



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
CENTRO DE QUÍMICA-INSTITUTO DE CIENCIAS

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Síntesis, caracterización y aplicación de óxidos sólidos ácido-básicos en la preparación de cetonas aromáticas α , β -insaturadas de interés farmacéutico: Estudio de la influencia de las propiedades de textura en la actividad y selectividad de las reacciones de condensación aldólica”

TESIS presentada como requisito
para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

En el área:
FISICOQUÍMICA

PRESENTA:
I. Q. ERIC AGUILAR GARCÍA

DIRECTOR DE TESIS
Dr. ROBERTO PORTILLO REYES

Puebla, Pue.

Diciembre, 2015

AGRADECIMIENTOS

A mi **Madre**, por todo el apoyo incondicional que me brinda día con día para salir adelante en todas mis metas propuestas, no me alcanzarían las palabras para agradecerle todo.

A mi hermana Noelia, abuelos Agustín y Aurea, tíos, primos y sobrinos, por todos los momentos compartidos y todo su aliento que me dan para cumplir mis propósitos.

Al Dr. Roberto Portillo Reyes, por todo su apoyo, paciencia, compromiso, enseñanzas y sobre todo por su amistad, que me fueron de gran ayuda para poder realizar este proyecto de tesis.

A la comisión revisora integrada por la Dra. María Ana Pérez Cruz, Dr. Henoc Flores Segura, Dr. Miguel Ángel Hernández Espinosa y Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales, por su tiempo y dedicación para revisar este trabajo de tesis, con el fin de enriquecerla con sus comentarios y sugerencias.

Al Centro Universitario de Investigación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT), al Dr. Efraín Rubio Rosas por las facilidades otorgadas en la etapa de caracterización de las muestras; al Dr. Ricardo Agustín Serrano por el apoyo en los análisis DRX y a la M. C. Carla de la Cerna Hernández por el apoyo en los análisis MEB.

A la Dra. Lourdes Virginia Díaz Jiménez del CINVETAV-Salttillo por la realización de los análisis MET.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada con número de registro 553494.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, Gaby, Leonor, Natalya, Alan, Enrique y Rodrigo por su afecto y compañerismo.

A mis amigos, Carlos de la Cruz, Bernardo, Benjamín, David, Karla, Salvador, Carlos, Omar, Lizeth, Poncho, Evoli, Luis, Ceci, Valdo, Juan, Don Abel, Doña Maribel, Jaime, Diana y Leonardo por su amistad recibida durante todo este tiempo, y aunque algunos ya no están cerca de mí siempre los llevo conmigo.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL	2
1.1. Planteamiento del problema a resolver.....	3
1.2. Objetivos.....	4
1.2.1. Objetivo general.....	4
1.2.2. Objetivos específicos.....	4
1.2.3. Hipótesis de trabajo	5
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO	6
2.1. Chalconas.....	6
2.2. Reacción de condensación Claisen-Schmidt.....	7
2.3. Reacción o condensación de Knoevenagel.....	8
2.4. Conversión de 2-propanol.....	12
2.5. Sílice meso-estructurada MCM-41.....	14
2.5.1. Mecanismo de formación plantilla cristal-líquido.....	15
2.5.2. Rutas alternas de síntesis y otros materiales mesoporosos.....	16
2.5.3. Modificación de sílices mesoporosas ordenadas.....	17
2.5.4. Aplicaciones de MCM-41 modificada en reacciones ácido-base para la síntesis de químicos finos.....	18
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	22
3.1. Síntesis de materiales óxido.....	22
3.1.1 Síntesis de sílice meso-ordenada pura e injertada con aluminio.....	22
3.1.2 Síntesis de sílice pura e injertada con cesio y con ácido fosfotúngstico.....	23
3.1.3. Síntesis de un óxido mixto de Magnesio y Aluminio a partir de una hidrotalcita.....	25
3.1.4. Síntesis de MgO mesoporoso por método hidrotérmico usando plantilla dura.....	26
3.2. Caracterización física y fisicoquímica de los materiales sintetizados.....	27
3.2.1. Adsorción física de nitrógeno.....	27
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).....	29

3.2.3. Difracción de rayos X.....	31
3.2.4. Desorción a temperatura programada (DTP).....	32
3.3. Caracterización química de los materiales: Pruebas catalíticas.	32
3.3.1. Conversión de 2-propanol.....	32
3.3.2. Condensación aldólica Claisen-Schmidt.....	34
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
4.1. Caracterización física y fisicoquímica de los materiales sintetizados.....	36
4.1.1 Análisis por adsorción física de nitrógeno.....	36
4.1.2. Análisis por microscopías electrónicas de barrido (MEB) y de transmisión (MET).....	46
4.1.3. Análisis por espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EED).....	58
4.1.4. Análisis por difracción de rayos X (DRX).	66
4.1.5. Análisis por desorción a temperatura programada (DTP).....	71
4.2. Caracterización catalítica de los materiales sintetizados.	75
4.2.1. Conversión de 2-Propanol.	75
4.2.2. Prueba catalítica usando la reacción de Claisen-Schmidt entre benzaldehído y acetofenona.	82
4.2.3. Pruebas catalíticas usando la reacción Claisen-Schmidt entre benzaldehído y 4-metil-acetofenona.	94
4.2.4. Pruebas catalíticas usando la reacción Claisen-Schmidt entre benzaldehído y 4-etil-acetofenona.	99
4.2.4. Prueba catalítica en la reacción entre benzaldehído y acetoacetato de etilo.	99
CONCLUSIONES	114
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

RESUMEN

En este trabajo se reporta la síntesis, caracterización y evaluación de óxido mixto de magnesio y aluminio, óxido de magnesio y óxidos mixtos obtenidos a partir de sílice meso-ordenada por injerto de aluminio, cesio y ácido fosfotúngstico, como catalizadores de reacciones de condensación aldólica entre benzaldehído y acetofenonas sustituidas, así como acetoacetato de etilo. Las sílices meso-ordenadas y el MgO se prepararon bajo condiciones hidrotérmicas usando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C₁₆TMABr) y aerogel de carbono como agentes estructurantes, respectivamente, mientras que el óxido mixto de magnesio y aluminio se obtuvo calcinando una hidrotalcita como precursor. Todos los materiales fueron caracterizados por técnicas difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EED), desorción a temperatura programada (DTP) y adsorción física de nitrógeno. Además, las pruebas catalíticas mostraron que los patrones de actividad y selectividad de los materiales estudiados en reacciones de condensación aldólica usadas como modelo, son influidos esencialmente por sus propiedades ácido-básicas, y que los productos de reacción corresponden a reacciones de condensación de tipo Claisen-Schmidt y Knoevenagel, promovidas esencialmente por mecanismos aniónicos altamente selectivos.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN GENERAL

I. INTRODUCCIÓN GENERAL

Compuestos biosintéticos como los flavonoides tienen aplicaciones a gran escala en farmacología [1] y como fotoprotectores [2]. Desde el punto de vista sintético, el procedimiento más general para la obtención de su estructura básica (chalconas y flavanonas) se basa en reacciones de condensación aldólica del tipo Claisen-Schmidt. Estas reacciones son catalizadas en fase líquida tanto por ácidos (HCl, BF₃, AlCl₃) como por bases (NaOH, NaOEt) en concentraciones elevadas, condiciones que generan graves problemas de corrosión y contaminación, así como en la separación de los productos de interés desde las mezclas de reacción [3].

En comparación con los procesos catalíticos homogéneos, el estudio de procesos catalíticos heterogéneos aplicados a la síntesis orgánica resulta de gran importancia, ya que ofrecen ventajas significativas como la fácil separación de los componentes de la mezcla de reacción, selectividad mejorada hacia productos deseados, así como fácil recuperación y reutilización del componente catalítico. En este sentido, parte de la investigación en catálisis heterogénea se centra en la preparación de óxidos sólidos con propiedades ácidas y/o básicas controladas, que puedan ser aplicados como catalizadores heterogéneos en reacciones de síntesis de la clase ácido-base, las cuales convencionalmente se llevan a cabo en fase líquida empleando ácidos o bases minerales fuertes, ambientalmente no compatibles [4].

Actualmente es factible implementar procedimientos para producir óxidos sólidos con propiedades ácido-base, simples o complejos, soportados o no soportados, con superficie específica muy desarrollada y con la estabilidad mecánica, química y térmica necesaria para operar aún bajo condiciones severas de reacción.

En particular, el desarrollo de catalizadores sólidos para la producción de químicos finos, que sean ambientalmente compatibles y reciclables, es un tema de gran interés por sus implicaciones tecnológicas y económicas. En este contexto, las sílices meso-estructuradas de los tipos MCM-41 o SBA-15, son materiales que por sus características pueden ser utilizados en una variedad de aplicaciones catalíticas [5], 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 estas sílices pueden ser fácilmente modificadas mediante la incorporación de hetero-átomos en su estructura, para generar materiales con sitios activos sobre la superficie de las matrices mesoporosas ordenadas [6].

