diferentes temperaturas para poder construir las rectas de Arrhenius correspondientes.

3.2 6.2. Isopropilación de m-cresol.

En un reactor de cuarzo se cargaron 200 mg de catalizador y se reactivaron en flujo de aire (60 mL/min) a 400 °C durante 2 horas, antes de cada una de estas pruebas catalíticas. La isopropilación de m-Cresol se realizó en fase líquida en un reactor Parr de acero inoxidable (Figura 3.7). La mezcla equimolar de 2-propanol y m-cresol (1:1), así como el catalizador, se cargaron en el vaso del reactor. Después de cerrarse, el reactor se colocó dentro de la celda de calentamiento. Estas pruebas catalíticas se llevaron a cabo a dos temperaturas diferentes (240 y 280 °C), el tiempo de reacción fue de una hora y se midió al alcanzarse la temperatura de reacción seleccionada, manteniendo la mezcla reaccionante bajo agitación. Después de enfriar el reactor a temperatura ambiente, la mezcla de reacción fue analizada. Los productos de reacción obtenidos se separaron e identificaron, mediante el análisis de las mezclas reaccionantes en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas modular (Figura 3.8). La técnica usada para el análisis por espectrometría de masas de los componentes separados por la columna cromatográfica fue la ionización/fragmentación por impacto electrónico (EI). Los resultados del análisis

cromatográfico y del análisis por espectrometría de masas, fueron tratados mediante el software ChemStation diseñado para el equipo, para cuantificar los componentes separados e identificarlos mediante una biblioteca de patrones biblioteca NIST (National Institute of Standards and Technology).



Figura 3.7. Reactor Parr para reacciones a alta presión.



Figura 3.8. Cromatógrafo de gases modelo 7890A, acoplado a espectrómetro de masas modelo 5975C de Agilent Technologies.

Condiciones de operación del sistema CG-EM:

| | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| Temperatura del inyector | 250 °C |
| Rampa de calentamiento | 80-90 (10°C/min), 90-120(12°C/min) |
| Presión de entrada (He) | 21.733 psi |
| Modo de inyección | Split, Relación 50:1 |
| Modo de Ionización | Impacto Electrónico (EI) |
| Temperatura línea de transferencia | 280 °C |
| Temperatura Fuente | 300 °C |



RESULTADOS Y DISCUSIONES



CAPITULO IV

4.1. Análisis por Adsorción Física de Nitrógeno.

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ para sílice pura SMP y las sílices modificadas AS, MS, MAS20, MAS50, MAS80, SFTO/S(05) y SFTO/S(1), medidas en el rango de presión relativa de 10⁻⁵ a 1.00, se presentan en las Figuras 4.1-4.3.

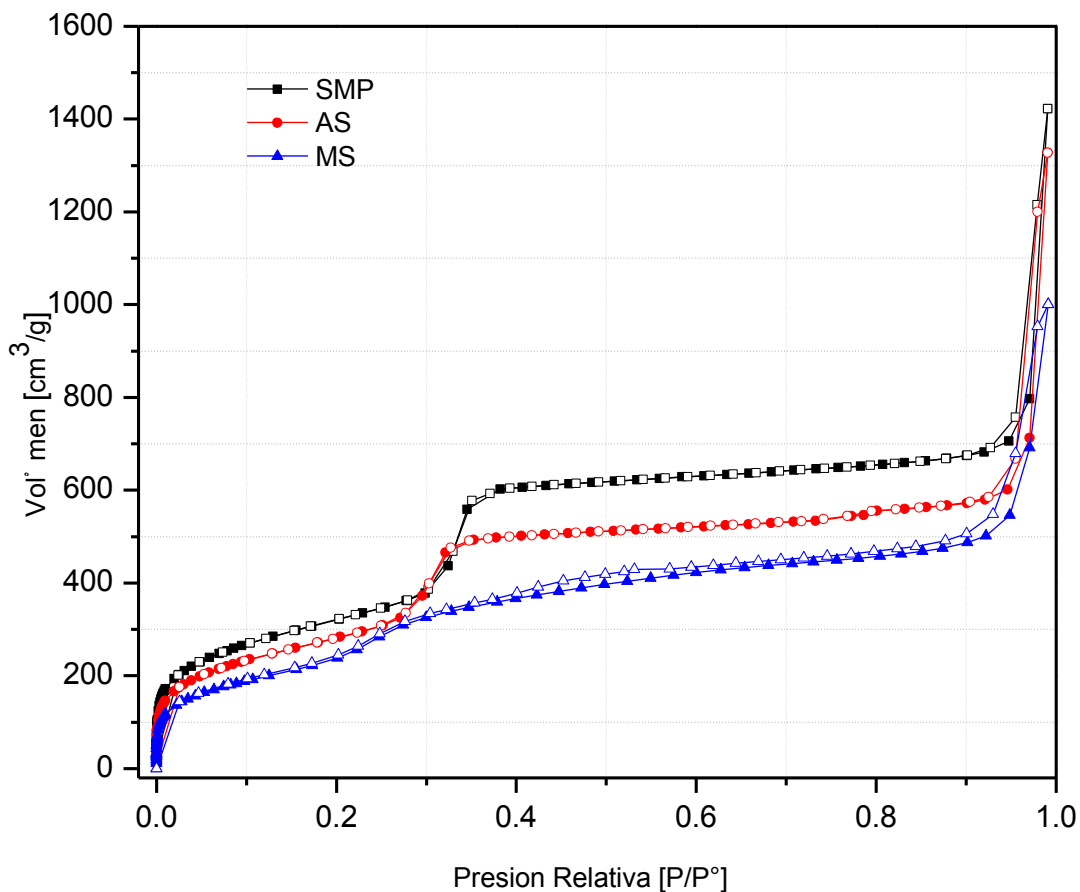


Figura 4.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de las sílices SMP, AS, MS

Las isothermas de adsorción-desorción en la Figura 4.1 corresponden a la sílice meso-ordenada tomada como material padre y a los materiales derivados por injerto con aluminio (AS) y magnesio (MS), son de Tipo IV y prácticamente reversibles. Aunque declaran el carácter mesoporoso de dichos materiales, también es clara la evidencia (disminución del escalón entre 0.3 y 0.4 de presión

relativa y de su pendiente) de la desaparición del sistema mesoporoso –incluso de parte de la microporosidad, si se analiza la región de baja presión-, como resultado de los procesos de injerto por vía húmeda, particularmente en el caso del injerto con magnesio.

Aunque los procedimientos de injerto para incorporar hetero-átomos (Al o Mg) a la matriz de sílice no se realizaron bajo condiciones severas, el hecho es que para explicar los resultados mostrados en la Figura 4.1 debemos pensar en una obstrucción de las bocas de los poros, o definitivamente en la destrucción y distorsión de la estructura mesoporosa de los materiales en el peor de los casos. Evidentemente, este deterioro en la estructura mesoporosa de los materiales debe afectar negativamente la superficie específica y la capacidad de adsorción (volumen total de poro) de dichos materiales.

Cabe señalar que el mayor grado de irreversibilidad entre las isotermas de adsorción–desorción para la sílice MS, reflejada en la aparición de un estrecho ciclo de histéresis de tipo H3, realmente sugiere un sistema de poros menos homogéneo en tamaño y forma en comparación con la sílice pura SMP.

En la Figura 4.2 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para las sílices injertadas MAS20, MAS50 y MAS80, mientras que en la Figura 4.3 las correspondientes a las sílices sulfatadas SFTO/S(05) y SFTO/S(1), comparadas con las isotermas para la sílice pura SMP en cada caso. Como puede verse, los procedimientos de injerto de magnesio y aluminio a la sílice pura SMP, así como los tratamientos con soluciones acuosas de ácido sulfúrico, también produjeron los mismos efectos que se describieron para el primer grupo de materiales.

Al analizar las isotermas para las sílices MAS20, MAS50 y MAS80 en la Figura 4.2, se observa nuevamente que al realizar el procedimiento de injerto se afecta negativamente la estructura mesoporosa y microporosa de la sílice pura, aunque las sílices dopadas conservan el carácter esencialmente mesoporoso. Tomando en cuenta que los radios iónicos de Mg y Al son similares, y que en estas sílices la carga dopante de estos elementos se incrementa en el orden MAS80 > MAS50 > MAS20, llama la atención que la sílice MAS50 con la carga intermedia haya sufrido la mayor reducción de los sistemas de micro y mesoporos, tomando en cuenta que para fabricar los tres materiales se aplicó el mismo procedimiento. No obstante, las explicaciones más probables para estos efectos tienen que ver con el bloqueo de las bocas de los poros o con el colapso de la estructura porosa debido a un efecto desestabilizador del Mg al incorporarse a la

estructura de la sílice; mientras Si es tetravalente, Al es trivalente y Mg es divalente, además de que en este orden se incrementa sustancialmente la electropositividad de dichos elementos.

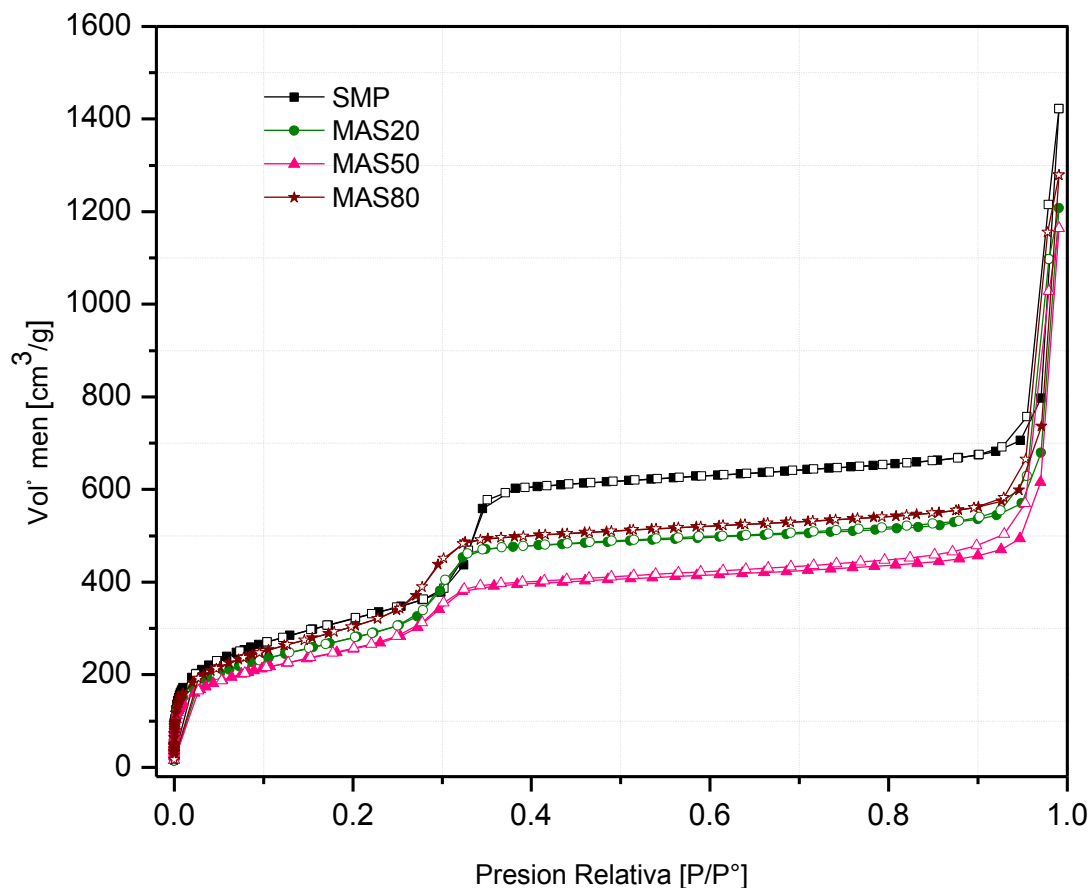


Figura 4.2. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las sílices SMP, MAS20, MAS50, MAS80.

El efecto negativo más notable sobre la estructura porosa de la sílice pura SMP lo produjo el tratamiento con soluciones acuosas de H₂SO₄. Aunque STO/S(05) y STO/S(1) conservaron carácter mesoporoso, sus isotermas en la Figura 4.3 muestran la notable disminución en su capacidad de adsorción (relacionada con superficie específica y volumen total de poro) en comparación con la sílice pura SMP. De estos resultados se puede inferir que la estructura de la sílice pura sintetizada no tiene una buena estabilidad química y probablemente hidrotérmica, ya que su ordenada estructura de poro no sólo fue atacada

notoriamente por los tratamientos con soluciones ácidas (más a mayor concentración), sino incluso en los procesos de impregnación con soluciones acuosas de sales metálicas.

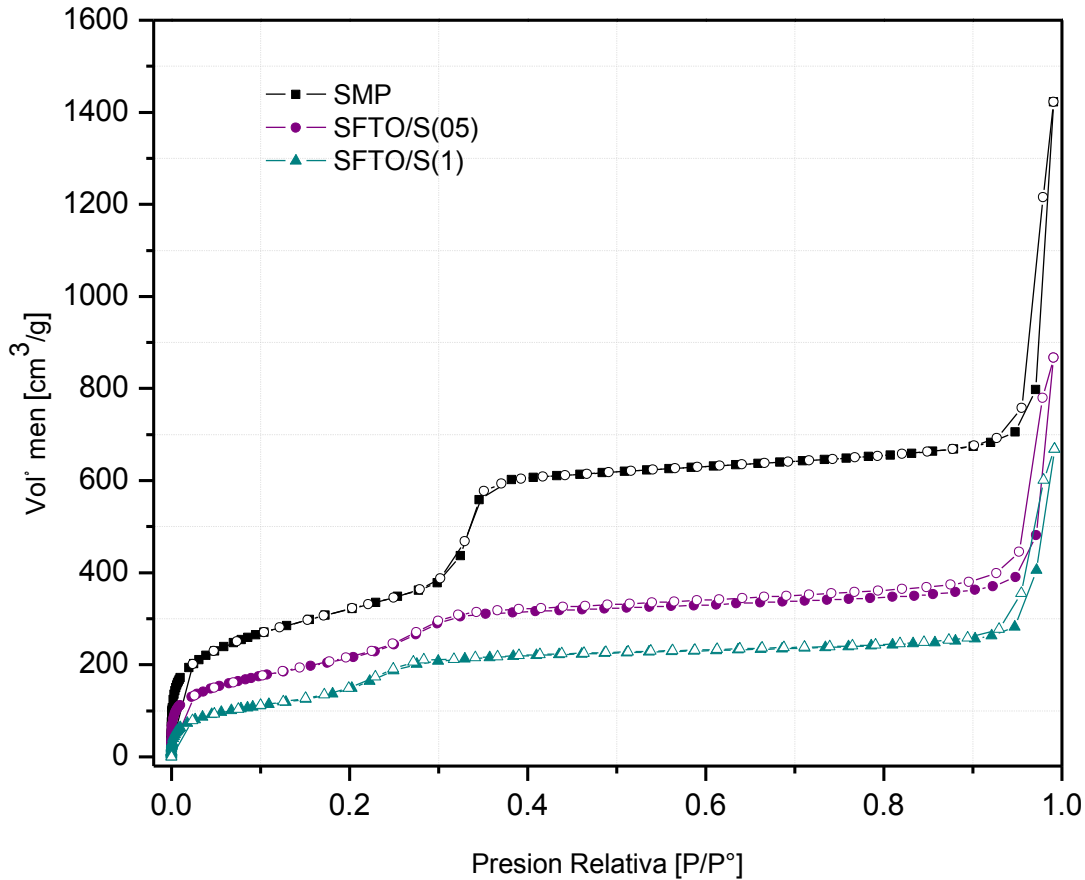


Figura 4.3. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de las sílices SMP, SFTO/S(05), SFTO/S(1).

En las Figuras 4.4-4.6 se presentan las distribuciones de tamaño de poro calculadas por método estándar BJH para los tres grupos de sílices (injerto simple, injerto doble y sulfonadas); conforme a las consideraciones termodinámicas argumentadas por diferentes autores [97], los datos de adsorción utilizados para estos cálculos fueron los de las isotermas de desorción.

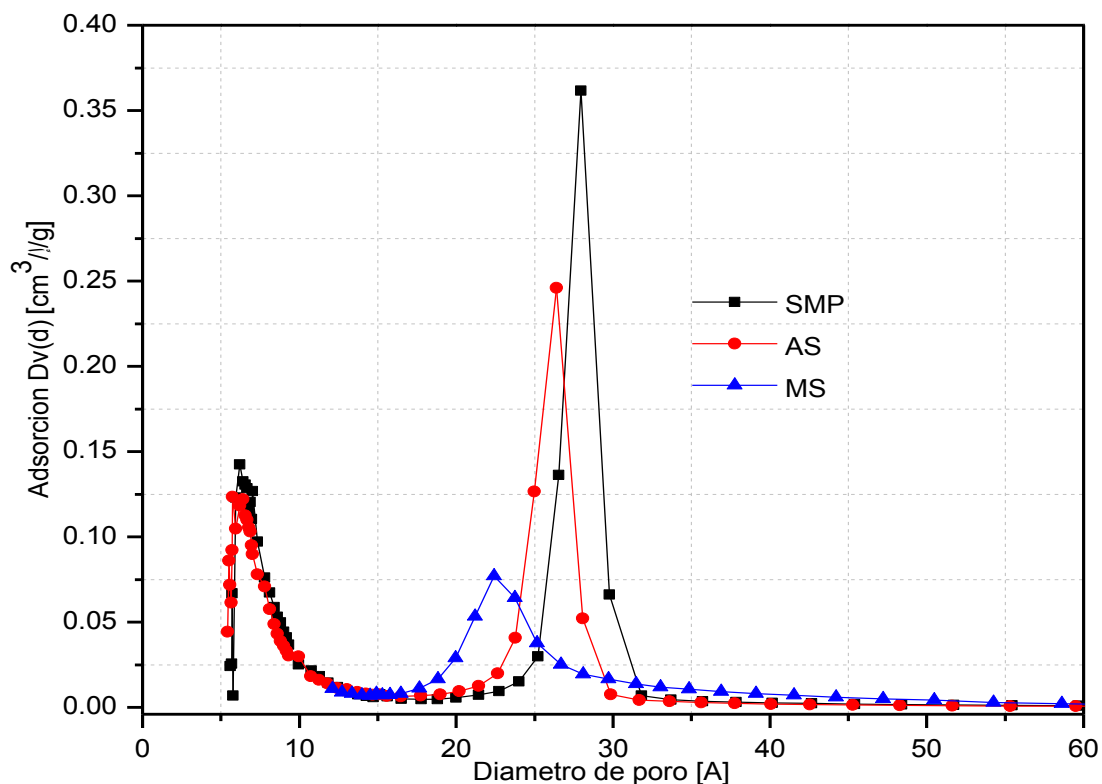


Figura 4.4. Distribución de tamaño de poro BJH, para las sílices SMP, AS, MS.

En general, estos resultados confirman claramente que los tratamientos de impregnación por vía húmeda y por sulfonación, redujeron de manera importante la población de mesoporos de las sílices injertadas (dopadas), si se les compara con la sílice pura SMP de la que se derivaron. Luego entonces, el comportamiento de la distribución de mesoporos (Figuras 4.4 y 4.5) sugiere que como resultado de las impregnaciones y posterior recalcinación de los materiales, los mesoporos redujeron su tamaño en el mejor de los casos o fueron obstruidos en el caso más grave.

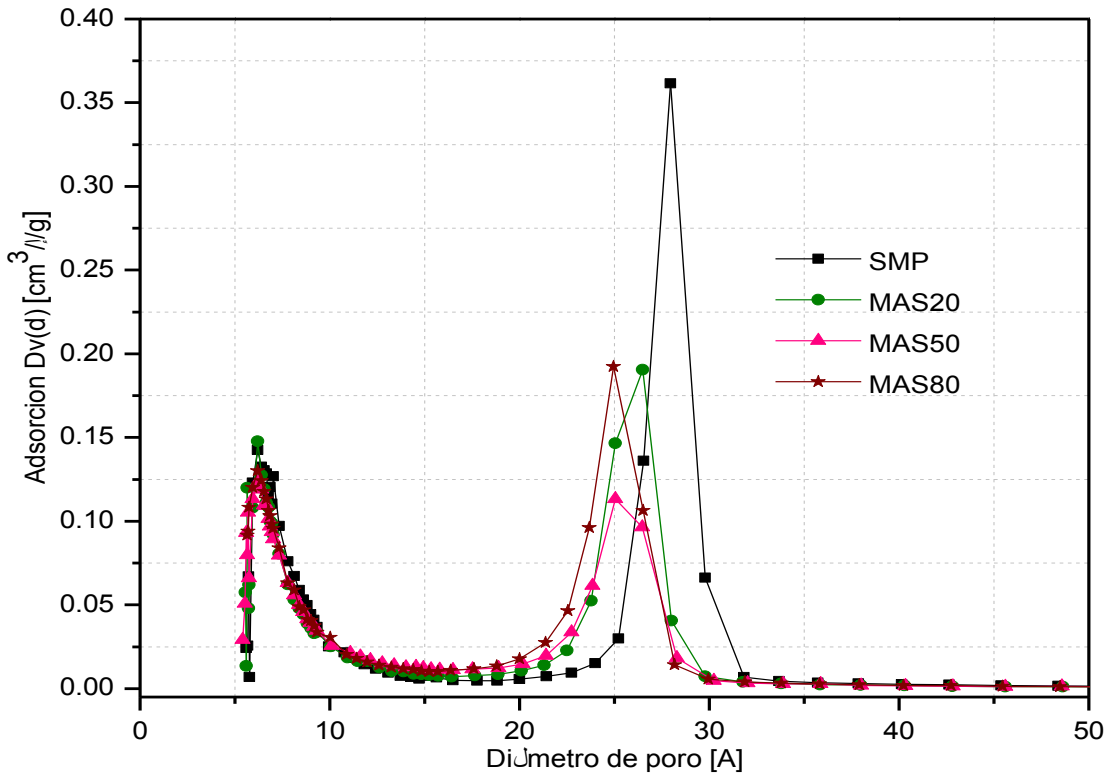


Figura 4.5. Distribución de tamaño de poro BJH, para las sílices SMP, MAS20, MAS50, MAS80.

Si bien se planeó sintetizar una sílice mesoestructurada como material padre con una porosidad esencialmente de dimensiones meso, la distribución de tamaño de poro para la sílice pura SMP sintetizada, muestra un grado relativamente importante de microporosidad. Las sílices meso-estructuradas se caracterizan por poseer un sistema de mesoporos muy ordenado de simetría hexagonal, sin embargo, es un hecho que las paredes de estos poros son completamente amorfas y que poseen una microporosidad no organizada intrínseca, pero no tan importante como la que se observa en las sílices aquí estudiadas. No obstante lo anterior, resulta extraño que la microporosidad evaluada por quimisorción de nitrógeno parezca independiente de los procesos de injerto llevados a cabo. Suponiendo que la mesoporosidad fue obstruida parcial o totalmente, parece lógico esperar una reducción tanto de la mesoporosidad como de la microporosidad, a menos que no tenga que ver con las paredes de los mesoporos.

En el caso de las sílices sulfatadas el resultado parece más obvio y fácil de explicar. De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 4.6, parece claro que la dramática disminución de las poblaciones de mesoporos y microporos, es resultado del ataque químico de las soluciones de ácido sulfúrico que provocaron colapso de la estructura porosa y formación de materiales altamente amorfos menos porosos que el material padre SMP.

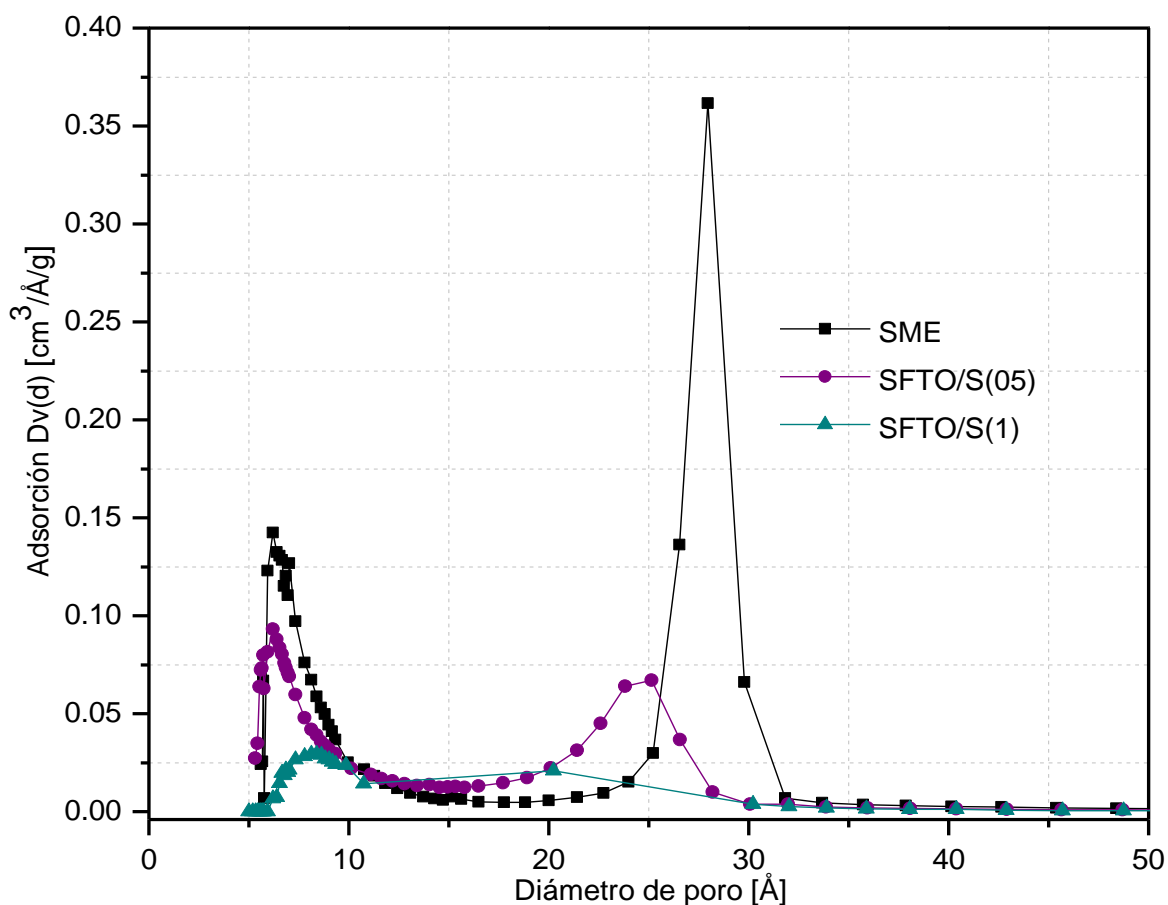


Figura 4.6. Distribución de tamaño de poro BJH, para las sílices SMP, SFTO/S(05) y SFTO/S(1).

En la tabla 4.1 se resumen las propiedades texturales de las ocho sílices sintetizadas, calculadas por métodos estándar BET y BJH.

Tabla 4.1 Propiedades texturales de las sílices sintetizadas

| Material/ Propiedad | S _{BET} [m ² /g] | S _{int} [m ² /g] | S _{Ext} [m ² /g] | ϕ _p [Å] | D _{BJH} (Å) | V _{TP} (cm ³ /g) | D _{DFT} (Å) |
|------------------------|---|---|---|--------------------|-------------------------|---|-------------------------|
| SMP | 1174 | 1063 | 110.6 | 42.04 | 27.95 | 1.233 | 30.29 |
| MAS20 | 1023 | 918.6 | 104.7 | 41.07 | 26.49 | 1.051 | 28.95 |
| MAS50 | 929.7 | 812.8 | 116.9 | 40.96 | 6.201 | 0.95 | 27.68 |
| MAS80 | 1098 | 979.4 | 118.6 | 41.5 | 24.95 | 1.13 | 27.68 |
| AS | 1045 | 883.8 | 161 | 42.2 | 26.39 | 1.102 | 28.95 |
| MS | 844.5 | --- | 844.5 | 50.69 | 22.4 | 1.07 | 26.46 |
| SFTO/S(1) | 506.2 | --- | 506.2 | 81.76 | 8.61 | 1.035 | 25.29 |
| SFTO/S(05) | 779.2 | 687.8 | 91.44 | 38.19 | 6.199 | 0.743 | 27.68 |

S_{BET}, Superficie específica BET.

S_{int} y S_{Ext} Calculadas por el método de gráficos-t.

ϕ_p, Diámetro promedio de poro.

D_{BJH}, Diámetro de poro calculado según método BJH.

V_{TP}, Volumen total de poro medido a p/p°=0.97 y en condicione STP.

D_{DFT}, Diámetro de poro calculado según método DFT.

Como se discutió líneas arriba, al analizar cualitativamente las isotermas de adsorción y las distribuciones de tamaño de poro, los valores medidos de superficie específica muestran que las sulfonaciones debieron destruir parte de la porosidad de la sílice SMP, produciendo sólidos menos porosos con menor área superficial; en el caso particular de la sílice STO/S(1). Finalmente, tomando en cuenta que Mg y Al tienen radios iónicos similares, la diferencia en sus valores de superficie específica sólo puede ser resultado de un procedimiento de preparación deficiente.

4.2. Análisis por Difracción de Rayos-X (DRX).

En la Figura 4.7 se muestran los difractogramas registrados a ángulo bajo (SAXS) para las sílices AS, MAS y STO/S(05), como representativos del grupo de sílices sintetizadas. Las sílices meso-estructuradas tipo MCM-41 o SBA-15 con sistemas porosos bidimensionales empaquetados con simetría hexagonal, exhiben de tres a cinco picos de difracción a ángulo bajo (Figura 2.7), siendo la reflexión d₁₀₀ la señal más intensa y característica. Los difractogramas de la Figura 4.7 muestran este pico para las sílices injertadas AS y MAS20, pero es ancho y poco

intenso, lo cual es indicativo de que el arreglo de poros en estos materiales ha perdido mucho de su simetría hexagonal característica tornándose más amorfos.

El difractograma correspondiente a la sílice sulfatada STO/S(05), confirma la idea de que la impregnación con soluciones de ácido sulfúrico destruyó el ordenamiento que el agente estructurante pudo haber imprimido en el sistema de poros de la sílice original SMP.

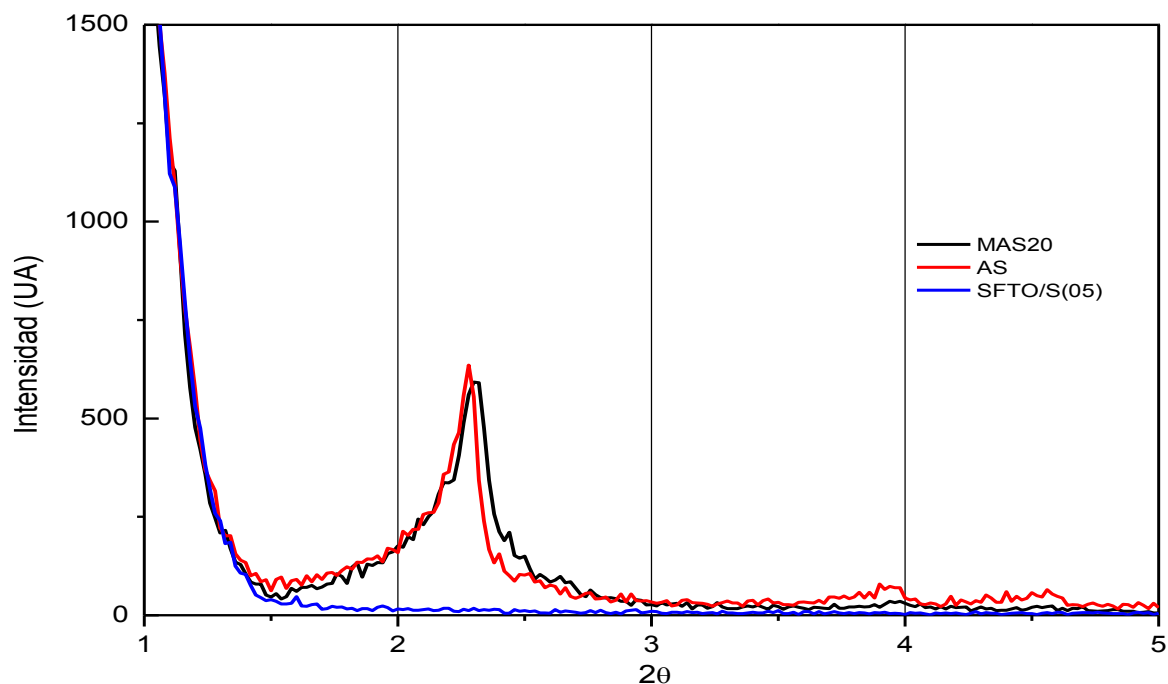


Figura 4.7. Diffractogramas a ángulo bajo (SAXS) registrados para las sílices MAS20, AS y SFTO/S(05).

En las Figuras 4.8 y 4.9 se presentan los difractogramas a ángulo alto (WAXS) de las sílices injertadas AS y MAS20, respectivamente. La mayor característica de estos difractogramas es un pico muy ancho que resulta de la superposición de picos de refracción que corresponden a las fases químicas esperadas para estas sílices injertadas, según los patrones de referencia de la base de datos JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards — International Centre for Diffraction Data) del equipo utilizado.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

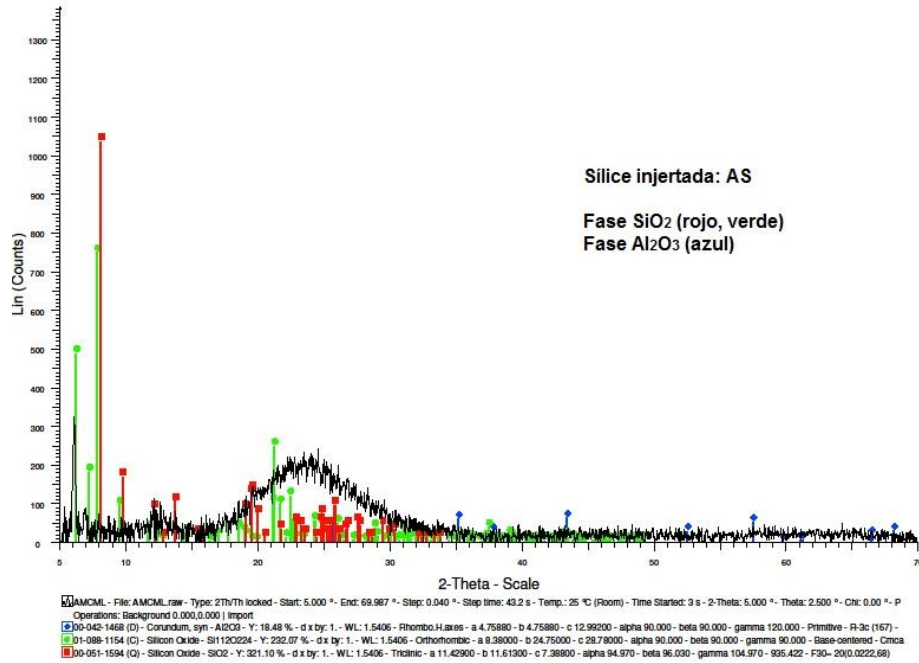


Figura 4.8. Difractograma a ángulo alto (WAXS) registrado para la sílice injertada AS.

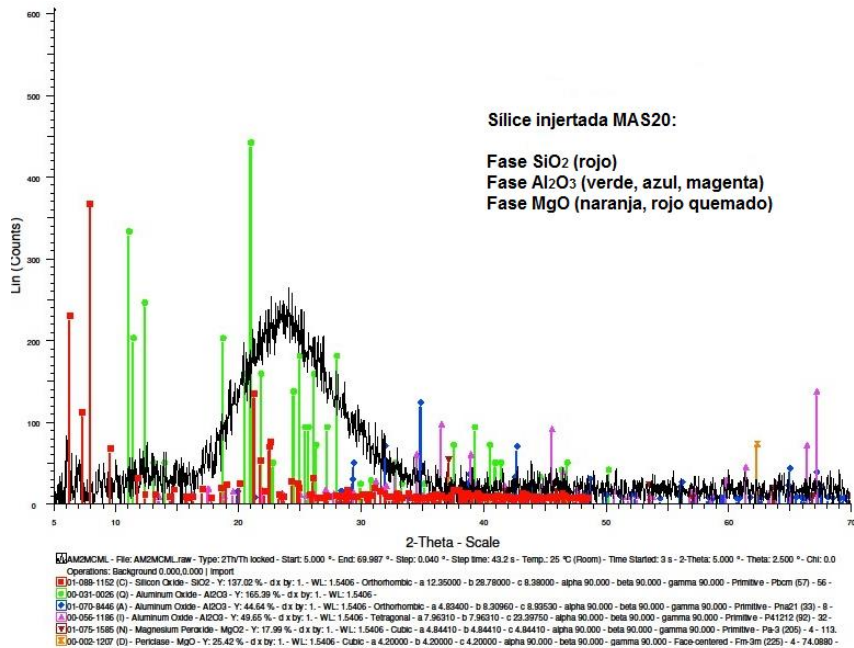


Figura 4.9. Difractograma a ángulo alto (WAXS) registrado para la sílice injertada MAS20.

El hecho de que se hayan obtenido esta clase de señales de refracción, puede ser interpretado como que los materiales sintetizados por injerto simple o doble, son realmente óxidos mixtos (fases homogéneas) y no fases másicas segregadas de óxidos simples. De otro modo, en el caso del óxido mixto de silicio y aluminio obtenido por injerto con aluminio de la sílice pura SMP, se puede esperar que los átomos de aluminio que generan sitios ácidos Lewis, se encontrarán altamente dispersos en la matriz de la sílice que es el componente mayor de la solución sólida. De acuerdo con el difractograma de la Figura 4.9, se puede argumentar una idea parecida para la sílice MAS20 que es un óxido mezclado de magnesio, aluminio y silicio.

4.3. Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión (MEB, y MET).