Realmente tiene mucho sentido pensar en el uso de sílices meso-estructuradas como soportes o como fases activas, tan sólo tomando como base su gran área superficial, sus estrechas distribuciones de tamaño de poro y la flexibilidad en su composición. Dada su estructura con arreglos hexagonales de mesoporos uniformes, estos materiales pueden ser valiosos en sistemas donde es necesario el reconocimiento molecular, como en el caso de la catálisis selectiva a la forma de reactivo o de producto.

En general, los hetero-átomos que modifican la reactividad química superficial de sílices puras meso-estructuradas, pueden ser incorporados en su estructura por *síntesis directa* [7] o por *métodos de injerto post-síntesis* [8]. El procedimiento de injerto es posible por la presencia de una alta densidad de grupos silanoles (~ 40-60%) en las paredes amorfas de este tipo de sílices [9], los cuales actúan como puntos de anclaje para el enlazamiento de especies metálicas precursoras vía procesos de condensación intermolecular. De este modo, sílices como MCM-41 o SBA-15 pueden ser dotadas de sitios ácidos tipo Brønsted y Lewis, mediante sustitución isomorfa de silicio tetravalente con cationes trivalentes de aluminio (u otros elementos) [10], mientras que el intercambio iónico de los sitios ácidos con cationes metálicos alcalino/alcalinotérreos puede dotar de propiedades básicas a estos mismos materiales [11].

Alternativamente, las arcillas iónicas llamadas hidrotalcitas también resultan de gran interés [12], ya que pueden ser utilizadas como precursores de óxidos metálicos mixtos con importantes propiedades ácido-base y estructura mesoporosa, cuando son calcinadas a alta temperatura. Así también, en años recientes se ha extendido el uso de plantillas de moldeo para obtener incluso MgO mesoporoso [13]. Como en el caso de las sílices meso-estructuradas o de los óxidos mixtos mesoporosos obtenidos a partir de hidrotalcitas, el MgO mesoporoso puede encontrar útiles aplicaciones en catálisis heterogénea, tanto en procesos de síntesis orgánica como en la remediación de aguas contaminadas con desechos tóxicos, debido a sus peculiares propiedades básicas y de adsorción.

1.1. Planteamiento del problema a resolver.

Luego entonces, tomando en cuenta la importancia de los catalizadores ácido-base en procesos de síntesis orgánica y la de reemplazar catalizadores homogéneos convencionales no ecológicos en reacciones de interés para la química fina, la propuesta del presente proyecto de trabajo es la de valorar una

serie de materiales óxido con diferentes propiedades ácido-base, como catalizadores de reacciones de condensación aldólica con los objetivos que se apuntan a continuación.

1.2. Objetivos.

1.2.1. Objetivo general.

Sintetizar y caracterizar óxidos sólidos con propiedades ácido-básicas controladas, y valorar su aplicación como catalizadores en reacciones de síntesis de cetonas aromáticas α , β -insaturadas de interés farmacéutico, así como estudiar la influencia de sus propiedades de textura en la actividad y selectividad de las reacciones de condensación aldólica

1.2.2. Objetivos específicos.

- a) Sintetizar sílice meso-estructurada tipo MCM-41 e injertarla con aluminio por vía húmeda, para conferirle propiedades ácidas.
- b) Sintetizar sílice meso-estructurada tipo SBA-15 e injertarla con cesio por vía húmeda, para conferirle propiedades básicas.
- c) Sintetizar sílice meso-estructurada tipo SBA-15 e impregnarla con ácido fosfotúngstico por vía húmeda, para conferirle propiedades ácidas fuertes.
- d) Sintetizar óxido mixto de magnesio y aluminio a partir de una hidrotalcita de magnesio y aluminio.
- e) Sintetizar óxido de magnesio mesoporoso, mediante técnica asistida por plantilla dura.
- f) Caracterizar todos los materiales sintetizados por técnicas DRX, MEB, MET, TPD y adsorción de N_2 .
- g) Evaluar las propiedades de acidez y basicidad de los materiales sintetizados, utilizando la conversión de 2-propanol como reacción de prueba.
- h) Caracterizar las propiedades de actividad y selectividad catalítica de los materiales sintetizados, usando como reacción de prueba la condensación aldólica entre benzaldehído y acetofenonas sustituidas.

1.2.3. Hipótesis de trabajo

Las matrices mesoporosas de óxidos sólidos, simples o compuestos, ordenadas o no, pueden ser utilizadas como plataformas materiales para fabricar sistemas catalíticos para propósitos específicos, sin limitaciones a la difusión de flujos másicos de reactivos y productos, y con capacidad para hacer reconocimiento molecular por selectividad a la forma de reactivos o productos, controlando el tamaño de poro.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

II. MARCO TEÓRICO

2.1. Chalconas.

Las chalconas pertenecen a la familia de los flavonoides, son compuestos biosintéticos que juegan un papel importante en la preservación de la salud de las plantas contra infecciones y parásitos. Un gran número de chalconas tienen interesantes propiedades diuréticas, antiinflamatorias, antibióticas, bactericidas, antiespasmódicas, y bacteriostáticas. Además, los altos coeficientes de extinción molar de UV-visible de algunas chalconas las hacen útiles como protectores solares en plásticos, cremas para la piel y aditivos para alimentos. Además, las chalconas son una clase de agentes anticancerígenos que han mostrado una prometedora eficiencia terapéutica en el combate contra el cáncer.

Una manera de reproducir sintéticamente estos compuestos es por medio de la reacción de condensación Claisen-Schmidt entre benzaldehídos y acetofenonas sustituidos para obtener cetonas α , β insaturadas. La síntesis de chalconas es ejemplo de una reacción de condensación relativamente simple catalizada homogéneamente por ácidos y bases, tales como H_2SO_4 , HCl , AlCl_3 , BF_3 , POCl_3 , bórax, cloruro de titanio (IV), NaOH , KOH , etc. Esta reacción también ofrece la oportunidad de demostrar el potencial de reemplazar un proceso de síntesis catalizado homogéneamente por uno catalizado heterogéneamente.

Aunque la heterogenización de un catalizador homogéneo representa un problema complejo de transferencia conceptual de química molecular a química superficial, para desarrollar un catalizador heterogéneo que retenga la actividad y selectividad del homogéneo [14], se ha encontrado que para muchas reacciones bimoleculares los catalizadores heterogéneos pueden ser más selectivos que los catalizadores homogéneos. De esta manera se han reportado síntesis de chalconas en donde se emplearon catalizadores sólidos tales como carbonato de potasio, hidróxido de bario, alúmina, y más recientemente óxido de magnesio [15] y fosfatos naturales modificados con nitrato de sodio [16] y nitrato de litio [17] o con fluoruro de potasio [18].

Común a estas reacciones es el uso de solventes. Se sabe que los solventes juegan un papel importante en la síntesis de químicos finos y farmacéuticos. Aunque son utilizados para facilitar las reacciones en fase líquida mejorando la transferencia de masa y energía en el sistema, así como para limitar la formación de coque en la superficie del catalizador, la meta de muchos sistemas

catalíticos heterogéneos es la de eliminar su uso [19]. De hecho, algunas reacciones de condensación aldólica proceden más eficiente y selectivamente en ausencia de solventes que en solución [20]. De esta manera, se ha llevado a cabo la síntesis de chalconas en ausencia de solventes utilizando catalizadores sólidos tales como zeolitas y sepiolitas modificadas, así como también óxidos mixtos de aluminio y magnesio derivados de hidrotalcitas [21] y más recientemente hidrotalcitas rehidratadas [22].

2.2. Reacción de condensación Claisen-Schmidt.

La condensación aldólica entre dos compuestos carbonílicos diferentes (reacción de Claisen-Schmidt o condensación aldólica cruzada), puede generar una mezcla de cuatro productos distintos. Sin embargo, a menos que uno de los compuestos carbonílicos no tenga hidrógeno en posición α , puede obtenerse un solo producto y con buen rendimiento. En solución alcalina, el componente con hidrógeno activo generalmente se añade con lentitud al compuesto sin hidrógeno en posición α . En estas condiciones el componente carbonílico sin hidrógeno en posición α siempre está en exceso y solo hay una concentración muy baja del compuesto carbonílico ionizable, por lo que el carbanión que genera reacciona casi exclusivamente con la otra sustancia carbonílica y la autocondensación del componente con hidrógeno activo es mínima.

Como el benzaldehído no tiene hidrógeno activo, son imposibles las reacciones de autocondensación (condensación aldólica). Esta característica se aprovecha en reacciones aldólicas mixtas y afines, en las cuales el benzaldehído es el componente carbonílico en la preparación de compuestos α , β -insaturados; en estos compuestos los dobles enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno se encuentran separados entre sí por un enlace simple carbono-carbono, es decir, dichas uniones se encuentran conjugadas.

La ecuación de la reacción entre benzaldehído y acetofenona para la obtención de benzalacetofenona (una chalcona) se muestra en la Figura 2.1.