Las micrografías que se muestran en las Figuras 4.10 y 4.11, obtenidas por análisis MEB, muestran que la sílice con doble injerto MAS20 y la sílice sulfatada STO/S(05) son materiales constituidos de aglomerados de partículas con morfología esferoidales y de apariencia porosa.

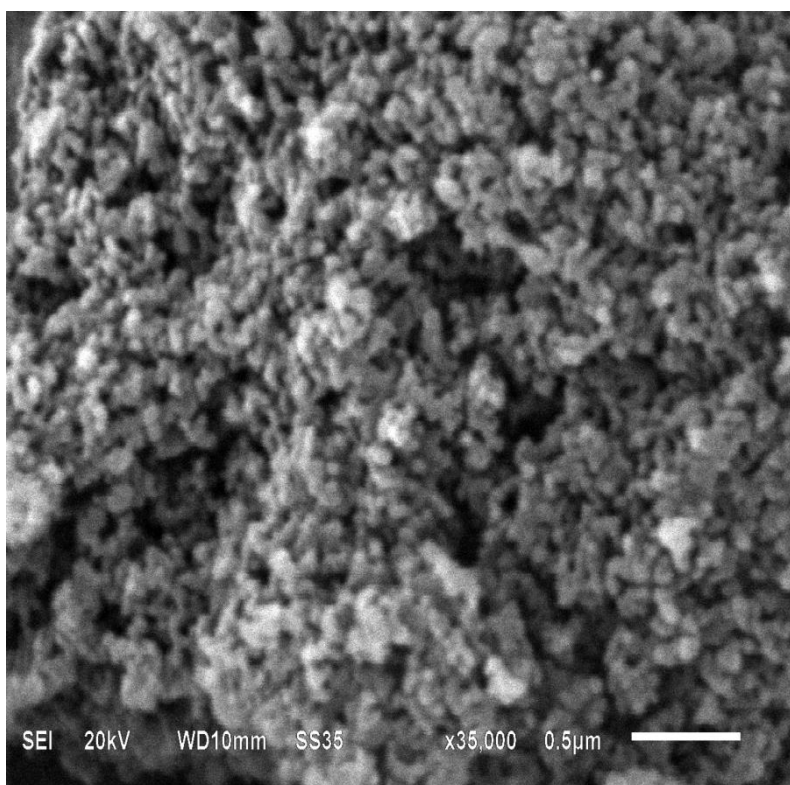


Figura 4.10. Micrografía MEB de la sílice MAS20.

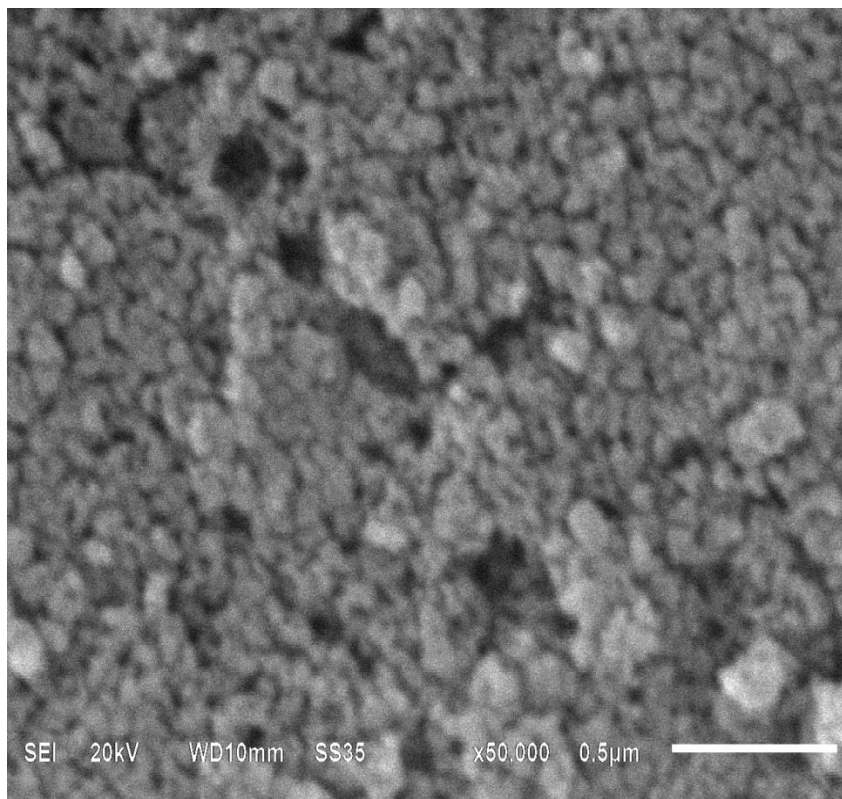


Figura 4.11. Microfografía MEB de la sílice sulfatada SFTO/S(05).

Al comparar las características morfológicas de los materiales MAS y STO/S(05), parece que el tratamiento de la sílice original SMP con solución ácida, produce aglomerados de partículas más grandes y de morfología más irregular, que en el caso del injerto con magnesio y aluminio por vía húmeda.

Como se ha indicado, las sílices injertadas y sulfatadas, se fabricaron a partir de la sílice pura SMP que a su vez fue sintetizada por un procedimiento que involucró un agente moldeante, a fin de obtener un material con sistema de poros ordenado con simetría hexagonal. La micrografía MET que se muestra en la Figura 4.12 evidencia que la sílice pura SMP sintetizada es un material con arreglos de mesoporos más bien desordenados, aunque se aprecian arreglos de simetría hexagonal fuertemente distorsionada (ver zonas marcadas) que son los que produjeron el pico de difracción ancho y de baja intensidad en el difractograma correspondiente (Figura 4.7).

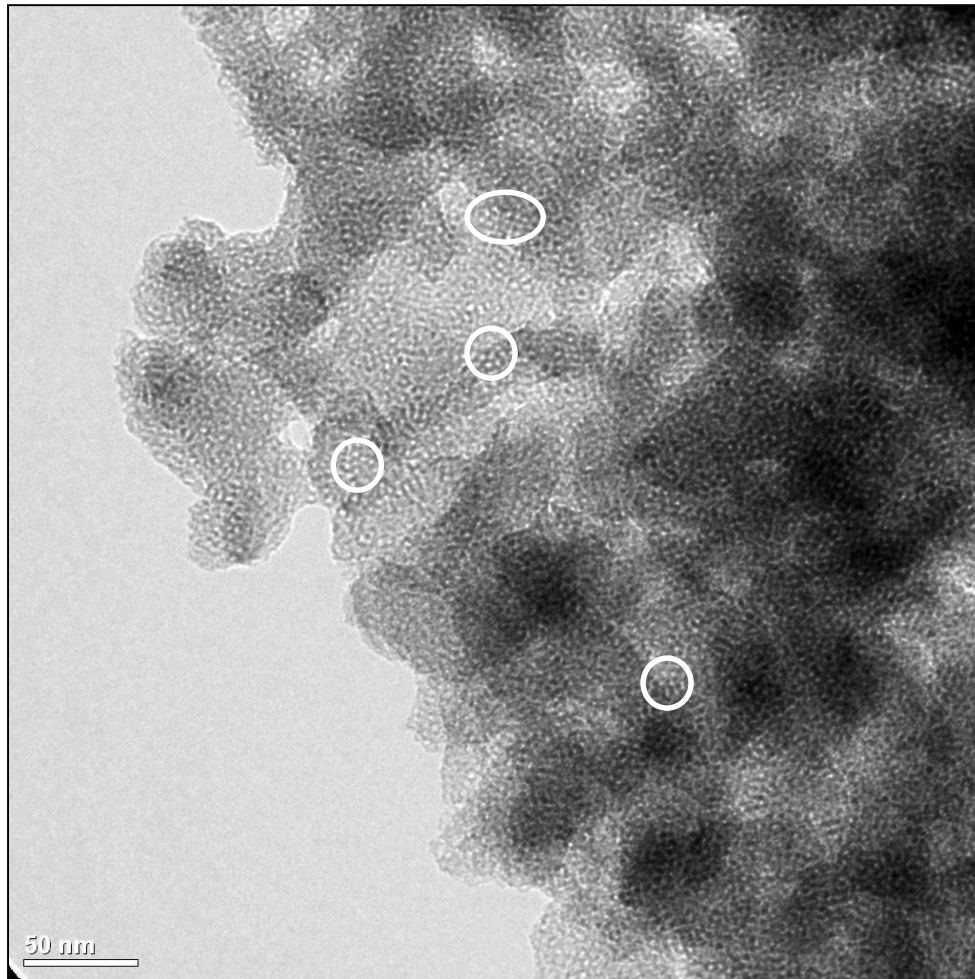


Figura 4.12. Micrografía MET de la sílice pura SMP, mostrando arreglos de poros con simetría hexagonal distorsionada.

La micrografía que se muestra en la Figura 4.13 fue obtenida con la sílice pura SMP por microscopía de fuerza atómica. En ella se pueden apreciar poros con dimensiones aproximadas de 40 Å y el carácter amorfo de la superficie de la sílice.

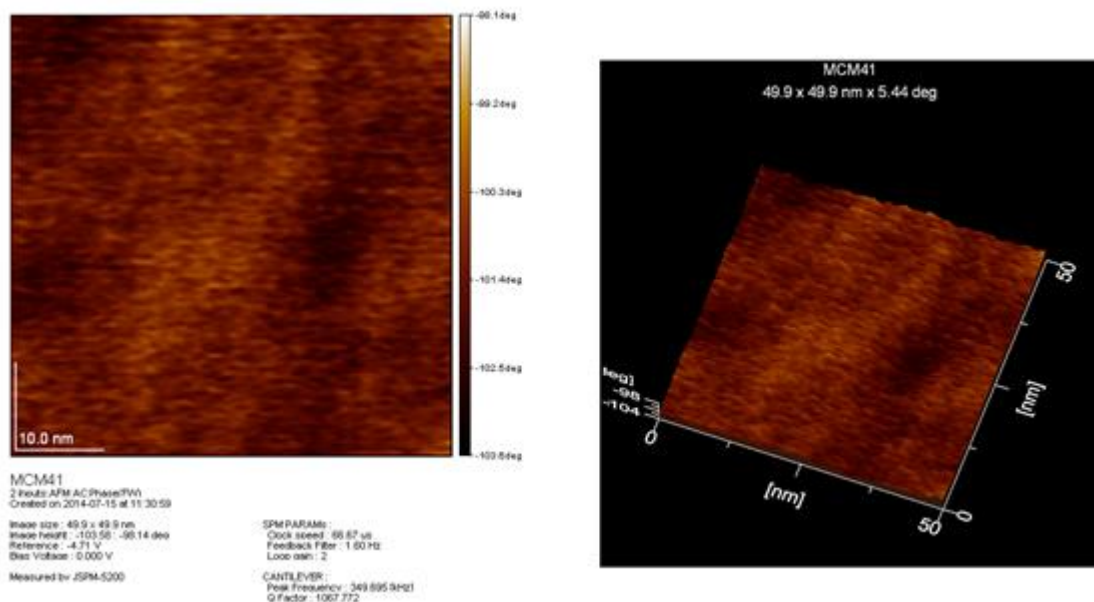


Figura 4.13. Micrografía de la sílice SMP obtenida por microscopía de fuerza atómica.

Finalmente, el sistema poroso puesto en evidencia por el análisis MET para la sílice pura SMP (Figura 4.12), usada como material base para obtener las sílices injertadas y sulfatadas, fue significativamente reducido por los procesos de injerto de metales mediante impregnación por vía húmeda y prácticamente destruido por la impregnación con soluciones de ácido sulfúrico para obtener las sílices sulfatadas, como se muestra en la micrografía MET de la Figura 4.14 para la sílice injertada AS.

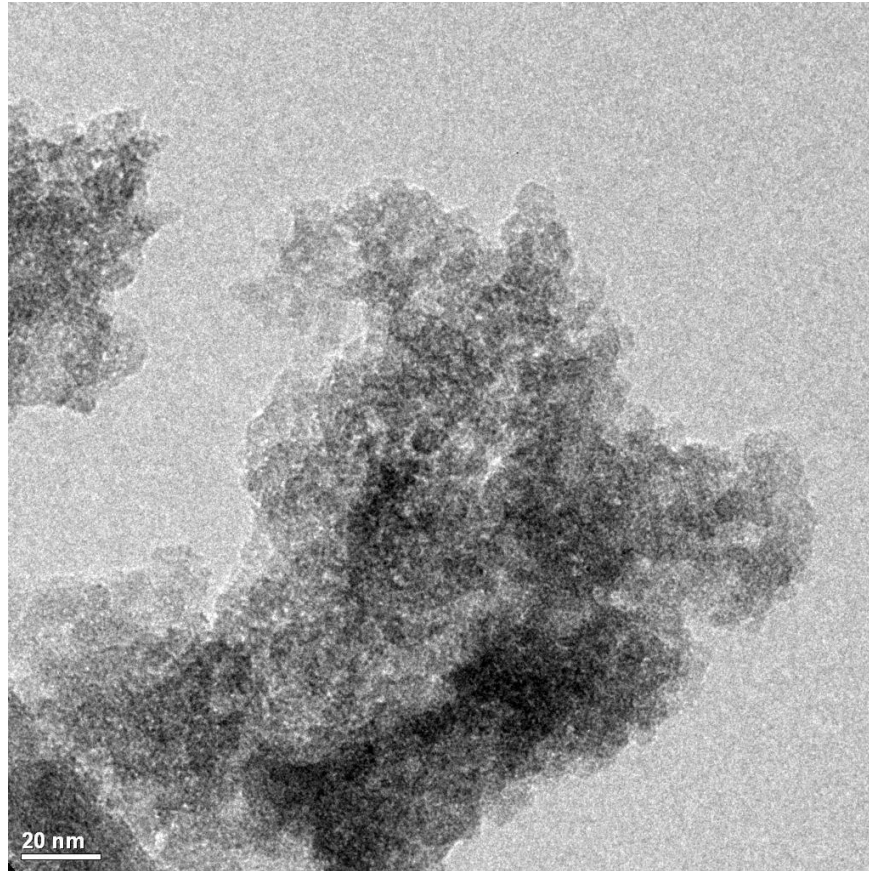


Figura 4.14. Micrografía MET de la sílice AS.

4.4. Análisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EED).

Paralelo al análisis por microscopía electrónica de barrido, se realizó el análisis químico elemental por espectroscopía de energía dispersiva de materiales representativos, mediante un detector especial que analiza la radiación X emitida por los átomos superficiales de la muestra sólida, cuando son excitados al ser impactados por el haz de electrones de alta energía provenientes del cañón del microscopio. Los resultados del análisis EED para las sílices AS, MAS20 y SFTO/S(05) se presentan en las Figuras 4.15-4.17.

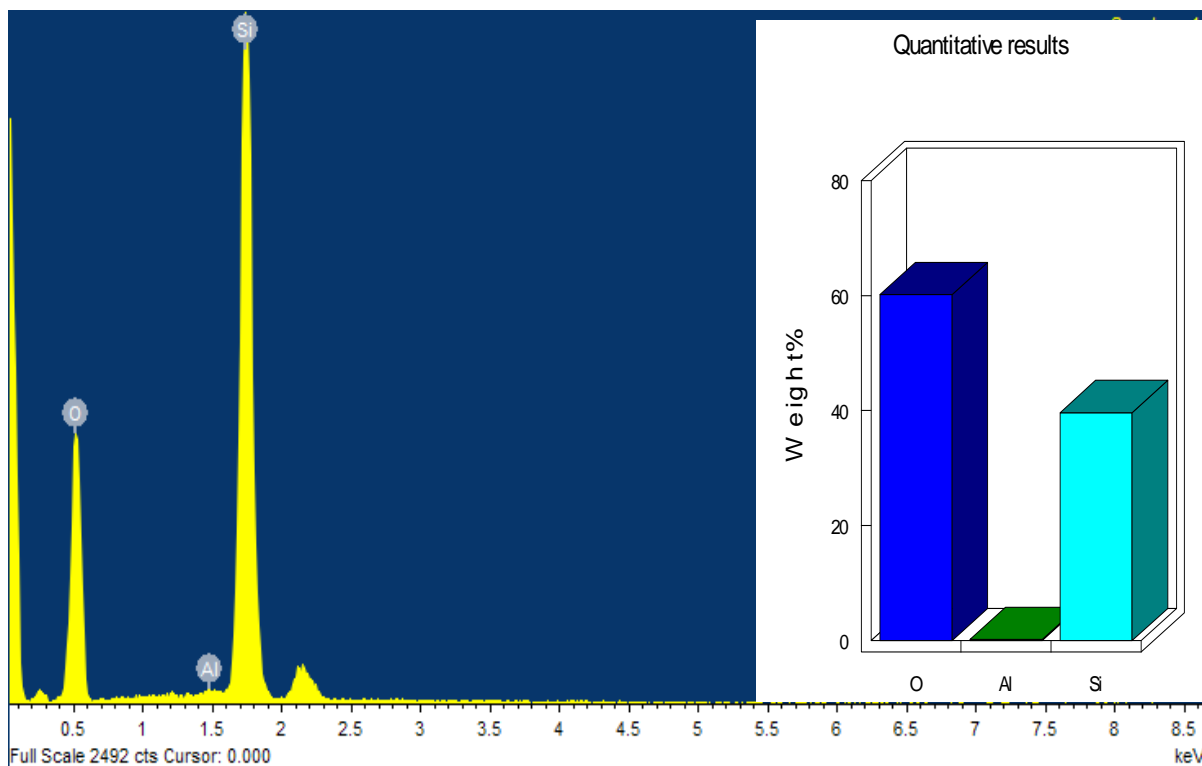


Figura 4.15. EED para el material AS.

Teóricamente hablando, las técnicas de impregnación seleccionadas para producir las sílices injertadas o sulfatadas cuyo estudio aquí se reporta, debieron incorporar hetero-átomos y grupos sulfato en la superficie de la sílice pura SMP, en las cantidades especificadas en la parte donde se describe su síntesis (3.1). Sin embargo, los resultados del análisis EED aplicado a los materiales AS, MAS20 y STO/S(05), indican que las relaciones entre átomos de silicio por un lado, y átomos de aluminio, magnesio y grupos sulfato por el otro, están muy por abajo de las consideradas para la síntesis de dichos materiales. La ventaja de estos resultados es que los centros activos metálicos (o los grupos sulfato) podrían encontrarse muy dispersos en la superficie de las sílices modificadas, característica que puede influir en la actividad de los materiales catalíticos.

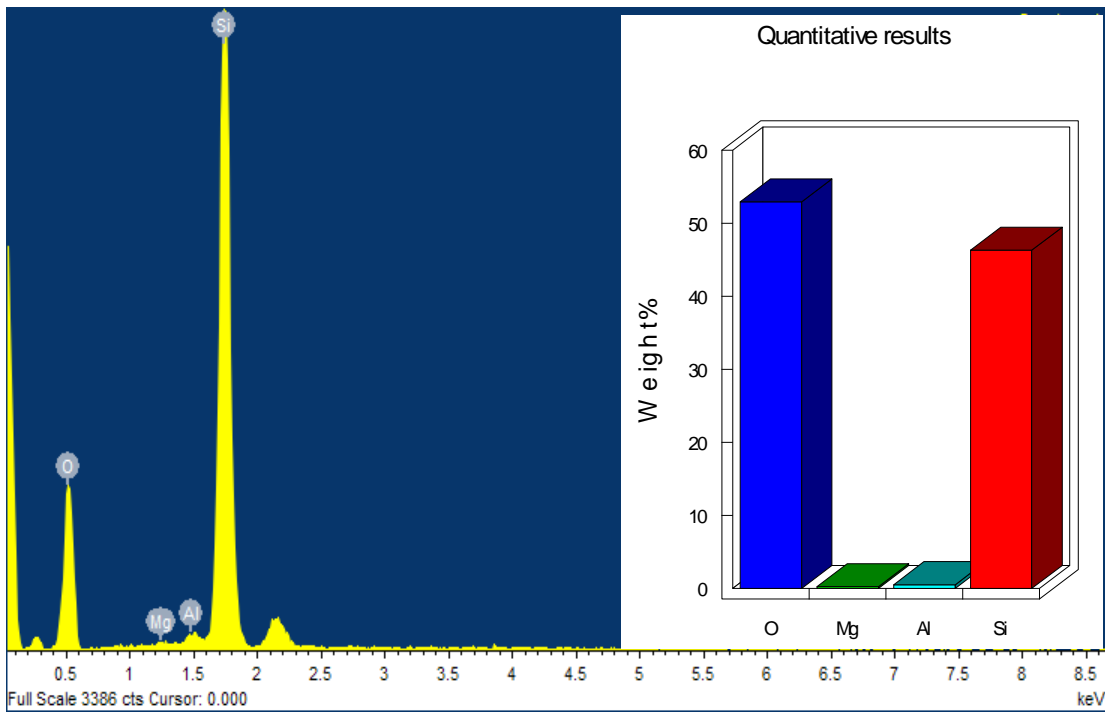


Figura 4.16. Análisis EED para el material MAS20.

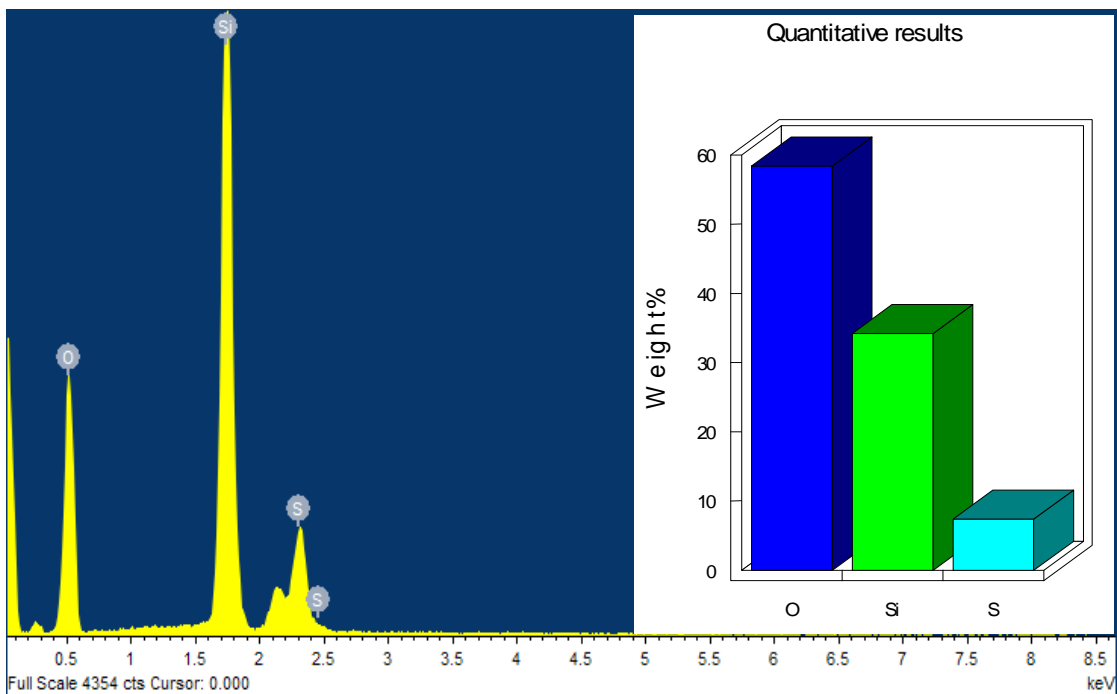


Figura 4.17. Análisis EED para el material SFTO/S(05).

4.5. Análisis por Espectroscopía Infrarroja (IR-TF).

Una sustancia dada puede identificarse por su espectro infrarrojo, el cual es considerado como la huella digital de dicha sustancia. Estos espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de ellos. A partir de los espectros IR se pueden inferir estructuras moleculares, para lo que se requiere un modelo en el cual basar los cálculos. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varios componentes y mediante dispositivos experimentales adecuados obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra (análisis no destructivo).

En la Figura 4.18 se presenta el espectro infrarrojo del gel precursor seco de la sílice SMP, obtenido de la hidrólisis-condensación de sílice fumada en condiciones hidrotérmicas y en presencia de un agente de moldeo. Así también, el espectro infrarrojo de la sílice pura SMP obtenida después de la calcinación en condiciones oxidantes del gel precursor seco.

Entre los rasgos de interés en el espectro IR del gel seco, se observan las bandas en alrededor de 2800 cm^{-1} generadas por grupos alquílicos presentes en las cadenas carbonadas de la plantilla de moldeo formada a partir del agente surfactante. Así también, en alrededor de 1500 cm^{-1} se observan bandas de modos vibracionales asociados a enlaces Si-CH_3 y $\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$, presentes en las moléculas de TEOS usadas como fuente de silicio y a casi 3500 cm^{-1} la banda característica de grupos hidroxilo y moléculas de agua adsorbida.

En cuanto al espectro IR de la sílice pura SMP (trazo negro en la Figura 4.18), destaca la desaparición de las bandas en 2800 cm^{-1} y en 1500 cm^{-1} , como consecuencia de la eliminación de materia orgánica por el proceso de calcinación. Así también la definición de enlaces $-\text{O-Si-O}-$ que dan lugar a la formación de la matriz del óxido de silicio SMP y una gran banda en casi 3500 cm^{-1} sugiere un material con un grado importante de hidroxilación superficial (i. e., de sitios ácidos de Brönsted).

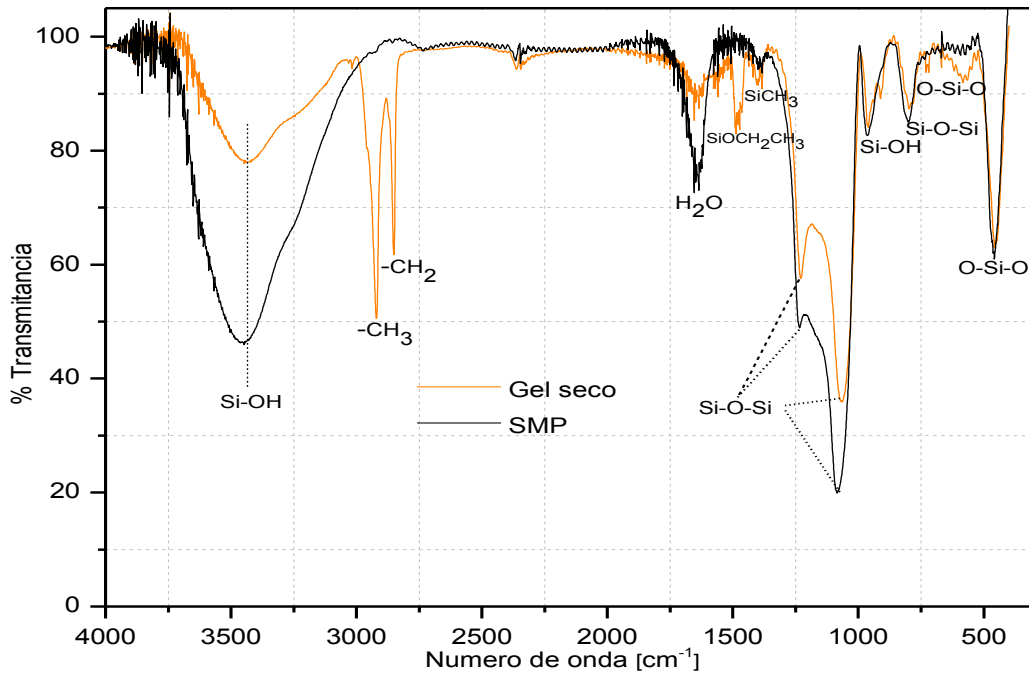


Figura 4.18. Espectros IR del gel precursor y de la sílice pura SMP.

En la Figura 4.19 se presentan los espectros IR del material padre SMP y de las sílices modificadas AS y MS, las cuales se obtuvieron incorporando los metales mediante impregnación por vía húmeda y recalcinación en atmósfera oxidante. No obstante que AS y MS se produjeron aplicando el mismo tratamiento térmico, los espectros IR en la Figura 4.19 revelan que AS es un material menos hidroxilado que su similar MS; como en los casos anteriores, la banda en 1700 cm^{-1} corresponde a agua fisisorbida en la superficie de los materiales.

Los espectros IR de los materiales MAS20, MAS50 y MAS80 que se presentan en la Figura 4.20, tienen bandas características similares a las que aparecen en los espectros de los materiales AS y MS, salvo porque la sílice injertada con la carga intermedia de Mg aparece como el óxido más hidroxilado de todos; cabe hacer notar que la población de enlaces Si-O-Si es afectada por las cargas de metales incorporadas a la matriz de la sílice SMP, mediante el proceso de injerto.

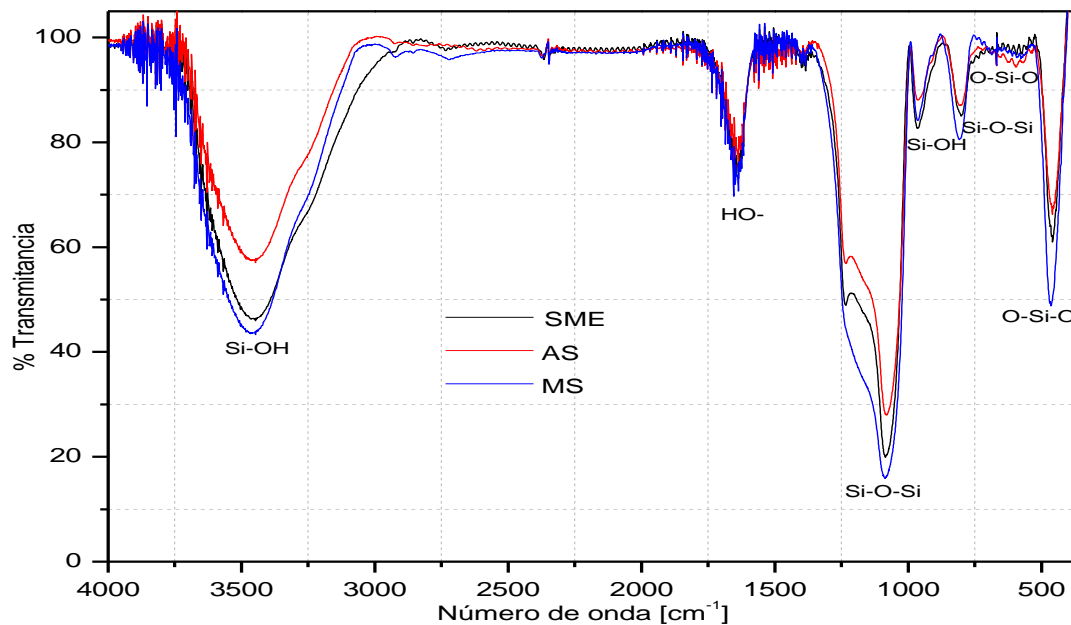


Fig. 4.19 Espectros IR de la sílice pura SMP y de las sílices modificadas AS, MS.

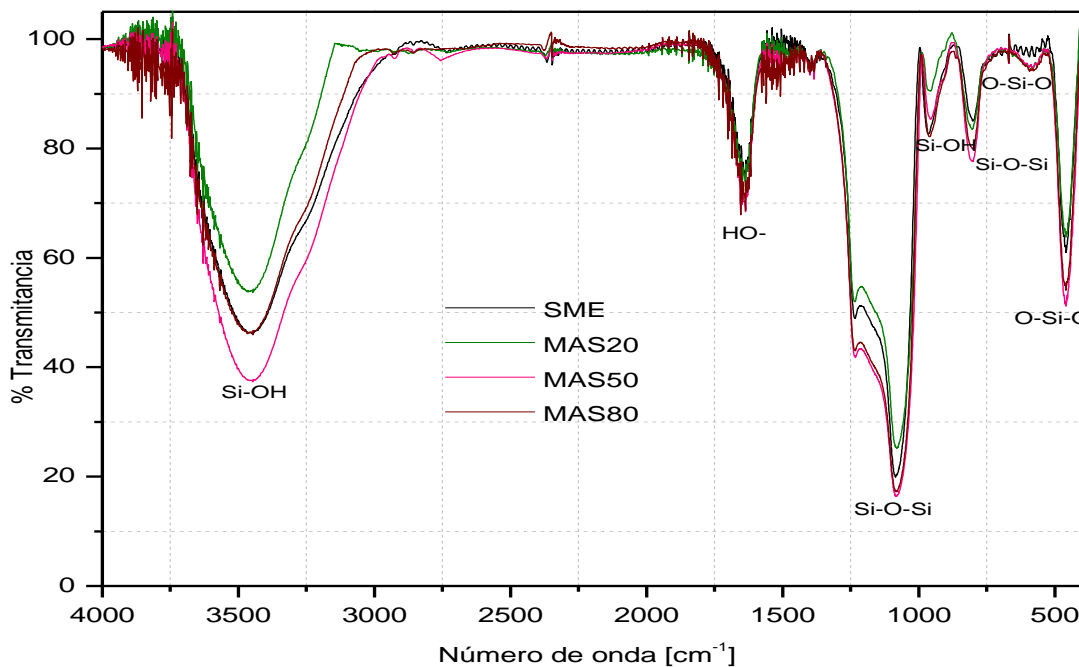


Figura 4.20. Espectros IR de la sílice SMP y de las sílices modificadas MAS20, MAS50, MAS80.

En la Figura 4.21 se presentan los espectros IR de las sílices sulfatadas SFTO/S(05) y SFTO/S(1), comparados con el de la sílice pura SMP. En general, estos espectros también muestran las bandas características de grupos silanoles en 3500 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , las bandas de vibraciones stretching para los enlaces Si-O-Si y O-Si-O en $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ y $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, así como la banda asignada a agua fisisorbida en alrededor de 1700 cm^{-1} . Sin embargo, las bandas en 3450 cm^{-1} sugieren que se trata de materiales con una gran acidez Bronsted debido a la presencia de grandes poblaciones de grupos silanoles (Si-OH), así como a la presencia de poblaciones menores de grupos tioles (-S-H) según la asignación que se da a las bandas entre 2250 y 3000 cm^{-1} ; las bandas presentes alrededor de 1300 , 800 cm^{-1} corresponden a grupos sulfóxidos formados después del tratamiento con ácido sulfúrico.

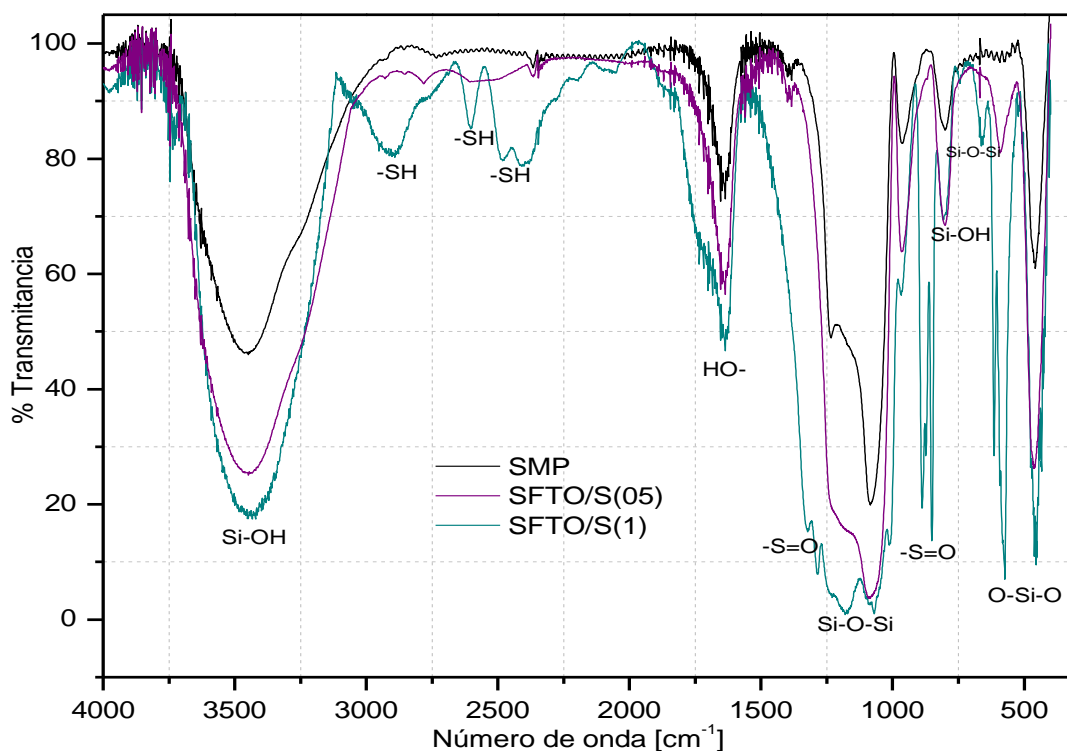


Figura 4.21. Espectros de IR de la sílice pura SMP y de las sílices sulfatadas SFTO/S(05) y SFTO/S(1).

4.6. Análisis por Desorción a Temperatura Programada (DTP).

La acidez y basicidad de un sólido puede ser detectada y evaluada, mediante la técnica de desorción a temperatura programada de moléculas sonda adecuadas. La técnica de DTP se basa en la quimisorción de una molécula sonda sobre la superficie de un sólido, que es posteriormente desorbida incrementando la temperatura del sólido. La fase gaseosa desorbida es usualmente monitoreada y cuantificada por medio de un espectrómetro de masas o por un detector de conductividad térmica; las moléculas sonda gaseosas corrientemente usadas son NH_3 para detectar y cuantificar sitios activos ácidos, mientras que se usa CO_2 para detectar y cuantificar sitios activos básicos.

Dado que las superficies de los sólidos reales son heterogéneas tanto estructural como energéticamente, las especies de una fase fluida puesta en contacto con ellas son quimisorbidas con diferentes fuerzas. De este modo, cuando el sólido se calienta para romper los enlaces que las mantienen sobre su superficie, no todas desorberán a la misma temperatura. De acuerdo con ciertas consideraciones sobre las energías de los enlaces químicos, generalmente se acepta que las sondas que desorben desde temperatura ambiente hasta $300\text{ }^\circ\text{C}$ lo hacen desde sitios débiles, si las sondas desorben entre 300 y $600\text{ }^\circ\text{C}$ se considera que lo hacen desde sitios de fuerza media, mientras que si desorben a temperaturas mayores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ entonces los sitios son de fuerza alta.