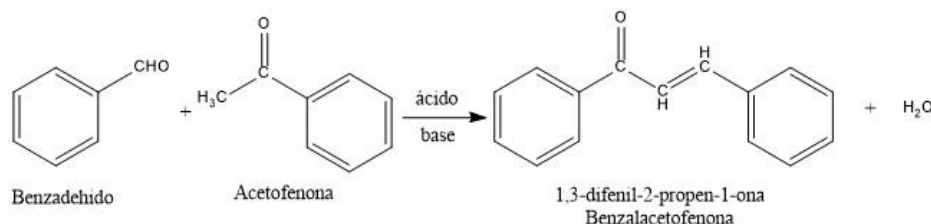


Figura 2.1. Reacción para la formación de benzalacetofenona (quercetina).

El grupo carbonilo proporciona un sitio donde puede realizarse una adición nucleofílica. La ionización de un hidrógeno α genera un carbanión que es un híbrido de resonancia. Resonancia que solo es posible por la participación del grupo carbonílico. Tal resonancia es imposible para carbaniones que resultan de la ionización de hidrógenos β , γ , etc., de compuestos carbonílicos saturados.

El grupo carbonilo afecta la acidez de los hidrógenos α permitiendo el acomodo de la carga negativa del anión. Los átomos de hidrógeno α de un aldehído o de una cetona son débilmente ácidos en comparación con los hidrógenos en cualquier otra parte de la molécula y suficientemente ácidos como para generar concentraciones significativas, aunque muy bajas, de carbaniones.

La denominación de carbanión obedece a que es la base conjugada de un carboácido, esto es, un ácido que pierde su protón desde un carbono. La estabilidad que da su importancia a estos iones se debe, sin embargo, al hecho de que la mayor parte de la carga no se sitúa en el carbono sino en el oxígeno. Un carbanión como éste, estabilizado por un grupo carbonilo adyacente, se denomina a menudo anión enolato, debido a que formalmente el anión es la base conjugada no sólo de la forma cetónica del compuesto carbonílico, sino también de la enólica [23].

En presencia de un ácido, un protón se une al oxígeno carbonílico. Esta protonación previa baja la energía de activación (E_{act}) para el ataque nucleofílico, pues permite que el oxígeno adquiera electrones π sin tener que aceptar una carga negativa; por esta razón, la adición nucleofílica a aldehídos y cetonas puede ser catalizada por ácidos de Brønsted (a veces, por ácidos de Lewis).

2.3. Reacción o condensación de Knoevenagel.

Esta antigua reacción (siglo XIX) sigue utilizándose hoy en día de manera habitual, ya que no requiere de condiciones especiales y emplea como reactivos malonato de dietilo (o metilo) o el acetoacetato de etilo. Este par de compuestos forman fácilmente su enolato (por protón α "muy" ácido), con la ventaja de que no autocondensan dado que sus carbonilos son malos electrófilos, especialmente en el caso del malonato de dietilo (el más comercial de los dos reactivos):

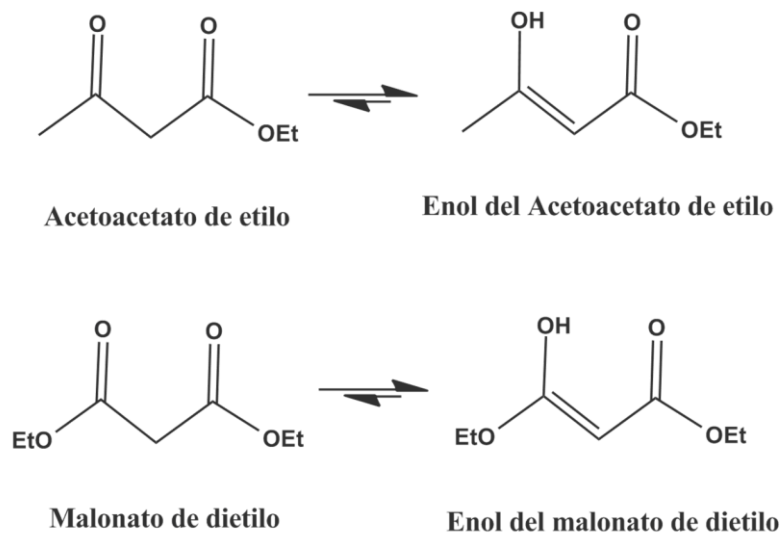


Figura 2.2. Formas enolato de acetoacetato de etilo y de malonato de etilo.

Para llevar a cabo la reacción aldólica cruzada en fase homogénea, simplemente se mezclan el malonato de dietilo (o acetoacetato de etilo), el compuesto carbonílico (un aldehído o cetona) y una base o ácido débil:

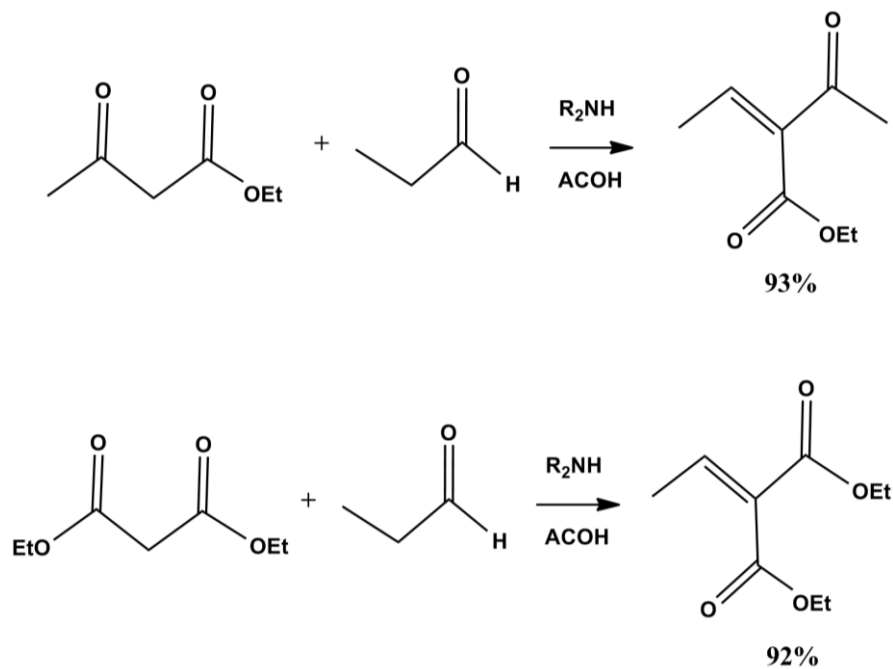


Figura 2.3. Reacción aldólica cruzada entre acetoacetato de etilo (o malonato de dietilo) con un grupo carbonilo.

En este caso la amina es lo suficientemente básica ($pK_a = 10$) como para abstraer el protón α del malonato de dietilo ($pK_a = 13$) o del acetoacetato de etilo ($pK_a = 11$), pero sin enolizar al aldehído. El ácido carboxílico usado como solvente tiene un doble papel, ya que actúa como buffer neutralizando el producto formado y también ayuda a evitar la enolización del aldehído. Cuando se emplea el malonato de dietilo o el acetoacetato de etilo el producto de reacción siempre contiene una función éster, la cual puede ser eliminada fácilmente primero saponificándola (con KOH, LiOH) y luego hidrolizándola en medio ácido para generar un β -ceto-ácido que se descarboxila espontáneamente:

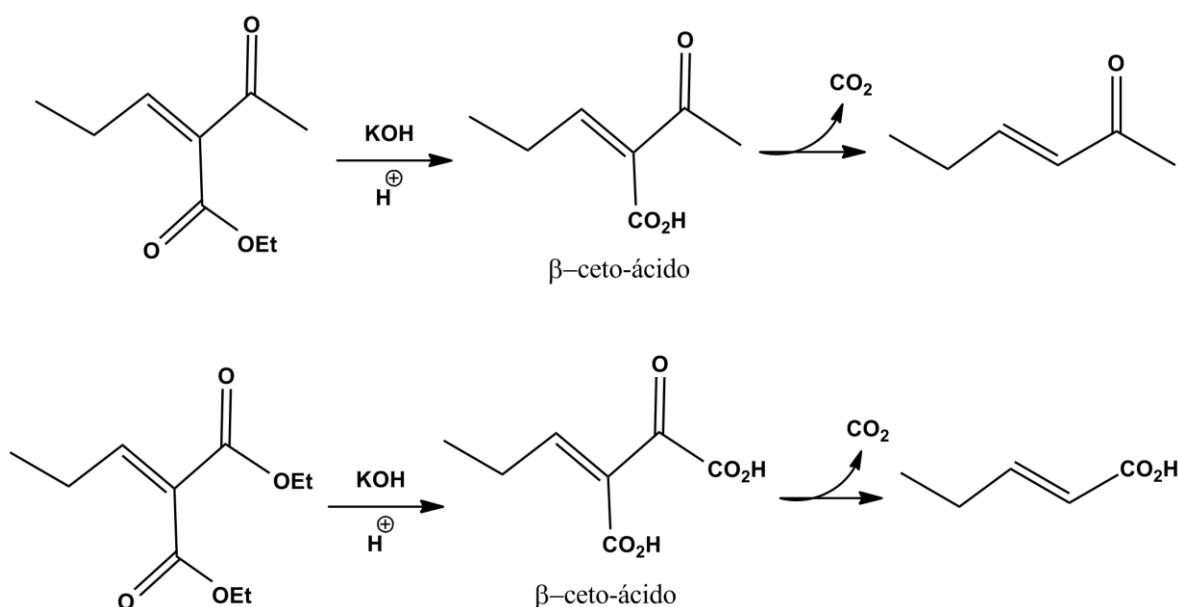


Figura 2.4. Saponificación-hidrólisis de productos de condensación aldol cruzada por catálisis homogénea.