En la Figura 4.22 se presentan los resultados del análisis del grupo de materiales sintetizados, mediante la técnica de desorción a temperatura programada de NH_3 . Los perfiles DTP- NH_3 registrados bajo las mismas condiciones, indican que la sílice pura SMP prácticamente no posee acidez y la sílice MS apenas tiene una pequeña acidez débil. En cambio, las sílices AS, MAS20, MAS80 y SFTO/S(1), exhiben poblaciones de sitios ácidos débiles prácticamente de la misma magnitud, así también poblaciones de sitios ácidos fuertes, excepto la sílice SFTO/S(1). Finalmente, las sílices más ácidas resultaron ser SFTO/S(05) y MAS50, ambas con poblaciones de sitios ácidos débiles más importantes que las de sitios ácidos fuertes.

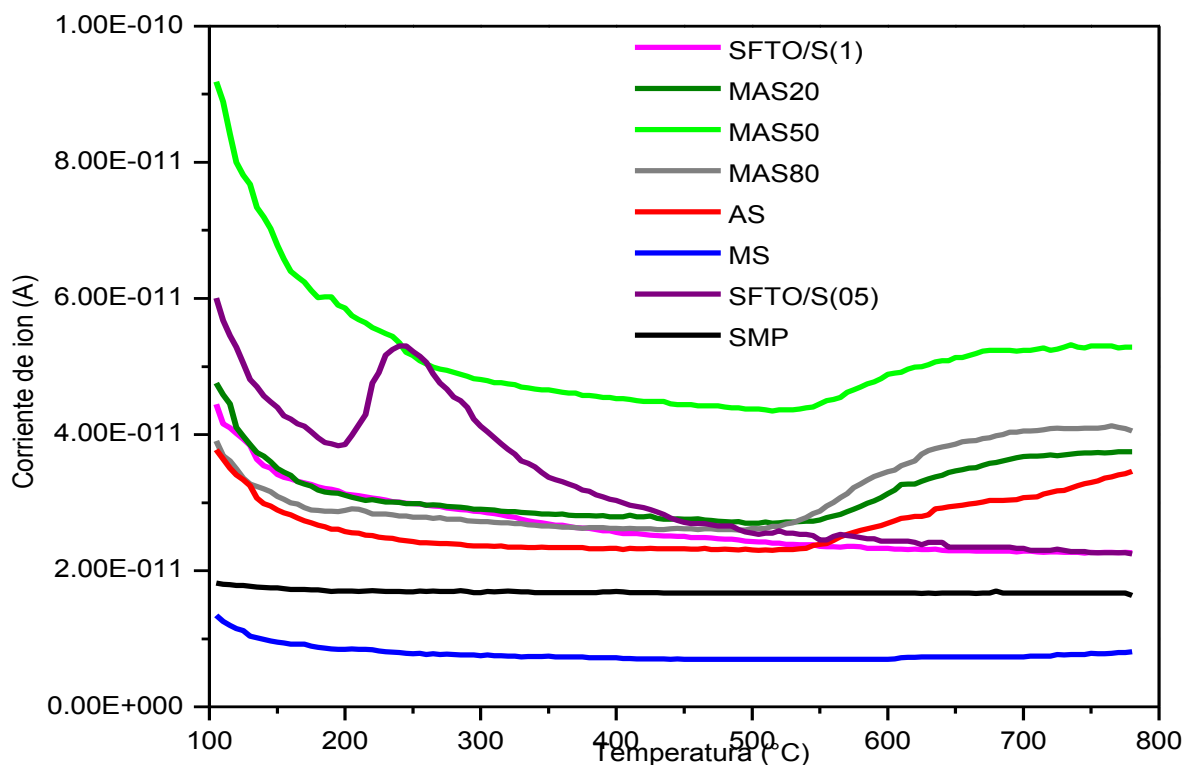


Figura 4.22. Perfiles DTP de NH₃ de los materiales sintetizados.

4.7. Pruebas Catalíticas.

4.7.1. Conversión de 2-propanol.

Como análisis complementario al de desorción a temperatura programada, todos los materiales sintetizados fueron probados como posibles catalizadores de la conversión de 2-propanol. Esta es considerada una reacción modelo por su sencillez, ya que los sitios ácidos en la superficie de un material convierten 2-propanol a propeno por deshidratación y los sitios básicos a acetona por deshidrogenación.

De acuerdo con los resultados presentados en la Figura 4.23, la sílice pura SMP y la sílice injertada MS mostraron muy poca actividad catalítica en la reacción de deshidratación de 2-propanol, aún a la temperatura de 230 °C. Este resultado es congruente con el hecho de dichos materiales son los que mostraron la más

pequeña acidez y sólo sitios ácidos de fuerza débil, en el análisis por desorción a temperatura programada de amoníaco.

En contraste, la sílice sulfatada SFTO/S(05) mostró la mayor actividad catalítica en la deshidratación de 2-propanol, produciendo un rendimiento sostenido de propeno del 100 % durante los 60 min de la prueba. Este comportamiento muy probablemente está determinado por la presencia de poblaciones importantes de sitios ácidos de fuerza débil-media y alta, identificados mediante el análisis DTP-NH₃.

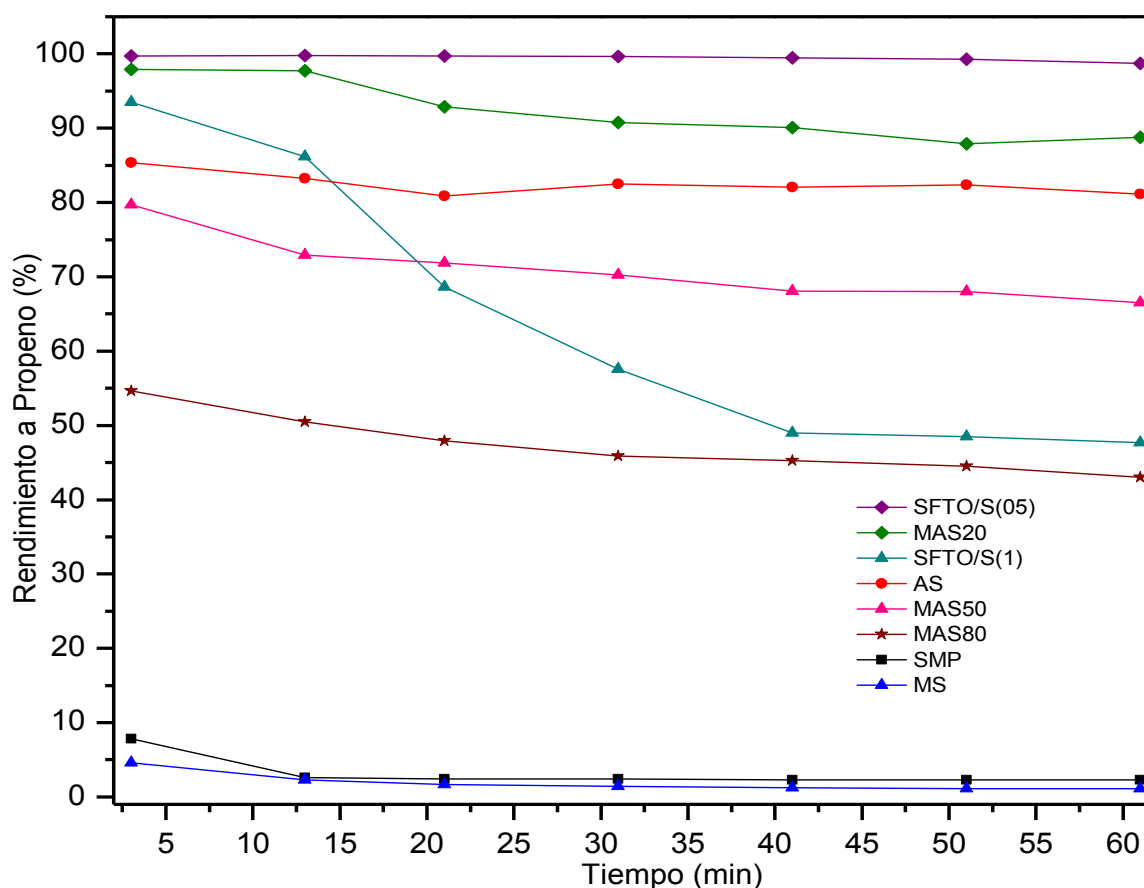


Figura 4.23. Rendimiento de propeno en la deshidratación de 2-propanol sobre los diferentes tipos de sílices modificadas a 230°C.

Salvo el caso de la sílice sulfatada SFTO/S(05), el resto de los materiales, desde los menos activos a los más activos, exhibieron cierto grado de desactivación catalítica, siendo el caso más dramático el de la sílice SFTO/S(1) que rápidamente perdió hasta 40 % de su actividad en los primeros 40 min de la prueba; la actividad del material se estabilizó y produjo un rendimiento de propeno del 50 % durante los últimos 20 min de la prueba. Puesto que este material sólo exhibió una pequeña población de sitios de fuerza débil en el análisis DTP-NH₃, se puede inferir que la probable desactivación por deposición de residuos carbonosos sobre los sitios activos ácidos, se debe más a un efecto térmico de descomposición del alcohol que a la acción reductora de los sitios ácidos (que son muy débiles); la idea teórica inicial fue que la impregnación con una solución ácida de mayor concentración, produciría más sitios ácidos y más fuertes.

Cabe resaltar que en la prueba de estos materiales como catalizadores de la conversión de 2-propanol, en ninguno de los casos se detectó la formación de acetona, indicador de la completa ausencia de sitios de carácter básico en la superficie de dichos materiales.

Las reacciones de conversión del 2-propanol se llevaron a cabo a diferentes temperaturas, a fin de calcular la energía de activación de la reacción de deshidratación del alcohol sobre cada uno de los materiales.

Tabla 4.2. Energías de activación y velocidades de reacción, sobre materiales probados en la conversión de 2-propanol.

| Material | Rango de Temperatura [°C] | Energía de activación [kJ/mol] | Velocidad de Reacción [mol g ⁻¹ s ⁻¹] a 230°C |
|------------|---------------------------|--------------------------------|--|
| SFTO/S(05) | 190-230°C | 44 | 2.00E-03 |
| SFTO/S(1) | | 53 | 1.81E-03 |
| MAS20 | | 77 | 1.87E-03 |
| AS | | 79 | 1.67E-03 |
| MAS50 | | 88 | 1.46E-03 |
| MAS80 | 230-270°C | 24 | 1.01E-03 |
| MS | | 67 | 2.81E-05 |
| SMP | | 121 | 5.18E-05 |

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de la velocidad de reacción calculados mediante la ley de velocidad expresada por la Ecuación 4.1 y las energías de activación de la deshidratación de 2-propanol sobre los catalizadores probados, aplicando la ecuación de Arrhenius y medidas a 60 minutos de reacción.

$$V = \left(\frac{F}{22400}\right) \cdot \left(\frac{P}{760}\right) \cdot \left(\frac{273}{T}\right) \cdot \left(\frac{1000}{m}\right) \cdot \left(\frac{\%C}{100}\right)$$

donde:

F: Flujo de gas de arrastre por el reactor (mL/min)

P: Presión parcial del reactivo en el saturador a 14°C (23.1 torr)

T: Temperatura ambiente (24 °C)

m: Masa del catalizador (mg)

%C: Conversión relativa al producto

Ecuación 4.1. Ecuación de velocidad para el micro-Reactor de flujo continuo.

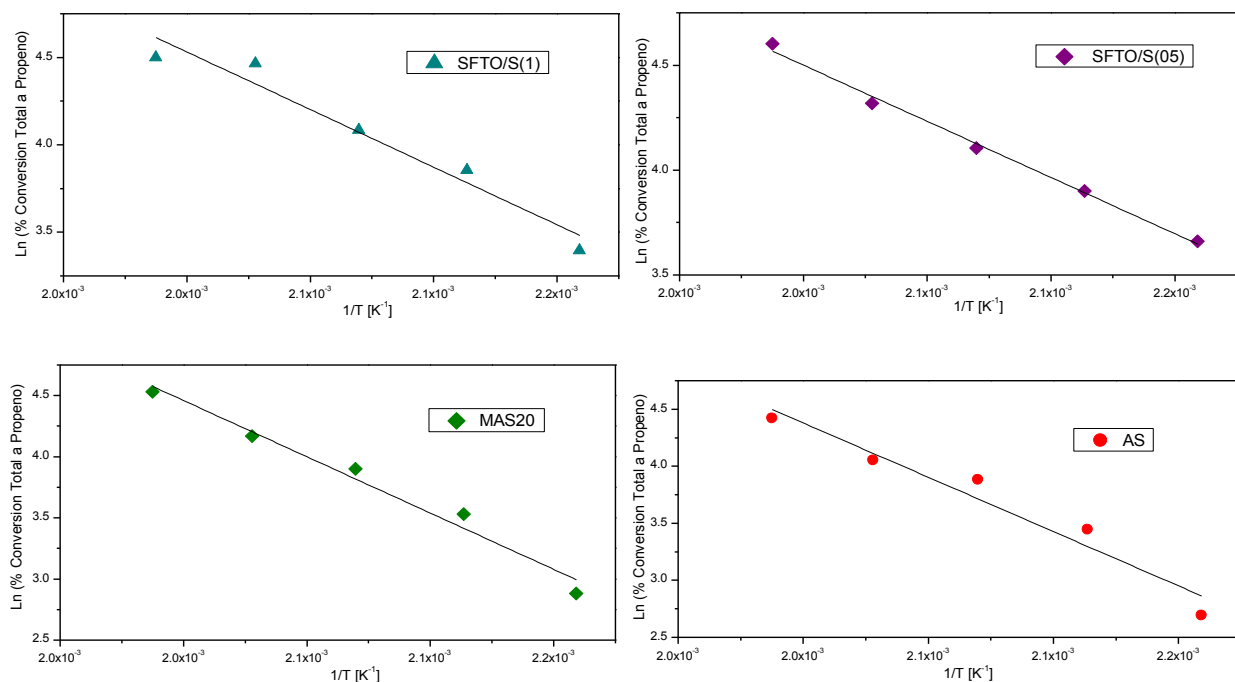


Fig. 4.24. Rectas de Arrhenius para la deshidratación de 2-propanol en el rango de temperatura de 190-230°C.

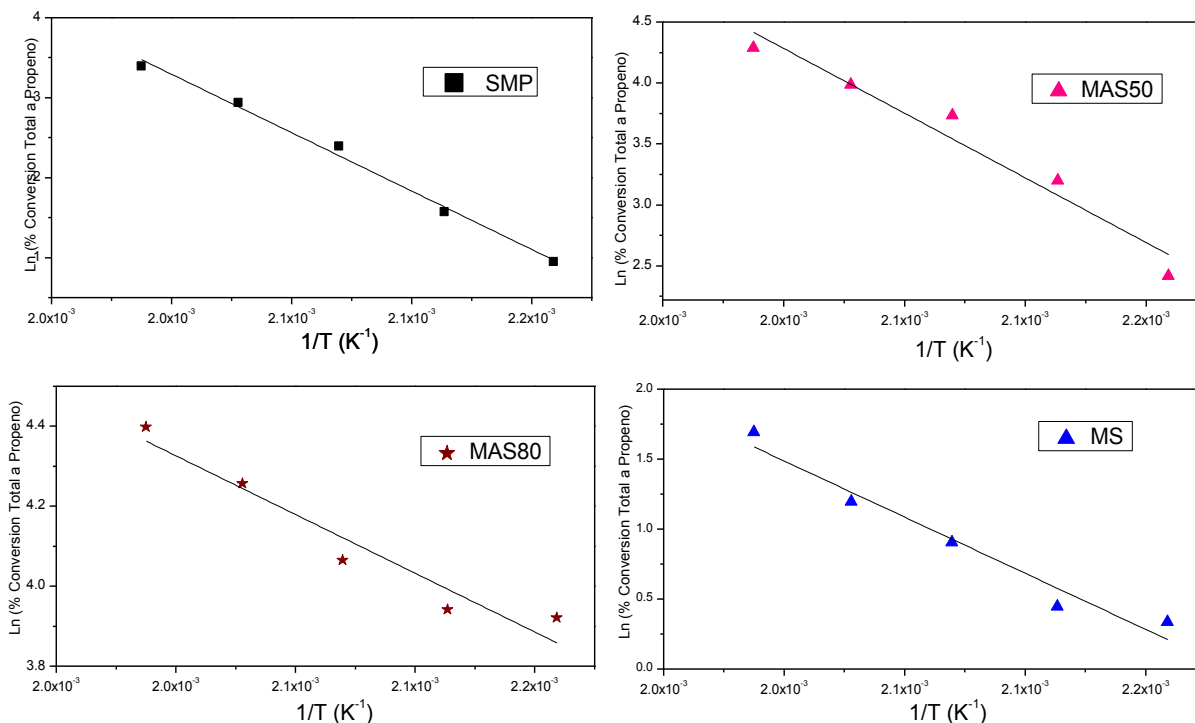


Figura 4.25. Rectas de Arrhenius para la deshidratación de 2-propanol en el rango de temperatura de 230-270°C

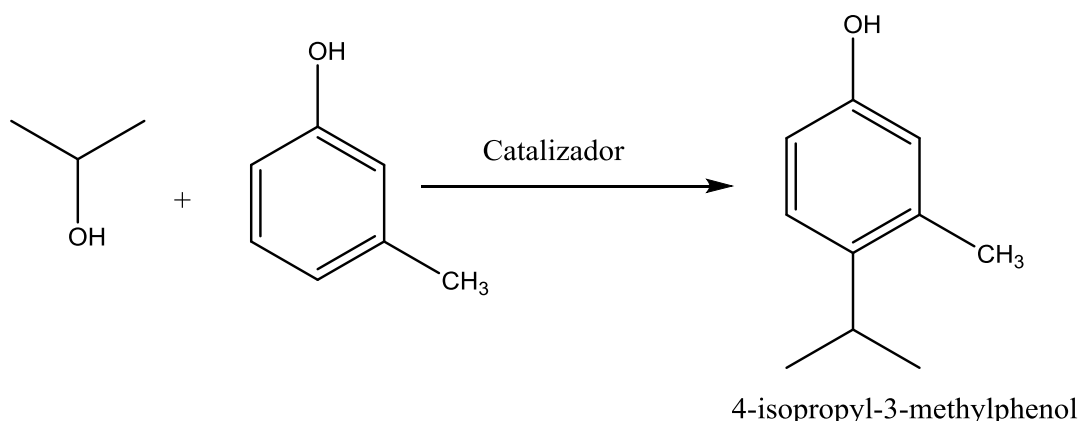
Supuesto el mecanismo de deshidratación intramolecular para la conversión de 2-propanol sobre los materiales probados, los valores de energías de activación calculados de las pendientes de las rectas de Arrhenius (Figuras 4.24 y 4.25), pueden ayudarnos a entender porqué unos materiales favorecen dicha reacción y otros no.

En efecto, si comparamos las características cinéticas para la reacción de deshidratación de 2-propanol llevada a cabo sobre las sílices SMP y MS, con aquéllas para la reacción sobre la sílice sulfatada SFTO/S(05), la baja actividad catalítica observada se entiende porque en las primeras la velocidad de reacción es dos órdenes de magnitud más pequeña que en la segunda. Así también, en términos generales la energía de activación de la deshidratación de 2-propanol sobre SMP y MS, es mayor que sobre SFTO/S(05); la sílice sulfatada SFTO/S(05) debe favorecer más la reacción que las sílices SMP y MS.

Finalmente, cabe aclarar que aunque la velocidad de la reacción de deshidratación sobre todos los materiales, excepto SMP y MS, es del mismo orden de magnitud, el rendimiento de propeno no fue el mismo para cada material a un tiempo dado dentro del periodo de la prueba, debido a que el fenómeno de desactivación se presentó en diferentes grados sobre ellos.

4.7.2. Isopropilación de m-cresol.

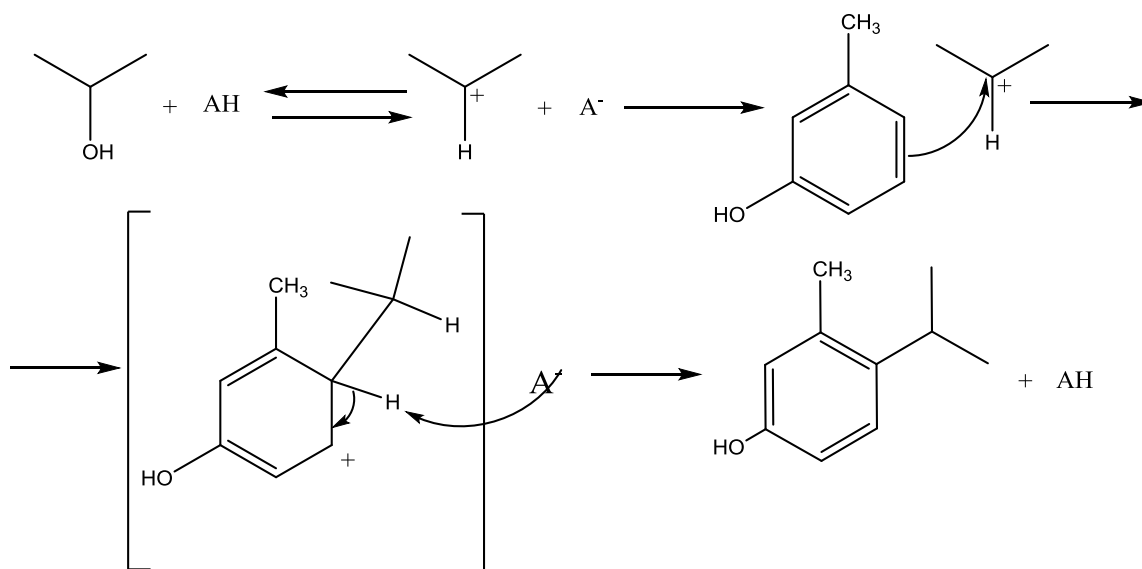
La reacción de alquilación de Friedel-Crafts entre isopropanol y m-cresol produce 4-isopropil-3-metilfenol (Timol) como producto principal, según se describe en la Ecuación 4.2. Por las importantes aplicaciones industriales de esta sustancia, la ruta sintética para obtener este producto natural ha sido escalada industrialmente, desarrollando procesos catalíticos homogéneos que emplean H_2SO_4 , HCl, HF o $AlCl_3$ como catalizadores.



Ecuación 4.2. Reacción de alquilación de Friedel-Crafts entre isopropanol y m-cresol.

Mecánicamente hablando (Ecuación 4.3), en la fase homogénea líquida el catalizador ácido inicia la reacción generando un carbocation secundario (electrófilo) protonando el grupo $-OH$ en la molécula del isopropanol. En el siguiente paso, el carbocatión atacará electrofílicamente a un carbono activado (nucleófilo, rico en electrones) en el anillo aromático del m-cresol. Finalmente la base conjugada sustrae un hidrógeno (como protón) del carbono atacado para regenerar el catalizador ácido y la deslocalización de la carga negativa en el anillo

aromático. Los carbonos activos (nucleofílicos) en el anillo aromático de m-cresol, se determinan por el hecho de que su grupo $-CH_3$ es un activante débil y orientador orto- y su grupo $-OH$ es un activante fuerte y orientador orto-/para-.



Ecuación 4.3. Mecanismo de reacción de la alquilación de Friedel-Crafts entre isopropanol y m-cresol.

Dada la problemática que frecuenta a los procesos catalíticos homogéneos, particularmente por el uso de catalizadores ecológicamente incompatibles, la propuesta de este trabajo es utilizar catalizadores sólidos con propiedades ácidas idóneas para llevar a cabo reacciones como la alquilación Friedel-Crafts, pero que sean amigables con el medio ambiente, que se puedan recuperar y reutilizar.

Con esta idea en la mente, se sintetizó una sílice mesoporosa (SMP) prácticamente inactiva, que posteriormente fue funcionalizada incorporando átomos o grupos de átomos a la matriz de la sílice, para generar sitios activos de carácter ácido. El resultado fueron las cinco sílices injertadas con aluminio y/o magnesio y las dos sílices sulfatadas, con probadas propiedades ácidas por la caracterización mediante la técnica de desorción a temperatura programada de amoníaco y la prueba de conversión de 2-propanol.

En el caso de la reacción de isopropilación de m-cresol, las sílices modificadas que mostraron actividad fueron las sulfatadas SFTO/S(05) y

SFTO/S(1), así como las injertadas AS, MAS20 y MAS50. Los productos principales cuantificados e identificados mediante el análisis por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) fueron Timol, p-timol, acetoxitolueno, o-acetiltimol, 5-metil-2,4-diisopropilfenol y 7-Isopropil-1,4-dimetil-2-Azulenol

La isopropilación de m-cresol se llevó a cabo en un reactor Parr, en atmósfera inerte y a presión autogenerada, así también a dos temperaturas diferentes para estudiar su efecto en la velocidad de la reacción. En las Figuras 4.26-4.30 se presentan cromatogramas típicos de las mezclas de reacción obtenidas en presencia de las cinco sílices activas y a las dos temperaturas de reacción seleccionadas (240 y 280 °C).

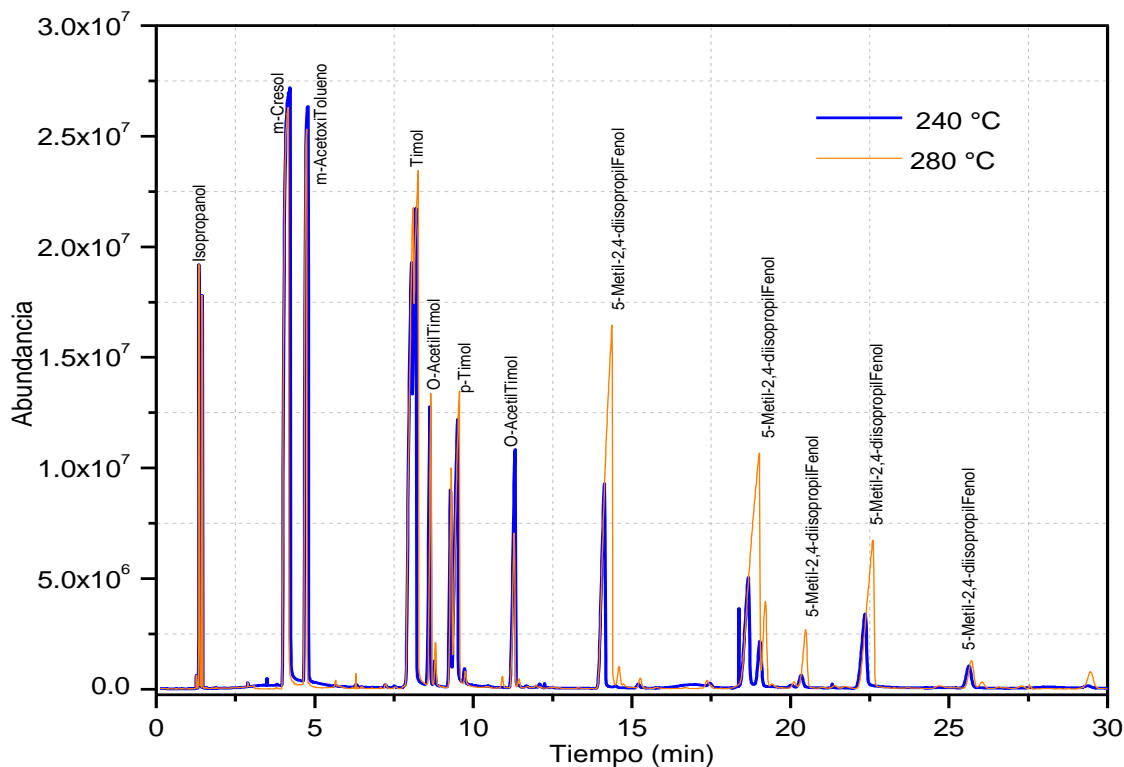


Figura 4.26. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción obtenida en presencia del catalizador SFTO/S(1).

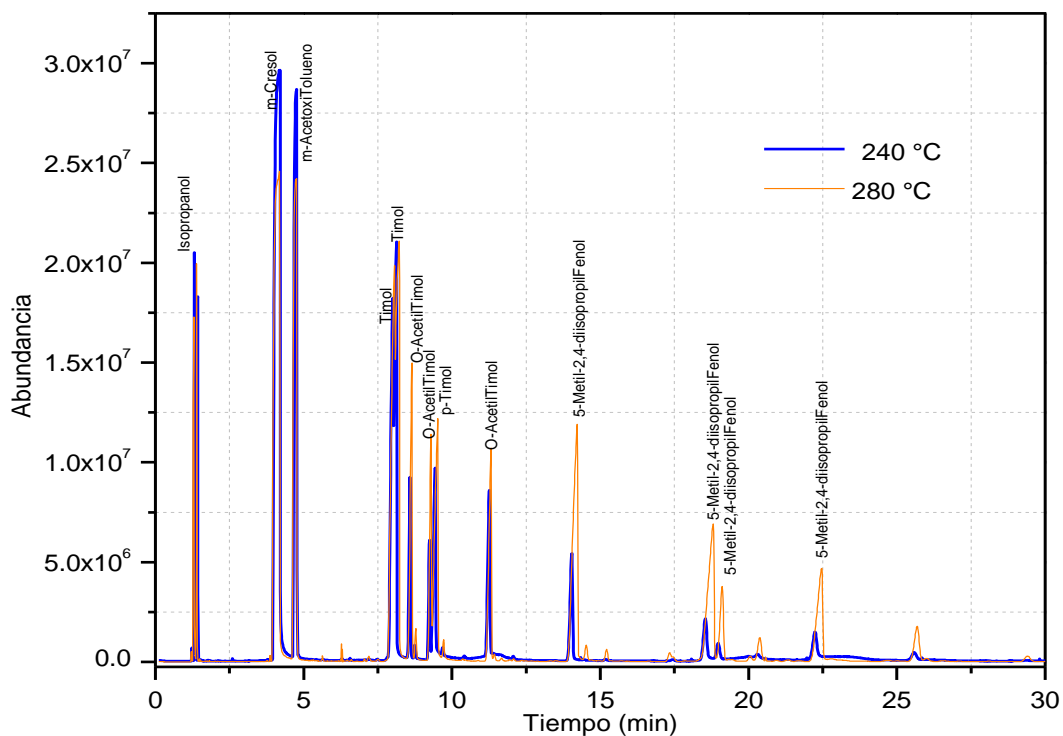


Figura 4.27. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción obtenida en presencia del catalizador SFTO/S(05).

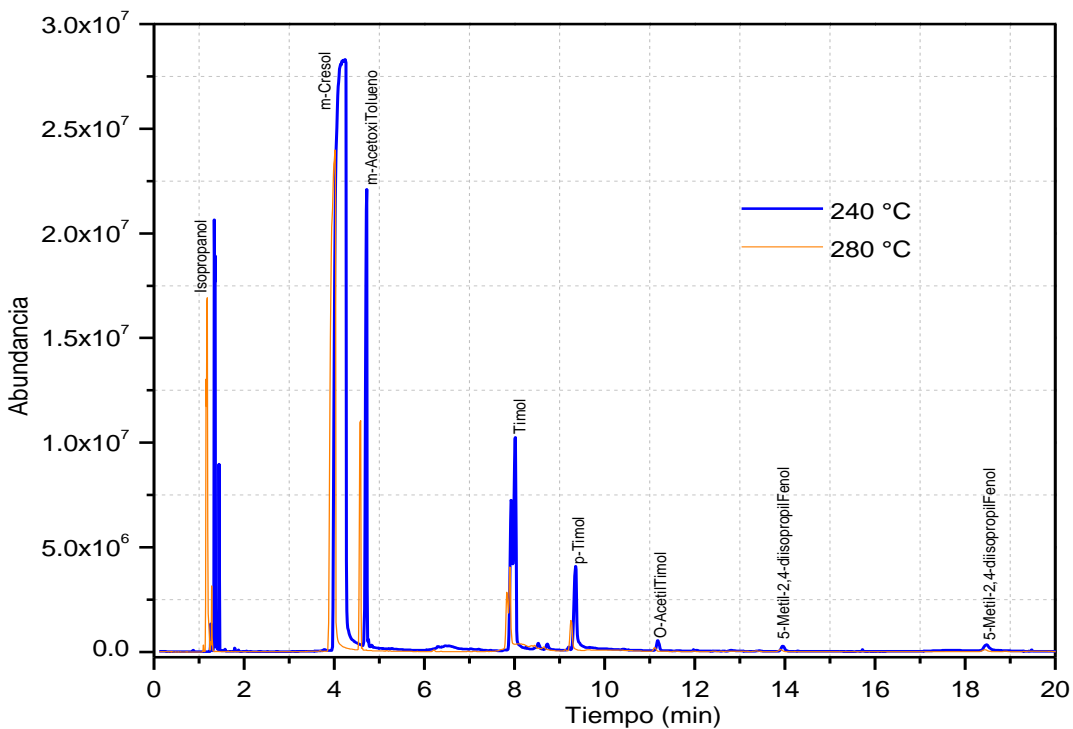


Figura 4.28. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción obtenida en presencia del catalizador MAS20.

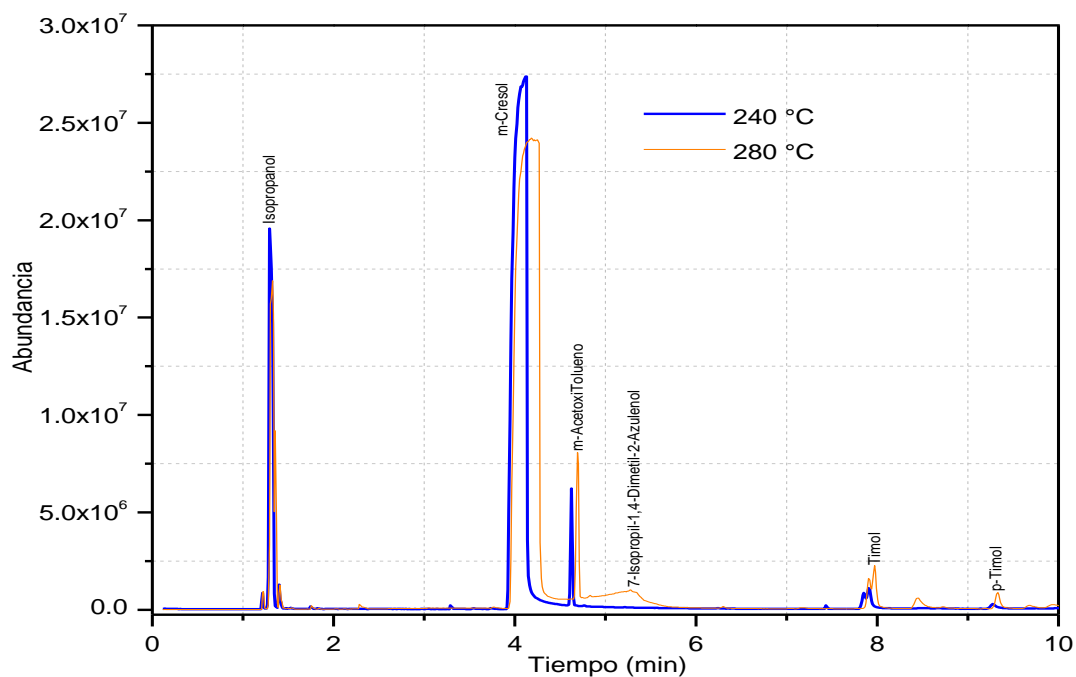


Figura 4.29. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción obtenida en presencia del catalizador MAS50.

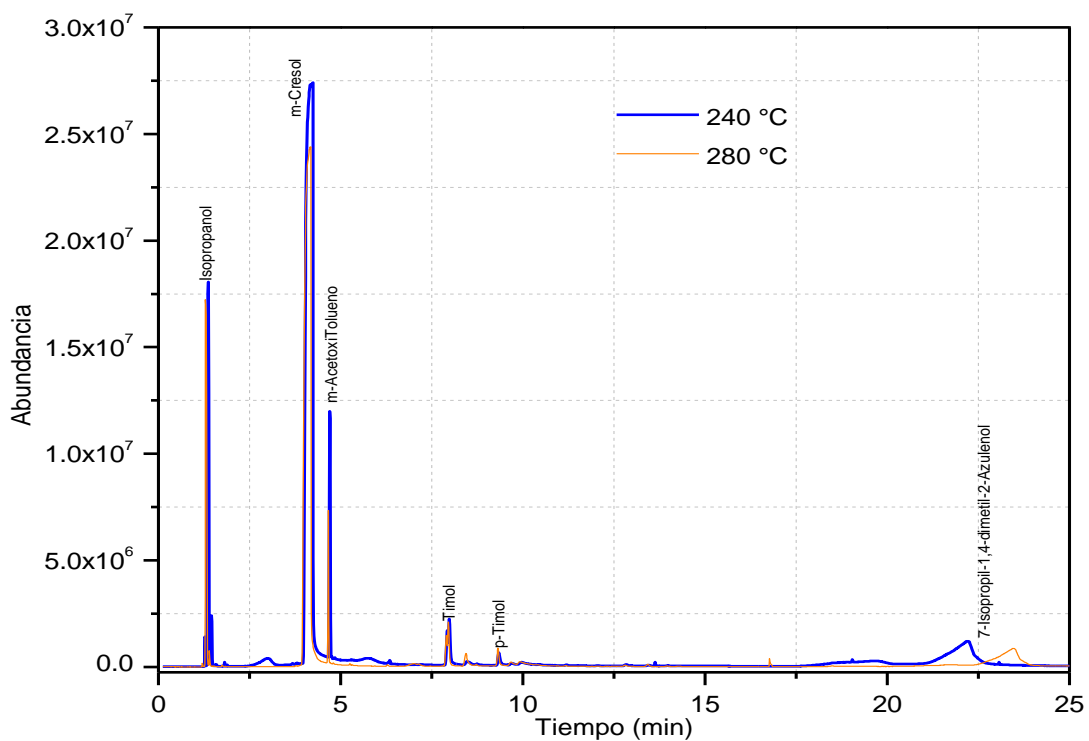


Figura 4.30. Análisis cromatográfico de la mezcla de reacción obtenida en presencia del catalizador AS.