En muchos casos, se prefiere usar como reactivo el ácido malónico (1,3-diácido) en lugar del malonato, ya que es posible que el sustrato no soporte las reacciones de saponificación e hidrólisis. Se emplean bases un poco más fuertes como la piridina ($pK_a = 5.5$) o piperidina ($pK_a = 11$) y el producto que se obtiene es el ácido α, β -insaturado:

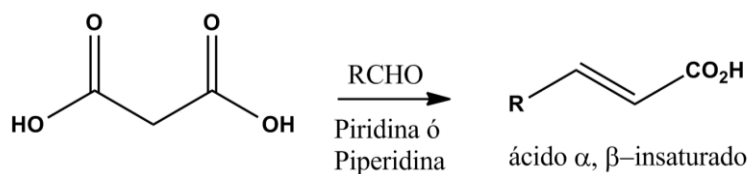


Figura 2.5. Obtención de un ácido α , β -insaturado a partir de ácido malónico.

El mecanismo de esta reacción en fase homogénea se representa en la Figura 2.6:

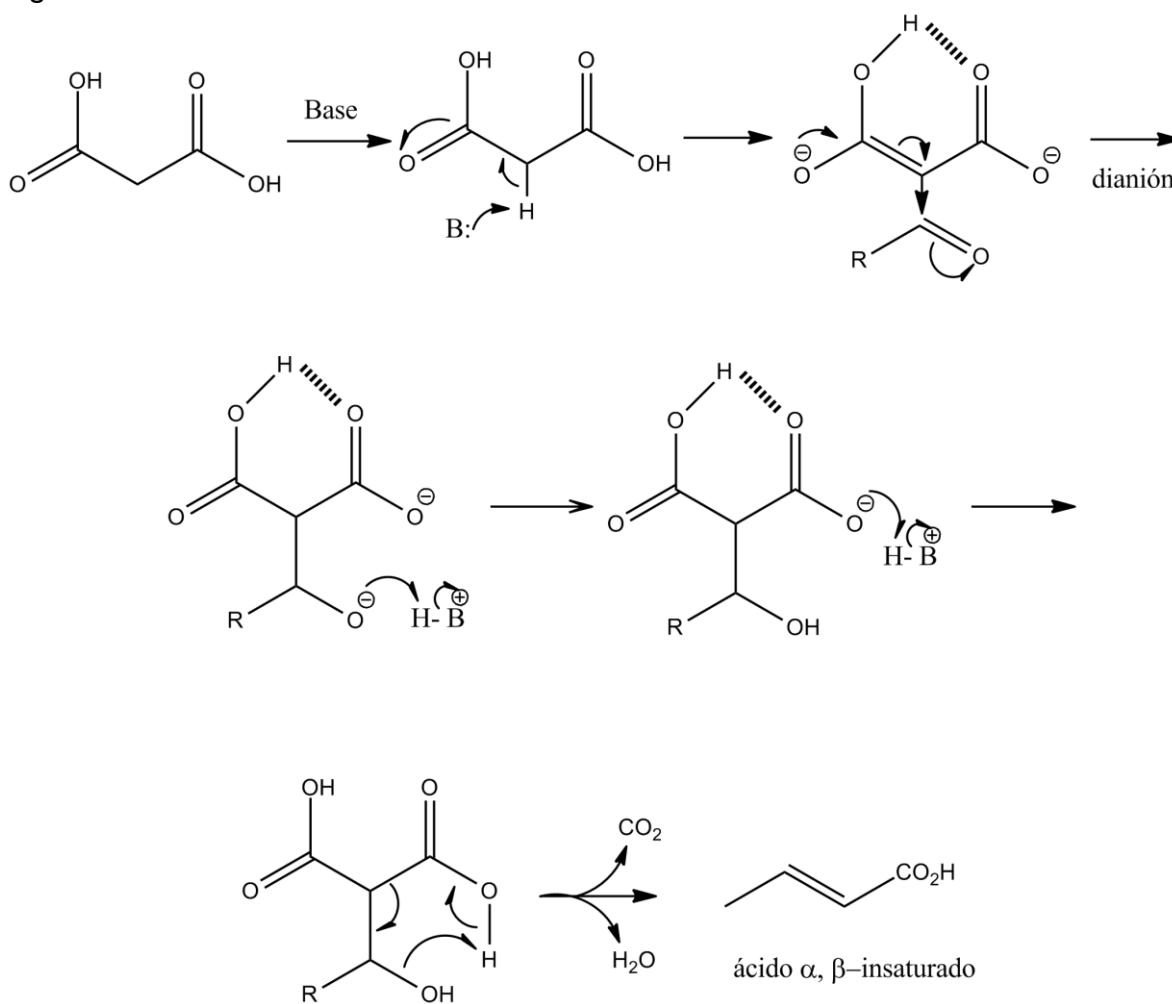


Figura 2.6. Mecanismo de la obtención de un ácido α , β -insaturado a partir de ácido malónico.

Nótese que si se emplea el acetoacetato de etilo el producto de reacción es una cetona α , β -insaturada, en cambio si se parte del malonato de dietilo (o el ácido malónico) el producto de reacción es un ácido α , β -insaturado. Esta clase de reacciones son típicamente realizadas en fase líquida y catalizadas por bases débiles como las aminas, cuyo papel no es tanto el de desprotonar el metileno activo (ácido) para generar el enolato, sino el de adicionarse al carbonilo del aldehído (o cetona) para formar una imina que es un buen electrófilo.

2.4. Conversión de 2-propanol.

La conversión de 2-propanol es una reacción ampliamente utilizada para estudiar las propiedades ácido/base de materiales, debido a la simplicidad del mecanismo de reacción y facilidad para realizarla, pero que nos brinda una gran información sobre el material.

Algunos autores han logrado establecer correlaciones importantes entre los comportamientos observados de la actividad y selectividad de óxidos metálicos y algunas de sus propiedades fisicoquímicas [24]. Al hacer estas correlaciones se ha puesto un particular énfasis en las propiedades ácido-básicas de los óxidos, como el factor clave en la actividad, selectividad y mecanismo de las reacciones. Así los procesos de deshidratación y deshidrogenación requieren de ciertos arreglos de sitios superficiales, característicos en términos de naturaleza, estructura y fuerza.

El mecanismo de eliminación E_1 es una ruta de dos etapas donde el paso determinante de la velocidad es la ionización del sustrato a ión carbonilo (por expulsión de un grupo saliente como OH^-) que rápidamente pierde un protón β , este mecanismo normalmente opera sin el concurso de una base. En el mecanismo de eliminación E_2 el grupo OH^- y el protón salen simultáneamente, tal que el proceso toma lugar en una sola etapa en la que el protón es atraído por una base. En una tercera posibilidad el protón sale primero y es seguido por el grupo OH^- . Este proceso de dos etapas denominado mecanismo de eliminación E_{1cB} , donde el intermediario es una especie cargada negativamente. En muchas eliminaciones E_{1cB} que involucran la formación de enlaces $\text{C}=\text{O}$, la etapa inicial (pérdida de un protón) puede tomar lugar desde el átomo de oxígeno.

En general, se acepta que los ácidos sólidos fuertes deshidratan el 2-propanol a propeno, a través de un mecanismo E_1 en el que sólo toman parte los sitios ácidos como se ve en la Figura 2.7. 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} como se puede observar en la Figura 2.8a. Por otra parte, se sabe que la reacción de deshidrogenación procede en forma relevante sólo sobre catalizadores fuertemente básicos a través del mecanismo E_{1cB} representado en la figura 2.8b. Así también, se sabe que sobre óxidos anfóteros la reacción produce éter y propeno, mediante un mecanismo concertado E_2 que ocurre sobre pares ácido-base [25].

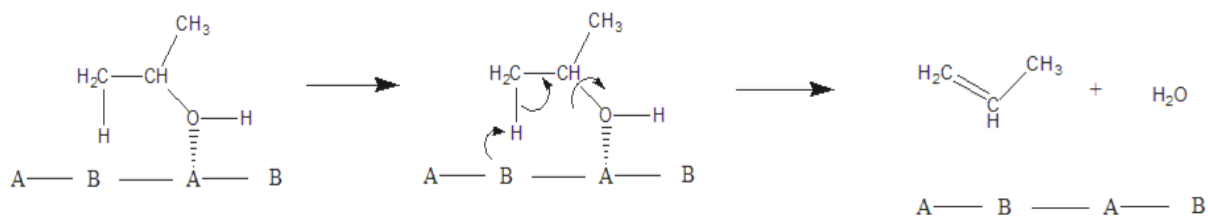
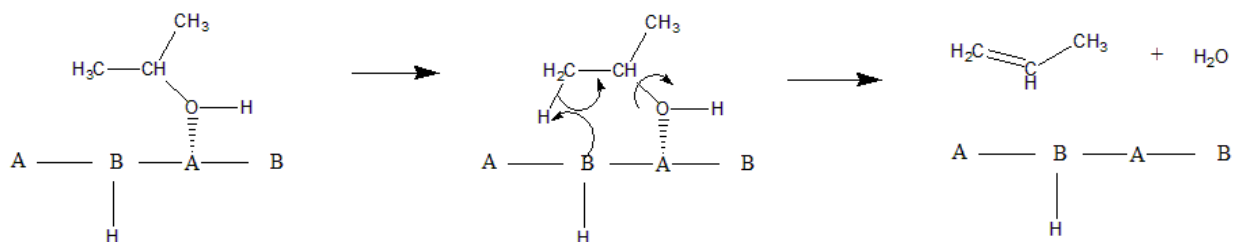


Figura 2.7. Deshidratación de 2-propanol por mecanismo E_1 sobre óxidos ácidos fuertes, (A-sitios ácidos y B sitios básicos).

a) Deshidratación de 2-propanol sobre sitio ácido



b) Deshidrogenación de 2-propanol sobre sitios básicos fuertes.

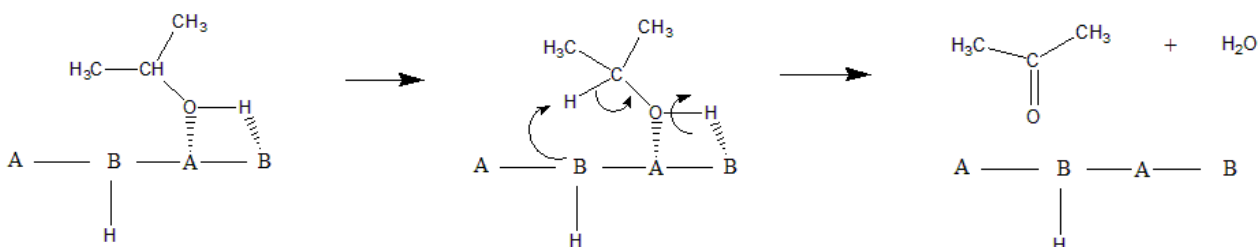


Figura 2.8. Mecanismo E_{1cB} de la deshidratación-deshidrogenación de 2-propanol sobre óxidos fuertemente básicos. En ambos casos pueden involucrar sitios ácidos (A-sitios ácidos y B-sitios básicos).

2.5. Sílice meso-estructurada MCM-41.

La MCM-41 (Mobil Crystalline Material, Figura 2.9), miembro de la familia M41S de Mobil Oil Corporation, posee una estructura periódica de poros unidimensionales arreglados hexagonalmente, cuyo tamaño depende de la longitud de la cadena del surfactante usado como agente estructurante. Generalmente tienen tamaños entre 2 y 4 nm, y hasta 10 nm cuando se utiliza un agente auxiliar estructurante. La MCM-41 presenta gran superficie específica ($\sim 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), es térmicamente estable en atmósfera seca a temperaturas cercanas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y tiene capacidades de adsorción de hidrocarburos mayores a 0.7 mLg^{-1} .

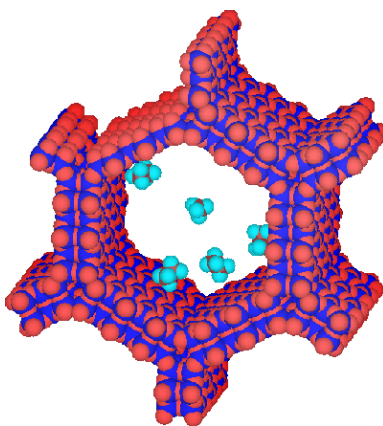


Figura 2.9. Estructura hexagonal típica de un poro en sílice MCM-41.

Dependiendo del surfactante utilizado y de la relación molar sílice/surfactante principalmente, se pueden sintetizar mesoestructuras hexagonales, cúbicas y laminares. De hecho, dichas mesoestructuras pueden ser sintetizadas con una relación molar surfactante/agua constante, variando la relación sílice/surfactante.

La similitud entre las mesofases observadas en los materiales M41S y las fases observadas en las soluciones surfactante/agua, sugiere que las fuerzas conductoras responsables de la formación de las mesofases son las mismas en ambos casos. De este modo, tanto el conocimiento de la química del surfactante como el de silicatos en solución, son un prerequisite para comprender los posibles mecanismos de formación de los materiales MCM-41.

2.5.1. Mecanismo de formación de la plantilla cristal-líquido.

Como se mencionó, hay una gran similitud entre los materiales M41S y las fases cristal líquido liotrópicas. El hecho de que la variación de la relación molar entre el surfactante y las especies silicato genere diferentes fases, así como que el tamaño de poro de los materiales MCM-41 sea ajustable ya sea variando la longitud de la cadena del surfactante o por la adición de un agente auxiliar orgánico, llevaron a la propuesta del mecanismo de formación plantilla cristal-líquido (LCT, por sus siglas en inglés). Una característica clave de este mecanismo es que las mesofases cristal-líquido o micelas, actúan como plantillas en lugar de moléculas o iones individuales como en el caso de las zeolitas (Figura 2.10). Por consiguiente, el producto final es un esqueleto de sílicato que contiene espacios que imitan estas mesofases. En este modelo propuesto por Beck *et al.* [26] se contemplan dos caminos generales para la formación de los silicatos mesoporosos:

- 1) las mesofases cristal-líquido entre el agua y el surfactante pueden formarse antes de la adición de las especies silicato a la solución de síntesis, y
- 2) las especies silicato adicionadas a la mezcla de reacción influyen en el ordenamiento de las micelas isotrópicas en forma de rodillo a la fase cristal-líquido deseada (por ejemplo a la mesofase hexagonal).

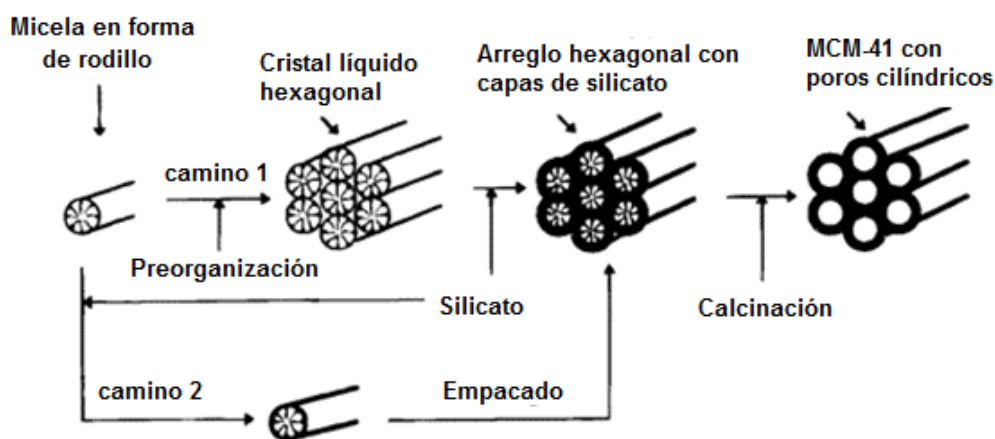


Figura 2.10. Mecanismos de formación de sílices mesoporosas.

Esta suposición es apoyada por el hecho de que se obtienen estructuras zeolíticas microporosas cuando se usan surfactantes con cadenas cortas de carbono, C_6 o C_8 , como agentes directores de estructura. Normalmente, los surfactantes de cadena corta no forman mesofases en soluciones binarias agua-surfactante. Sin embargo, en la presencia de surfactantes con cadenas más largas que forman autoensambles cooperativos, la sílice MCM-41 puede ser sintetizada.

Los surfactantes utilizados con más frecuencia en la preparación de MCM-41 son el bromuro y el cloruro de cetiltrimetilamonio. A concentraciones por encima de la concentración micelar crítica, estos surfactantes forman micelas esféricas. Esto parece indicar que la presencia de micelas en forma de rodillo no es un prerrequisito para la formación de MCM-41 [26].

2.5.2. Rutas alternas de síntesis y otros materiales mesoporosos.

Por una ruta S^+I^- , se utilizan surfactantes catiónicos (S^+) como directores de estructura de especies inorgánicas aniónicas (I^-). Este es el camino para la síntesis de los materiales M41S [27]. Por otra parte, en una ruta S^-I^+ surfactantes aniónicos (S^-) interactúan con especies inorgánicas catiónicas (I^+) [28]. Combinaciones orgánicas e inorgánicas con cargas idénticas también son posibles, pero la formación de la mesoestructura es mediada por contraiones cargados los cuales deben estar presentes en cantidades estequiométricas [29]. Los mecanismos son denominados $S^+X^-I^+$ y $S^-M^+I^-$ en donde $X^- = Cl^-, Br^-$, etc. y $M^+ = Na^+, K^+$, etc.