Según eluyen de la columna cromatográfica los componentes separados de las mezclas de reacción, son pasados por una línea de transferencia a la cámara de ionización del espectrómetro de masas. Como resultado del impacto electrónico, las moléculas de cada sustancia separada son ionizadas y fragmentadas en patrones característicos, según su estructura molecular. En las Figuras 4.31-4.36 se muestran los espectros de masas de los productos principales identificados en las mezclas de reacción.

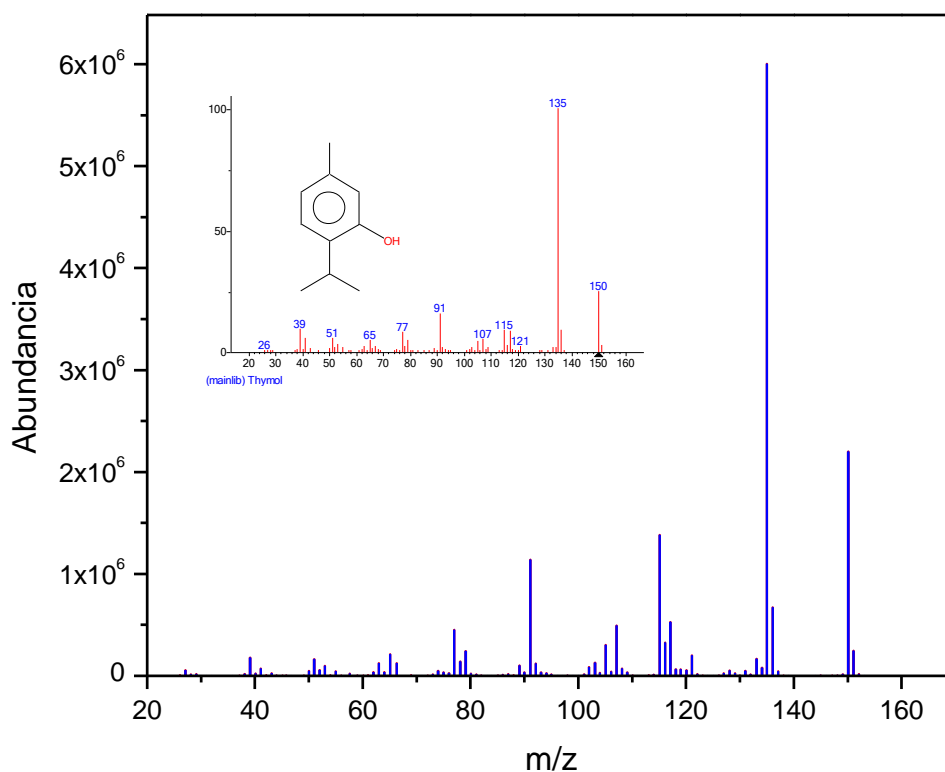


Figura 4.31. Espectro de Masas del compuesto 4-isopropil-3-metilfenol (Timol).

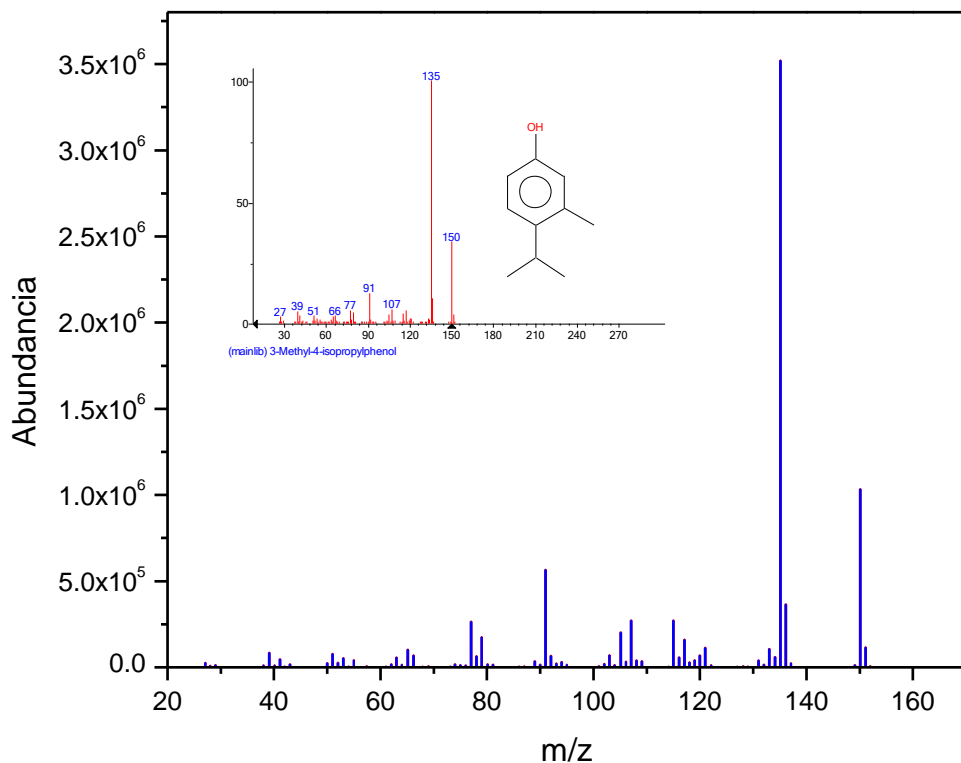


Figura 4.32. Espectro de Masas del compuesto 5-isopropil-3-metilfenol (p-Timol).

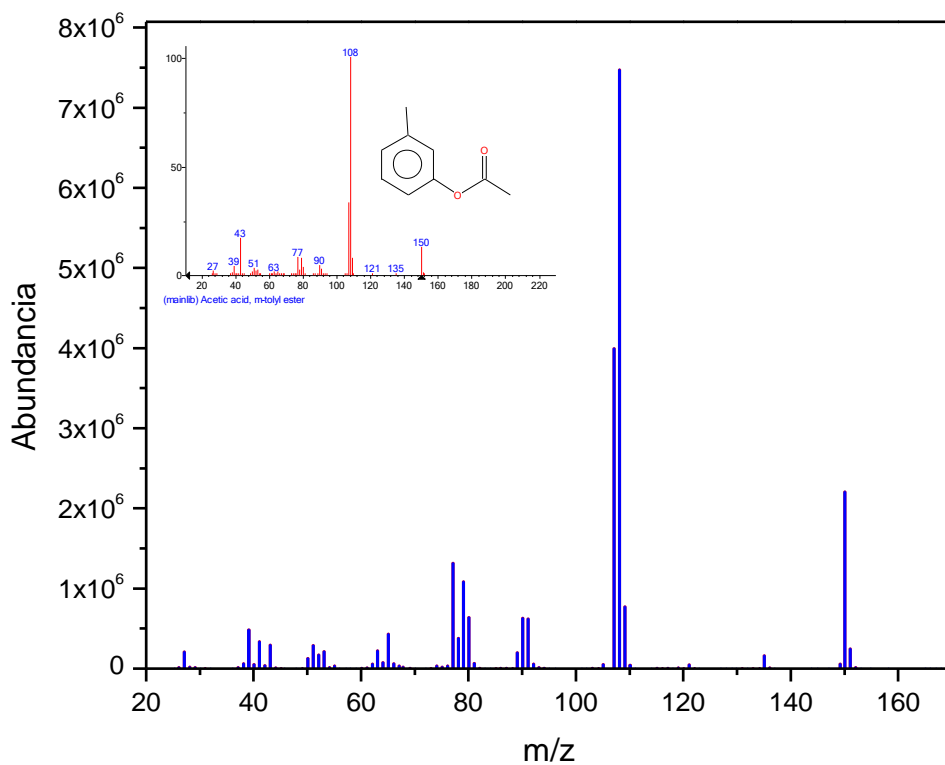


Figura 4.33. Espectro de Masas del compuesto m-Acetotolueno.

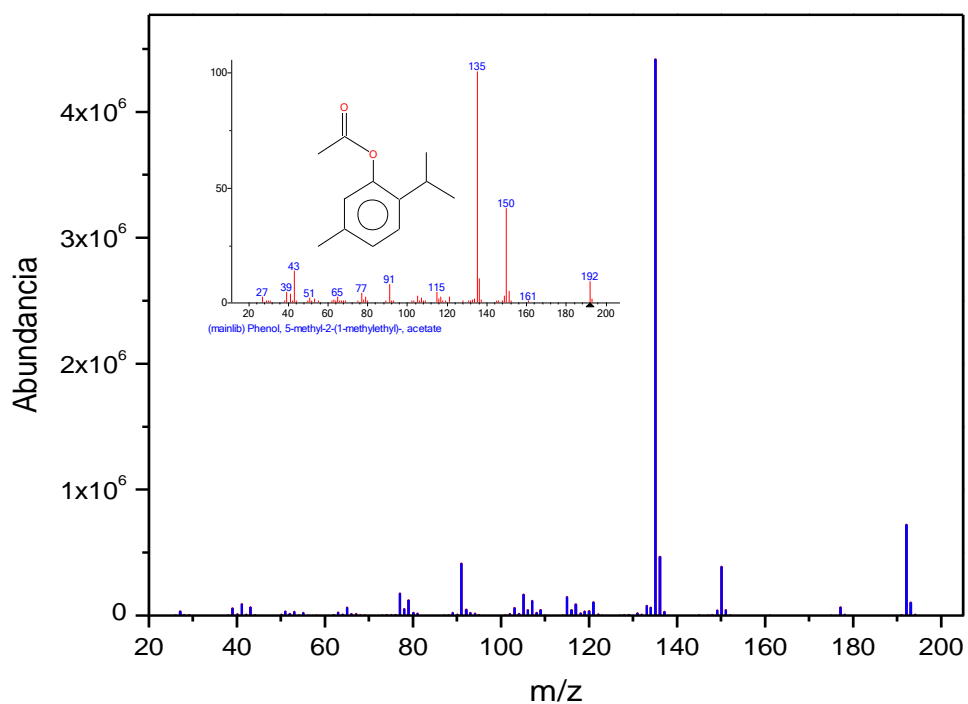


Figura 4.34. Espectro de Masas del compuesto o-Acetylthimol.

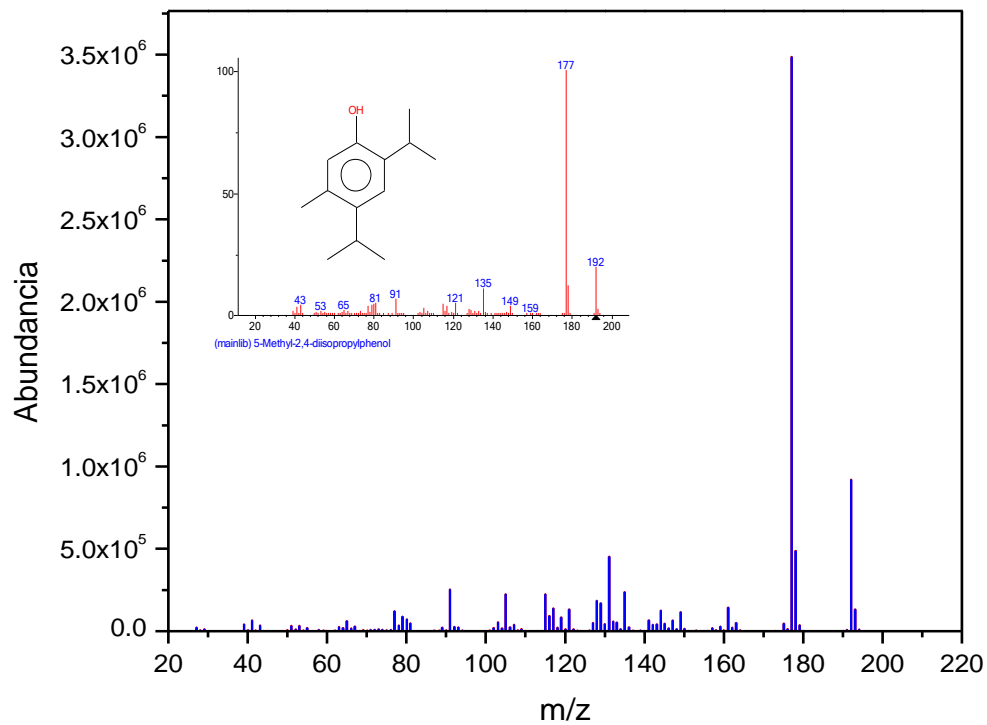


Figura 4.35. Espectro de Masas del compuesto 5-Metil-2,4-diisopropilfenol.

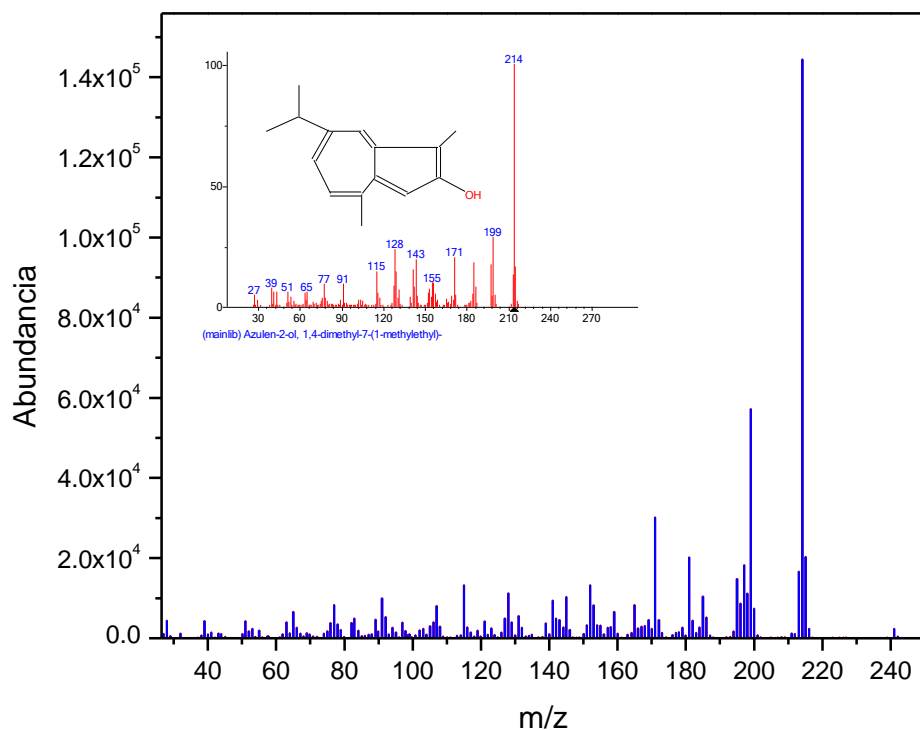


Figura 4.36. Espectro de Masas del compuesto 7-Isopropil-1,4-dimetil-2-azulenol.

En principio, todas las sílices activas generaron distribuciones de productos similares, sin embargo, con importantes diferencias de selectividad, lo que puede interpretarse como que cada catalizador promueve rutas de reacción diferentes. En todas las mezclas de reacción se identificó el compuesto conocido por timol, que es el producto directo de la alquilación de m-cresol en la posición meta al grupo metilo. Así también se obtuvieron productos lógicos como el p-timol que es isómero del timol y el 5-Metil-2,4-diisopropilfenol que es resultado de la doble isopropilación del m-cresol. Adicionalmente, se identificó un derivado del azuleno (7-isopropil-1,4-dimetil-2-azulenol), el cual es otro producto natural con origen diferente al del timol, pero también importante para la industria farmacéutica y de cosméticos; este compuesto sólo se produjo en presencia de las sílices AS y MAS20, con rendimientos muy pequeños.

De acuerdo con los resultados del análisis GC-MS, también ocurrieron reacciones diferentes a la alquilación de Friedel-Crafts. En efecto, se identificó m-acetoxitolueno como producto de la oxidación del grupo –OH del m-cresol, así también o-acetiltimol como producto de la oxidación del grupo –OH en el timol.

Estas oxidaciones las pueden producir grupos oxidantes como los sulfóxidos en las sílices sulfatadas o los centros metálicos (ácidos) en los óxidos sólidos simples o mezclados; cabe hacer notar que las sílices sulfatadas produjeron los mayores rendimientos de estos productos de oxidación. En la Tabla 4.3 se enlistan los principales productos de reacción identificados y sus respectivos rendimientos porcentuales, medidos a 60 min de iniciada la reacción.

Tabla 4.3. Productos de la reacción entre isopropanol y m-cresol, llevada a cabo sobre diferentes sólidos de carácter ácido.

| MATERIAL/ RENDIMIENTO PRODUCTOS (%) A 240 °C | Timol | p-Timol | m-Acetoxitolueno | O-Acetiltimol | 5-Metil-2,4- diisopropilfenol | 7-Isopropil- 1,4-dimetil-2- azulenol |
|---|-------|---------|------------------|---------------|----------------------------------|--|
| SFTO/S(1) | 21.1 | 6.4 | 13.6 | 11.0 | 14.1 | -- |
| SFTO/S(05) | 20.5 | 5.4 | 16.8 | 9.0 | 7.1 | -- |
| MASR20 | 9.9 | 2.9 | 8,7 | 0.7 | 0.6 | -- |
| ALSI23 | 2.4 | 0.5 | 4.5 | -- | -- | 9.3 |
| MASR50 | 1.7 | 0.3 | 2.6 | -- | -- | -- |

| MATERIAL/ RENDIMIENTO PRODUCTOS (%) A 280 °C | Timol | p-Timol | m-Acetoxitolueno | O-Acetiltimol | 5-Metil-2,4- diisopropilfenol | 7-Isopropil- 1,4-dimetil-2- azulenol |
|---|-------|---------|------------------|---------------|----------------------------------|--|
| SFTO/S(1) | 20.0 | 6.3 | 5.8 | 6.8 | 32.9 | -- |
| SFTO/S(05) | 20.4 | 5.9 | 11.0 | 11.4 | 20.5 | -- |
| MAS20 | 6.3 | 2.0 | 7.8 | 0.3 | -- | -- |
| AS | 2.6 | 0.8 | 3.1 | -- | -- | 7.9 |
| MAS50 | 2.1 | 0.6 | 3.7 | -- | -- | 5.3 |

Una visión más general del comportamiento de la actividad y selectividad de los materiales estudiados como catalizadores de la alquilación de m-cresol con isopropanol, se puede tener al analizar los rendimientos de cada producto como una función del tiempo, del sólido ácido empleado como catalizador y de la temperatura de reacción, que se presentan en la Figura 4.37.

De acuerdo con los valores de rendimiento mostrados en la Figura 4.37, así como los análisis cromatográficos mostrados en las Figuras 4.26-4.27, sólo en el caso de los sistemas reaccionantes donde se involucraron las sílices sulfatadas se observó incremento de la velocidad de reacción (y del rendimiento) con el aumento de la temperatura; en el caso de las sílices injertadas no se observó este efecto o no fue significativo.