Además de las síntesis basadas en interacciones iónicas, también se han sugerido rutas neutras de síntesis [30]. Bajo condiciones neutras, las mesoestructuras son formadas utilizando surfactantes neutros (S^0) o no iónicos (N^0). En esta propuesta (S^0/N^0I^0) se considera a los enlaces de hidrógeno como la fuerza directora de la formación de la mesofase.

Dependiendo de las condiciones de síntesis, se pueden sintetizar otras sílices mesoporosas ordenadas siguiendo los caminos de síntesis alternos basados en mecanismos de ensamble cooperativo (Tabla 2.1). Entre las variables de síntesis se incluyen temperatura, tiempo de reacción, pH, tipo de surfactante y su concentración, fuente de silicio, etc.

Tabla 2.1. Rutas alternas para la síntesis de sílices mesoporosas ordenadas.

Camino de síntesis	Material resultante
S ⁺ I ⁻	MCM-41, MCM48, MCM-50 [27], FSM-16 [31]
S ⁻ I ⁺	AMS [28]
S ⁺ X ⁻ I ⁺	SBA-1, SBA-2, SBA-3 (o AMP) [29]
S ⁰ I ⁰	HMS [32]
N ⁰ I ⁰	MSU-n (n=1,2,3) [33], SBA-15 [34]

2.5.3. Modificación de sílices mesoporosas ordenadas.

Para muchos fines prácticos, las sílices mesoporosas ordenadas no tienen suficiente actividad intrínseca que promueva reacciones químicas. Sin embargo, es posible modificar su estructura introduciendo funciones catalíticas adicionales incorporando sitios activos en las superficies externa e interna de estos materiales. Las ventajas de utilizar sólidos mesoporosos ordenados en catálisis son poros relativamente grandes que facilitan la transferencia de masa de reactivos y productos, así como áreas específicas altas que pueden exhibir una elevada concentración de sitios activos por masa de material.

A fin de conferirles una nueva función catalítica, se han implementado muchos procedimientos para modificar materiales del tipo MCM-41, tales como sustitución de elementos químicos por injerto, inmovilización de especies catalíticamente activas, recubrimiento de su superficie con especies orgánicas o inorgánicas, intercambio iónico, sililación, depósito de nanopartículas, encapsulación de enzimas, co-condensación para formar materiales híbridos orgánico-inorgánicos, etc.

La sustitución de átomos de silicio por átomos metálicos en la estructura de MCM-41, puede generar sitios activos que pueden ser utilizados en diferentes tipos de reacciones como en el caso de las zeolitas. No obstante, debe tenerse en mente que la estructura de la sílice mesoporosa ordenada es semejante a la de la sílice amorfa. Por lo tanto, la incorporación de hetero-elementos en la estructura de MCM-41 no conduce a la formación de sitios definidos como en las zeolitas, sino a una variedad de sitios con diferentes ambientes locales. Por tal razón, las propiedades catalíticas de tales materiales son cercanas a aquéllas que presentan

las sílices amorfas sustituidas, más que a las que presentan las zeolitas sustituidas. Dichos sitios activos pueden ser construidos directamente (*in situ*) o por diversos procedimientos post-síntesis, por lo que las propiedades de estos sitios activos pueden ser variadas y controladas, dependiendo del procedimiento de modificación.

En la mayoría de los métodos de modificación se recurre al uso de los grupos silanol presentes en la superficie de MCM-41, como sitios de anclaje de especies metálicas o de agentes silano. Para la sílice hidroxilada convencional, la densidad de grupos silanol es de 4 a 6 Si-OH/nm², independientemente del origen de la sílice; de los datos publicados, se estima que para MCM-41 dicha concentración está entre 2 y 3 grupos/nm² [35]. Debido a la distribución no homogénea de silanoles en la superficie de MCM-41, en estos materiales coexisten partes hidrofóbicas e hidrofílicas, y sus concentraciones relativas cambian con la superficie y el tamaño de poro [36]. El resultado de lo anterior es una distribución no homogénea de los grupos funcionales anclados a la superficie.

2.5.4. Aplicaciones de MCM-41 modificada en reacciones ácido-base para la síntesis de químicos finos.

No obstante la inherente acidez débil de sílices mesoporosas como MCM-41 restringe su aplicación en muchas reacciones petroquímicas, pero tienen potencial para catalizar reacciones en las cuales se requiere de un bajo nivel de acidez [37]. Además, los grandes poros abiertos de estos materiales ofrecen la ventaja de la difusión efectiva de masas significativas de las sustancias que a menudo son utilizadas en reacciones de síntesis de químicos finos.

Uno de los primeros ejemplos es la alquilación de Friedel-Crafts con aluminosilicatos mesoporosos ordenados. El material Al-MCM-41 con un diámetro de poro de 3.0 nm es activo en la alquilación Friedel-Crafts de 2,4-di-tertbutil-fenol con alcohol cinamilo. La subsecuente reacción de cerradura del anillo produce el dihidrobenzopirano [38]. El rendimiento obtenido usando Al-MCM-41 (35%) fue mucho más alto que usando zeolita HY (> 1%) como catalizador, sugiriendo que en la zeolita existen restricciones para la difusión en masa de 2,4-di-tertbutil-fenol. De alguna manera es más efectiva la zeolita UZY (la cual presenta un diámetro de mesoporo de 2-6 nm como resultado de un tratamiento de metaestabilización) que la zeolita HY sin modificar. Sin embargo, su selectividad en la reacción es muy baja (9%) comparada con la de Al-MCM-41, debido a que su concentración de sitios ácidos disminuye debido al proceso de dealuminación. Además, Al-MCM-41 produce un mayor rendimiento de dihidrobenzopirano que catalizadores

convencionales como H₂SO₄ (12%) y sílice-alúmina amorfa. Estos resultados son claramente ilustrativos de las capacidades de los materiales mesoporosos como catalizadores, en la síntesis de químicos finos con sustratos en masa.

La acetalización es una reacción importante para la protección de grupos funcionales carbonilos. Esta reacción no requiere de sitios ácidos fuertes y, por lo tanto, las sílices mesoporosas que presentan fuerza ácida débil e intermedia son adecuadas en esta reacción [39]. Por ejemplo, las acetalizaciones de heptanal, 2-fenilpropanal o difenil acetaldehído con trimetil ortoformato fueron llevadas a cabo sobre MCM-41 y Al-MCM-41, por un lado, y sobre diferentes catalizadores zeolíticos por el otro [40]. Las zeolitas Beta y Y resultaron más activas que los materiales mesoporosos, pero se desactivaron más rápido. No hubo diferencia de actividad entre MCM-41 y Al-MCM-41, indicando que los grupos hidroxilo puenteados (SiOHAl) son de menor importancia en esta reacción y que probablemente los grupos silanol son suficientes para catalizarla. Además, se encontró que cuando el tamaño del reactivo se incrementa, los tamices moleculares mesoporosos mostraron ventaja clara sobre las zeolitas.

La acetalización es uno de los pasos de reacción para producir jasminaldehído. Al-MCM-41 con mesoporos uniformes (~ 3.5 nm de diámetro) resulta adecuado para llevar a cabo las tres reacciones consecutivas en “una puesta” para producir α -n-amilcinamaldehído (jasminaldehído) con buenos rendimientos [40]. La reacción comprende (1) la acetalización de heptanal con metano, (2) la hidrólisis lenta del dimetilacetal, y (3) la condensación aldólica de los dos aldehídos. A partir de la comparación entre varios catalizadores, incluyendo la zeolita de poro grande (Beta) y las sílices mesoporosas con diferentes relaciones Si/Al, se concluyó que el catalizador debe de tener una ligera acidez para evitar la excesiva auto-condensación del aldehído.

Para reacciones como esta también se requiere de poros con diámetro uniforme, para permitir la rápida difusión de los productos y evitar reacciones laterales. Según el reporte de Iwamoto *et al.* [41] sobre el efecto del tamaño de poro en la acetalización de ciclohexanona sobre MCM-41, la actividad más alta se obtuvo sobre MCM-41 con un diámetro de poro de 1.9 nm, mientras que la constante de velocidad de reacción disminuyó al usar poros más grandes o más pequeños. La alta actividad del catalizador con tamaño de poro de 1.9 nm se atribuyó al hecho de que los grupos silanoles en la superficie están todos orientados al centro de los poros y, por lo tanto, parece que estos trabajaban como un ensamble que genera sitios muy activos para la catálisis ácida. La

disminución de la actividad en poros más pequeños fue atribuida a limitaciones de difusión, mientras que para poros más grandes la acción cooperativa de los grupos silanol parece no operar.

La sílice Al-MCM-41 (Si/Al = 13) intercambiada con ion cesio puede catalizar reacciones de trans-esterificación como la glicerólisis de trioleína con glicerol, aunque MgO y la hidrotalcita con una más alta basicidad que Cs/Al-MCM-41, son más activos [42]. La esterificación selectiva de glicerol para obtener di o triglicerol – estos oligomeros del glicerol y sus ésteres son materia prima muy importante en la elaboración de surfactantes, lubricantes, cosméticos, aditivos para alimentos, etc.- puede ser llevada a cabo sobre MCM-41 impregnada con Cs [43]. Sobre sílices mesoporosas injertadas con La o Mg, la deshidratación de glicerol a acroleína es muy significativa; MCM-41 injertada con Ce presenta actividad en la deshidratación de ciclohexanol a ciclohexano en fase vapor [44].

Un ejemplo más de funcionalización de sílices mesoporosas es el reportado por Jacobs y colaboradores, quienes introdujeron guanidina en MCM-41 mediante técnica de injerto [45]. Este estudio mostró la utilidad de los materiales híbridos como catalizadores de la condensación tipo Knoevenagel entre etilcianoacetato (o malononitrilo) y diferentes aldehídos bajo condiciones suaves (28-78 °C); los rendimientos variaron entre 9 y 98%, dependiendo de los reactivos. Así también, se ha reportado la preparación de un catalizador orgánico-inorgánico con sitios básicos Brønsted, anclando una sal cuaternaria de amonio a la superficie de MCM-41 [46]. Los grupos funcionales tetra-alquilamonio fueron injertados a la superficie de MCM-41, reaccionando cloruro de trimetoxisilil-propil-N,N,N-trimetilamonio con grupos hidroxilo localizados sobre ella. El intercambio de los aniones cloro por los aniones hidróxido, se llevó a cabo poniendo en contacto el material MCM-41 funcionalizado con una solución de hidróxido de tetrametilamonio en metanol.

La estructura de MCM-41 permaneció intacta después del intercambio iónico y el análisis elemental por RMN de ²⁹Si indicó que no ocurrió percolación de los grupos orgánicos. Este material híbrido MCM-41-OH presentó actividad en la condensación tipo Knoevenagel entre benzaldehído y etil-cianoacetato produciendo conversiones entre 77 y 83%, después de 2 h de reacción a 60 °C y utilizando triclorometano como solvente. Para esta misma reacción, Rodríguez y colaboradores [46] mostraron que se obtienen buenos rendimientos con solventes altamente polares (etanol > CH₃CN > HCCl₃); sin embargo, las conversiones mejoraron (90-95%) a los 30 min de reacción en condiciones libres de solventes.

Los catalizadores antes descritos también se han utilizado para llevar a cabo adiciones de Michael de varias cetonas con etil-cianoacetato, mostrando alta selectividad hacia el producto de adición de Michael y conversiones del 35 al 72% en pocas horas a temperaturas de 20-80 °C, condiciones de reacción más suaves que las requeridas por otro catalizador básico como el Cs-MCM-41 [47]. El sólido híbrido MCM-41-OH también es capaz de catalizar la condensación aldólica y la subsecuente adición de Michael intramolecular de benzaldehído y 2-hidroxiacetofenona, para obtener una flavanona a 130 °C en ausencia de solvente; después de 8 h de reacción, la conversión y selectividad reportadas fueron de 65% y 78%, respectivamente [46].

Finalmente, cabe considerar la inmovilización de 1, 8-bis (dimetilamino) naftaleno (DMAN) sobre sílices mesoporosas [48]. Este material, llamado “esponja de protones”, es altamente básico y por lo tanto ampliamente usado como catalizador para reacciones de abstracción de protones, como la condensación Knoevenagel entre benzaldehído y etil-cianoacetato, así como en la condensación Claisen-Schmidt entre benzaldehído y 2'-hidroxiacetofenona. Esta última reacción toma lugar sobre dicho material, a pesar de que la pK_a de la 2'-hidroxiacetofenona (15.8) es más alto que el del DMAN (12.1). La interacción del grupo carbonilo y los silanoles superficiales residuales de MCM-41, permite al material abstraer protones con más alto pK_a que el del DMAN.

CAPITULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1. Síntesis de materiales óxido.

3.1.1 Síntesis de sílice meso-ordenada pura e injertada con aluminio.

Los reactivos utilizados para la síntesis de una sílice mesoporosa tipo MCM-41 fueron: sílice fumada (99.8%, Aldrich) como fuente de silicio, hidróxido de sodio (97%, Aldrich), bromuro de hexadeciltrimetilamonio ($C_{16}TMABr$, puro, Aldrich) como surfactante, ácido fluorhídrico (grado reactivo, Técnica Química) y agua desionizada.

Para la preparación de una sílice mesoporosa pura con características de buen ordenamiento y estabilidad mecánica, térmica e hidrotérmica, se consideraron procedimientos reportados por diferentes autores [49, 50] y se definió una estrategia de síntesis que se describe en el diagrama de flujo de la Figura 3.1.

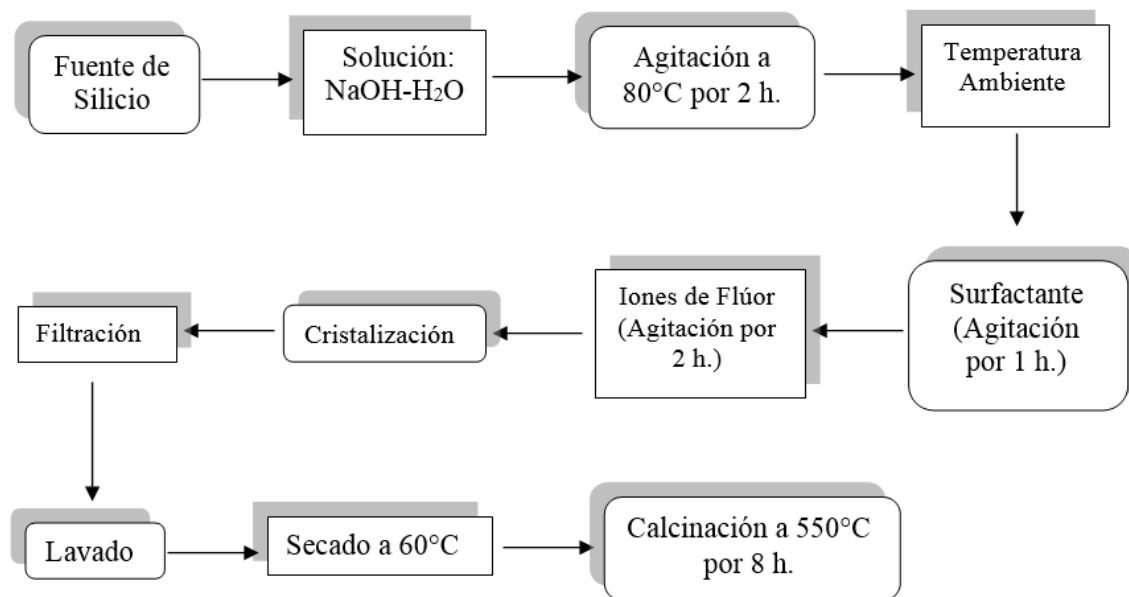
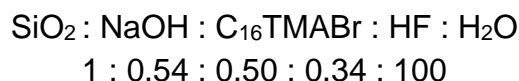


Figura 3.1. Procedimiento general para la síntesis de sílice pura meso-ordenada.

Siguiendo la ruta de síntesis mostrada en la figura anterior, se sintetizó un lote de sílice pura con la siguiente composición molar:



Para esto en un matraz volumétrico de tres bocas, se disolvieron 1.85 g de NaOH en 150 mL de agua desionizada previamente calentada a 80°C, posteriormente se agregaron a esta solución 5 g de sílice fumada, manteniéndose en agitación y temperatura (80°C) constante durante 2 horas; después de esta etapa la solución se dejó enfriar hasta alcanza la temperatura del ambiente, acto seguido se agregaron lentamente 15.19 g de C₁₆TMABr manteniendo la agitación por 1 hora, finalmente transcurrida la hora se agregaron 1.05 mL de HF a la mezcla reactiva conservando la agitación durante 2 horas, para seguir con el proceso de cristalización.

El proceso de cristalización de la fase inorgánica de silicatos sobre la plantilla formada por el surfactante, se llevó a cabo calentando la mezcla de reactivos a 70 °C en recipiente cerrado y bajo presión autogenerada durante 72 horas. Posteriormente, el sólido resultante fue filtrado y lavado con agua desionizada hasta neutralizar su pH, posteriormente secado y finalmente calcinado a 550 °C en flujo de aire seco durante 6 horas. El sólido final de color blanco y de baja densidad, fue molido hasta obtener un polvo muy fino sin malla definida, el cual fue etiquetado como sílice SM1.

A partir del material SM1 sintetizado, se preparó una sílice mesoporosa injertada con una carga de aluminio determinada por la relación Si/Al = 10; el procedimiento post-síntesis de injerto se realizó mediante técnica de impregnación en medio acuoso. Para tal fin, una masa conocida de la sílice pura SM1 fue impregnada con un volumen adecuado de solución 0.12 M en clorhidrato de aluminio (Aldrich), agitando la mezcla por dos horas a la temperatura de 80 °C. El sólido impregnado fue recuperado por filtración y lavado intensamente con agua desionizada hasta eliminar por completo iones cloruro. Finalmente fue secado a temperatura ambiente y recalcinado en flujo de aire seco a 550 °C por 6 horas; el material obtenido fue etiquetado como ASM1.