Este comportamiento de los sólidos ácidos estudiados probablemente está relacionado con el tipo de acidez predominante en la superficie de los materiales.

La mayor acidez Brönsted exhibida por las sílices sulfatadas, en comparación con las sílices injertadas (Figuras 4.18-4.21), es altamente susceptible de ser excitada por un incremento de la temperatura (a diferencia de la acidez Lewis).

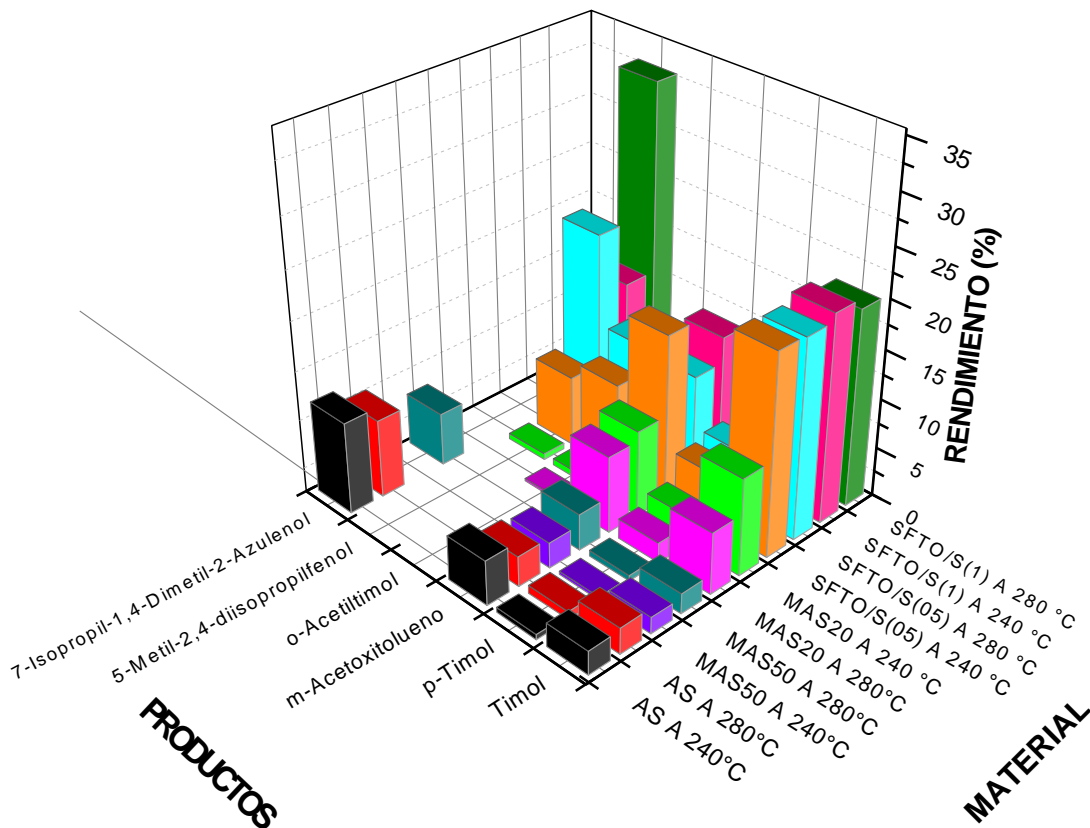


Fig. 4.37. Gráfico de los productos principales de reacción para cada material utilizado como catalizador.

Otro resultado interesante es el hecho de que la sílice MAS80 no mostró actividad alguna en la isopropilación de m-cresol, no obstante su gran superficie específica (1098 m²/g). De acuerdo con los resultados de caracterización para este material, su falta de actividad en esta prueba catalítica se debe a una baja carga metálica altamente dispersa que sólo generó sitios ácidos de fuerza débil (Figura 4.22). Aún más, este material exhibió una relativa actividad en la

conversión de 2-propanol a propeno, a pesar de que esta reacción se considera fácil y que puede llevarse a cabo sobre sitios ácidos de fuerza débil-media. Luego entonces, se infiere que la isopropilación de m-cresol es una reacción energéticamente más exigente que requiere de sitios ácidos fuertes como los que están presentes en las sílices sulfatadas (Figura 4.22). Cabe resaltar que estos sitios son de tal fuerza ácida que son capaces de promover la doble alquilación del m-cresol, para producir rendimientos importantes de 5-metil-2, 4-diisopropilfenol y que este rendimiento puede ser aún mejorado con el incremento de temperatura.

Finalmente, cabe resaltar que la carga de catalizador empleada en cada prueba con la reacción de isopropilación de m-cresol, fue inferior a 0.5 % en peso respecto de la masa total de reactivos empleados (una real cantidad catalítica). Aún así, se obtuvieron conversiones totales del orden del 60-65 % en el caso de las sílices sulfatadas, de las cuales aproximadamente el 32 % fue de timol y 21 % de derivados del timol (Tabla 4.3).

La importancia de estos resultados puede ser juzgada si se consideran los siguientes datos. El principal método para obtener timol es practicado por la industria extractiva, la cual produce entre 38 y 90 litros de aceite esencial conteniendo aproximadamente 60 % de timol, a partir de una tonelada de hoja seca de tomillo cosechada de unas 25,000 plantas sembradas en una hectárea de terreno; esta producción varía con las condiciones climáticas y con la variedad de tomillo. Por otro lado, aunque se sabe que la alquilación de m-cresol con propeno produce timol, no se ha documentado el rendimiento de la reacción, la cual es catalizada por ácidos minerales.

En un trabajo de investigación anterior, A. Vinu y colaboradores reportaron la isopropilación de m-cresol en presencia de sílices estructuradas dopadas *in situ* con magnesio y aluminio [98]. Este autor reportó una conversión total de 20 % a 200 °C, la cual disminuyó marcadamente con el incremento de la temperatura. De esta conversión aproximadamente el 35 % fue de timol, 10 % de 5-metil-2, 4-diisopropilfenol y 9 % de 2-isopropil-5-metilfenoléter. Esto significa que los catalizadores empleados en la experiencia reportada por A. Vinu y colaboradores, fueron menos activos y selectivos que los catalizadores que se reportan en el presente trabajo.



CONCLUSIONES



1. Se preparó una matriz de sílice pura mediante el procedimiento de síntesis implementado, con propiedades de superficie específica ($1174 \text{ m}^2/\text{g}$) y de estructura meso-porosa (27 \AA), deseables para un material base que puede ser empleado como soporte catalítico.
2. A partir de la sílice pura meso-porosa fue posible preparar una serie de sólidos ácidos, mediante procedimientos de injerto post-síntesis de átomos metálicos de menor valencia que el silicio, así como por sulfatación de la sílice pura por impregnación directa con soluciones de ácido sulfúrico.
3. Las sílices modificadas tienen propiedades de acidez y de fuerza ácida, las cuales fueron confirmadas y valoradas mediante el análisis de desorción a temperatura programada de una sonda básica (DTP-NH_3) y mediante reacciones típicas de los alcoholes en medios ácidos, como la deshidratación y la deshidrogenación (conversión de 2-propanol).
4. Propiedades de la sílice pura como superficie específica y ordenamiento del sistema de poros, fueron afectadas negativamente en menor o mayor grado, por los procedimientos realizados para incorporar centros ácidos superficiales.
5. El deterioro de la estructura porosa de la sílice pura, evidenciado por los análisis de fisisorción de N_2 , rayos-X y microscopía electrónica, es indicativo de que dicha estructura es poco resistente hidrotérmica, térmica y químicamente.
6. De cualquier modo, las sílices modificadas además de propiedades de acidez, exhibieron valores de superficie específica y tamaño de poro adecuados para su aplicación en catálisis ácida involucrando moléculas relativamente voluminosas, aún en el caso de las sílices sulfatadas.
7. De acuerdo con el resultado obtenido para la sílice MAS80, que sólo exhibió sitios ácidos débiles, se infiere que el resto de las sílices mostraron actividad en la reacción de isopropilación de m-cresol debido a la presencia de sitios ácidos de fuerza media y fuerza alta, particularmente.
8. Según los resultados obtenidos con la reacción de alquilación, se concluye que la conversión total del m-cresol y los patrones de selectividad hacia los

productos de reacción, dependen de la acidez, de la fuerza ácida y de la temperatura de reacción.

9. Es claro que la superficie específica de las sílices modificadas no influye sobre la conversión total del m-cresol y que la velocidad de la reacción no tiene limitaciones difusionales, dado que los diámetros cinéticos de los productos ($\sim 9.0 \text{ \AA}$) son más pequeños que las dimensiones de los poros en dichos materiales.
10. Las experiencias catalíticas realizadas muestran que es posible diseñar un catalizador heterogéneo con propiedades ácidas controladas, capaz de sintetizar timol con un rendimiento de 21 % que puede resultar interesante, si se compara con el rendimiento obtenido mediante el principal método de preparación que es la extracción de la planta de tomillo.



REFERENCIAS



- [1] W. Paul, *Organic Synthesis: Strategy and Control*, Stuart Warren ISBN-13: 9781118681442 Wiley, John & Sons , 2013.
- [2] J. Fuhrhop and G. Penzlin, *Organic Synthesis*, Ed. Verlag-Chemie
- [3] C. Chapuis, D. Jacoby, *Appl. Catal. A: Gral.*, 2001, 221, 93.
- [4] P. Kraft., J.A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, 39, 2980.
- [5] P. J. Kunkeler, B.J. Zuurdeeg, J.C. van der Waal, J.A. van Bokhoven, D.C. Koningsberger, H.J. van Bekkum, *J. Catal.*, 1998, 180, 234.
- [6] J.C Van der Waal, E.J Creighton, P.J Kunkeler, H van Bekkum, *Top. Catal.*, 1997, 4, 261.
- [7] J.D Brown, R.O Cain, M.E Kopach, (F. Hoffmann – La Roche AG), EP 0963 972 A2, 1999.
- [8] D.E De Vos, P.A Jacobs, en: "Zeolites for Cleaner Technologies", *Catalytic Science Series* 2002, 3, 261.
- [9] K Bauer. et al. "Common Fragrance and Flavors Materials: Preparation, Properties and Uses", 2nd Ed. VCH Publishers, NY, 1985.
- [10] C.F de Graauw, J.A Peters, H. van Bekkum, J Huskens, *Synthesis*, 1994, 10, 1007.
- [11] J.C van der Waal, P.J Kunkeler, K Tan, H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, 110, 1015.
- [12] *J. Catal.*, 1998, 173, 74.
- [13] T. Markert. (Henkel KGAA - DE) WO 1998 EP 05689 , 1998.
- [14] H. Fiege, in: W. Gehartz (Ed.), *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, 1987.
- [15] J.C. Leffingwell, R.E. Shackelford, *Cosmet. Perfumery* 1974, 89, 69.
- [16] R. Hopp, *Recent Adv. Tobacco Sci.* 1993, 19, 46.
- [17] E.L. Krause, W. Ternes, *Eur. Food Res. Technol.* 1999, 209, 140.
- [18] N.V. Yanishlieva, E.M. Marinova, M.H. Gordon, V.G. Raneva, *Food Chem.* 1999, 64, 59.
- [19] M. Milos, J. Mastelic, I. Jerkovic, *Food Chem.* 2000, 71, 79.

- [20] P.L. Teissedre, A.L. Waterhouse, J. Agric. Food Chem. 2000, 48, 3801.
- [21] T. Yamanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 49, 2669.
- [22] M. Nitta, K. Yamaguchi, K. Aomura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 2897.
- [23] P. Wimmer, H.-J. Buysch, L. Puppe, US Patent, 5030770, 1991.
- [24] M. Nitta, K. Aomura, K. Yamaguchi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974, 47, 2360.
- [25] W. Biedermann, H. Koller, K. Wedemeyer, US Patent, 4086283, 1978.
- [26] M. Selvaraj, A. Pandurangan, K.S. Seshadri, P.K. Sinha, V. Krishnasamy, K.B. Lal, J. Mol. Catal. A: Chem. 2002, 186, 173.
- [27] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, Nature 1992, 359, 710.
- [28] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.T. Schmitt, C.T. Chen, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834.
- [29] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Sto" cker, O.H. Ellestad, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 1493.
- [30] V. Corma, M.T. Fornés, J Navarro, Pérez-Pariente, J. Catal. 1994, 148, 569.
- [31] Z. Luan, C.-F. Cheng, W. Zhou, J. Klinowski, J. Phys. Chem. 1995, 99, 1018.
- [32] V. Umamaheshwari, M. Palanichamy, V. Murugesan, J. Catal. 2002, 210, 367.
- [33] N. He, S. Bao, Q. Xu, Appl. Catal. 1998, 169, 29.
- [34] A. Wingen, N. Anastasievı̇, A. Hollnagel, D. Werner, F. Schüth, J. Catal. 2000, 193, 248.
- [35] V. Parvulescu, B.-L. Su, Catal. Today 2002, 69, 315.
- [36] T. Zincke, Chem. Ber., 1869, 2, 737.
- [37] R. Krishnamurti.; Olah, G. A.; Surya Prakash, G. K. in *Comprehensive Organic Synthesis*.
- [38] Fleming; B.M. Trost, Eds.; Pergamon Press, Oxford, 1991, 3, 293.
- [39] G.A. Olah, *Friedel-Crafts Chemistry*; Wiley, New York, 1973.

- [40] R. M Roberts; A.A. Khalaf, *Friedel-Crafts Alkylation Chemistry*; Marcel Dekker, New York and Basel, 1984.
- [41] E Hayashi; H. Itoh; Y. Takahashi; N. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, 66, 3520.
- [42] C.G.R Nair; K.R. Sabu; K.V.C. Rao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, 62, 2657.
- [43] M. Lalithambika, K.R. Sabu, R. Sukumar,. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, 66, 3535.
- [44] Barlow, S.J.; Clark, J.H.; Kybett, A.P.; Macquarrie, DJ. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989,1353-1354.
- [45] Barlow, S.J.; Bastock, T.W.; Clark, J.H.; Cullen, S.R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1994,1117.
- [46] Laszlo, P.; Mathy, A. *Helv. Chim. Acta*, 1987, 70, 577.
- [47] Hideshima, C; Olah, G.A.; Prakash, G.K.S.; Yamato, T. *J. Org. Chem.*, 1991,56, 2089-2091.
- [48] Byrne, J. J. *Dissertation Abstr.*, 1958, 18, 1976.
- [49] Brown, H. C.; Jung, K, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 5584.
- [50] Olah, G. A: *Friedel-Crafts Chemistry*; Wiley, New York, 1973, 484.
- [51] Namanworth, E.; Olah, G. A.; Sommer, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3576.
- [52] Taylor, R. *Electrophilic Aromatic Substitution*, John Wiley & Sons 1990, 208.
- [53] Chen, Y.; Du, W.; Li, N.; Liu, H.; Shen, Y.; Wu, M. *J. Org. Chem* .. 1991, 7160.
- [54] Kobayashi, S.; Olah, G. A.; Tashiro, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 6369.
- [55] Fleming, I. *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*; Wiley, New York, 1989.
- [56] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolitas*, Academic Press, London, 1982.
- [57] T. J. Barton *et al.*, *Chem. Mater.* 1999, 11, 2633.

- [58] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834.
- [59] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 1992, 359, 710.
- [60] T. J. Barton *et al.*, *Chem. Mater.* 1999, 11, 2633.
- [61] A. Corma, *Chem. Rev.* 1997, 97, 2373.
- [62] M. Vallet-Regi, A. Rámila, R. P. del Real, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.* 2001, 13, 308.
- [63] A. Imhof, D. J. Pine, *Nature*, 1997, 389, 948.
- [64] J. E. G. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* 1998, 281, 802.
- [65] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* 1994, 368, 317.
- [66] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* 1994, 368, 321.
- [67] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* 1995, 267, 865.
- [68] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* 1995, 299, 1242.
- [69] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1996, 35, 1102.
- [70] C. J. Brinker, G. W. Scherrer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Academic Press; San Diego, CA, 1990.
- [71] P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Adv. Mater.* 1999, 11, 303.
- [72] C. Boissière, A. van der Lee, A. El Mansouri, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Commun.* 1999, 2047.
- [73] C. Boissière, A. Larbot, A. van der Lee, P. Kooyman, E. Prouzet, *Chem. Mater.*, 2000, 12, 2902.
- [74] K. M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *Chem. Commun.* 1994, 1059.

- [75] A. Sayari, C. Danumah, I. Moudrakovski, *Chem. Mater.* 1995, 7, 813.
- [76] S. Gontier, A. Tuel, *Appl. Catal. A* 1996, 143, 125.
- [77] F. Cheng, H. He, W. Z. Zhou, J. Klinowski, J. A. S. Gonclves, L. F. Gladden, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 390.
- [78] A. Corma, M. T. J. Pérez-Pariente, *Chem. Commun.* 1994, 147.
- [79] C. Y. Chen, H-X Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* 1993, 2, 17.
- [80] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* 1996, 8, 1682.
- [81] S. Parasuraman, S. K. Bhatia, C. G. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 3237.
- [82] A. Corma, *Chem. Rev.* 1999, 95, 559.
- [83] Ch. T. Kresge, D. O. Marler, G. S. Rav, B. H. Rose, US Patent 1964, 5, 366, 945.
- [84] I. V. Kozheunikov, A. Sinnema, R. J. J. Cansen, K. Pamin, H. van Bekkum, *Catal. Lett.* 1995, 30, 241.
- [85] A. Cauvel, D. Brunel, F. DiRenzo, F. Fajula, Organics Coatings, Proceedings of 53rd Internacional Meeting of Physical Chemistry, American Institute of Physics, New York, 1996, Vol. 354.
- [86] N. Susuki, H. Asami, T. Nakamura, T. Hunhn, A Fukuoka, M. Ichikawa, M. Saburi, Y. Wakatsuki, *Catal Lett.* 1999, 4, 341.
- [87] V. Kandavelu, M. R. Dhananjeyan, R. Renganathan, S. K. Badamall, P. Selvam, *J. Mol. Catal. A* 2000, 157, 189.
- [88] G. J. Kim, J. H. Shin, *Catal. Lett.* 1999, 63, 205.
- [89] S. K. Badamall, Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Lett.* 2000, 65, 153.
- [90] S.K. Sakthivel,. P. Badamall, Selvam, *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 39, 457.

- [91] A. Corma, V. Fornes, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 1994, 148, 569.
- [92] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Editorial CSIC, Madrid 2002.
- [93] H. Kurokawua, T. Kato, T. Kuwabara, W. Ueda, Y. Morikawua, Y. Morooka, T. Ikawa, *J. Catal.* 1990, 126, 208.
- [94] A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Catal. Lett.* 1997, 43, 219.
- [95] Z. G. Szabó, B. Jovér, R. Ochmacht, *J. Catal.* 1975, 39, 225.
- [96] *Journal of Catalysis* 1999, 186, 470.
- [97] S.J Greg, K.S.W Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Second Edition, Academy Press, 1995.
- [98] A. Vinu, K. Ariga, S. Saravanamurugan, M. Hartmann, V. Murugesan, *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 76, 91.