3.1.2 Síntesis de sílice pura e injertada con cesio y con ácido fosfotúngstico.

De igual manera que para la síntesis de la sílice pura SM1, para la síntesis de una sílice mesoporosa pura tipo Santa Bárbara con características de alto

grado de ordenamiento y estabilidad mecánica, térmica e hidrotérmica, después de la consulta bibliográfica se tomaron como base los procedimientos reportados por Zhao [35] y colaboradores, así como por Luan y colaboradores [51], para definir la estrategia de síntesis que se describe en el diagrama de flujo representado en la Figura 3.2.

Los reactivos utilizados para la preparación de SBA-15 fueron: Pluronic-123 (polietilenoglicol-polipropilenoglicol-polietilenoglicol, W5800, Aldrich) como agente estructurante, TEOS (Tetraetilortosilicato, 98 wt %, Aldrich) como fuente de silicio, ácido clorhídrico (HCl, grado reactivo) y agua desionizada.

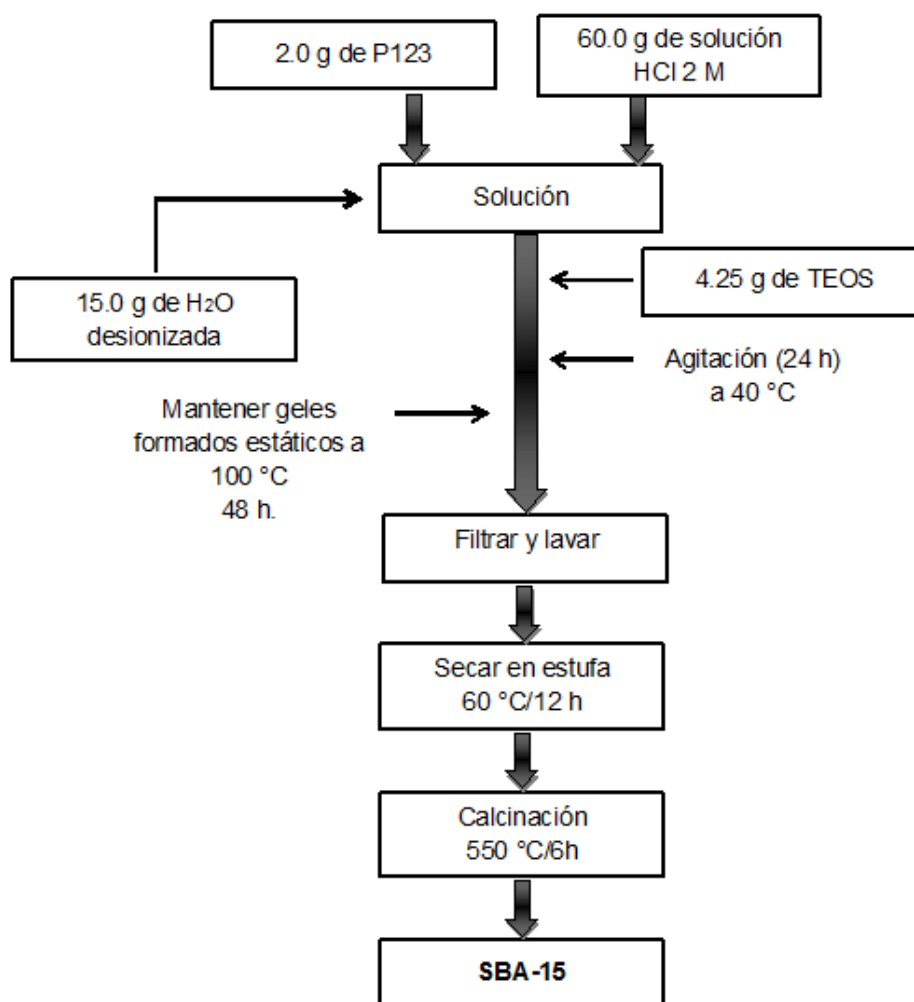


Figura 3.2. Procedimiento general para la síntesis de sílice pura tipo SBA-15.

Una vez obtenido el lote de esta sílice pura mesoporosa tipo Santa Bárbara, al cual se etiquetó como SM2, se prepararon dos materiales derivados injertando cesio (Cs) en un caso y anclando ácido 12-fosfotúngstico (HPW) en el otro. Para esto, masas conocidas de SM2 se impregnaron con soluciones acuosas de CsCl y de ácido 12-fosfotúngstico (HPW), respectivamente, mediante una variante de la técnica de mojado incipiente. En el primer caso se preparó una solución acuosa 0.12 M en CsCl, para depositar una carga de cesio de 3%, mientras que para el segundo se preparó una solución acuosa 0.12 M en ácido 12-fosfotúngstico (HPW) para depositar una carga neta de 10% del mismo; la impregnación se realizó bajo agitación por 2 h a temperatura de 80 °C. Los materiales impregnados se lavaron intensamente con agua desionizada usando filtro de vidrio Büchner, a fin de eliminar el exceso de cloruros en un caso y para neutralizar el pH en el otro. Por último las sílices impregnadas con Cs y HPW se calcinaron a 550 °C y 300 °C, respectivamente, durante 6 horas en flujo de aire. Los materiales obtenidos de este modo recibieron el nombre código CSM2 y HSM2, respectivamente.

3.1.3. Síntesis de un óxido mixto de Magnesio y Aluminio a partir de una hidrotalcita.

Para la obtención de óxido mixto de magnesio y aluminio, primero se preparó una hidrotalcita con una relación Mg/Al = 1, mediante el método de coprecipitación para formar los geles precursores. Para ello se prepararon las siguientes soluciones:

A: 17.19 g (67mmol) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ + 25.16 g (67mmol) $\text{Al}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$ + 50 mL H_2O .

B: 4.63 g (43 mmol) Na_2CO_3 + 17.01g (425 mmol) NaOH + 150 mL H_2O .

Las soluciones A y B se mezclaron gota a gota en un matraz conteniendo 150 mL de agua precalentada a 70 °C, mediante embudos de adición y con una velocidad de goteo (previamente ensayada) de 1 a 2 gotas por minuto. El proceso de mezclado se realizó a temperatura constante de 70 °C y con agitación moderada, manteniendo el pH de la mezcla a un valor entre 8.5 y 9.5, mediante el ajuste de la velocidad de adición de las soluciones A y B.

La lechada obtenida se filtró en embudo Büchner y a vacío, neutralizando el pH del sólido recuperado mediante lavados con agua destilada primero y

después con agua desionizada. El material filtrado se seca en estufa a 85-100 °C por 48 horas, para obtener una hidrotalcita de Mg y Al.

Finalmente la hidrotalcita fue calcinada a 550 °C en un microreactor de cuarzo y en flujo de aire durante 6 horas, para obtener el óxido mixto de Mg y Al etiquetado con código MAO.

3.1.4. Síntesis de MgO mesoporoso por método hidrotérmico usando plantilla dura.

Para la síntesis de MgO mesoporoso primero se preparó un aerogel mesoporoso de carbono, para usarse como plantilla dura sobre la cual moldear la fase inorgánica de MgO.

El aerogel de carbono se sintetizó por policondensación de formaldehído y resorcinol catalizada con carbonato sódico, de acuerdo con el siguiente procedimiento:

- 1) Se disolvió resorcinol (Fluka 99%), formaldehído (Fluka 36.5% en agua, estabilizado con metanol) y carbonato sódico (Fluka 99.5%) en agua desionizada, agitando moderadamente con barra magnética hasta obtener una solución homogénea.
- 2) Después de un curado térmico a temperatura ambiente por un día, luego a 50 °C por un día y finalmente a 90 °C por tres días, los geles húmedos se dispersaron en acetona para intercambiar el agua dentro de los poros, luego se secaron a temperatura y presión ambiente, y posteriormente fueron pirolizados a temperatura de 800 °C bajo atmósfera de argón, para obtener los aerogeles de carbono.

Variando la concentración del catalizador y el contenido de reactante, se pueden obtener aerogeles de carbono con diferentes parámetros estructurales. Para este caso se sintetizó un aerogel de carbono con la relación:

$$^a C_{\text{sint}} = 20/200$$

donde el significado de $^a C_{\text{sint}}$ es que el porcentaje de resorcinol y formaldehído es de 20 % y el restante de agua desionizada, mientras que 200 se refiere a la relación resorcinol/carbonato sódico.

Una vez obtenido el aerogel de carbono, se impregnó con una solución precursora de MgO de la siguiente manera:

1. Una cantidad determinada de nitrato de magnesio hexahidratado (Fluka, 98 %) se disolvió en agua desionizada para formar la solución precursora de MgO con una concentración 3.83 M. Posteriormente el aerogel de carbono se mojó con la solución de nitrato de magnesio a temperatura ambiente, para introducir la sal precursora del MgO en el sistema de poros del aerogel de carbono.
2. Finalmente, se separó la solución remanente y el sólido se secó a 50 °C, para posteriormente ser calcinado a 600 °C por 6 h en flujo de aire seco, a fin de remover el agente estructurante (aerogel de carbono) y obtener el material que fue etiquetado como CMO.

En la Tabla 3.1 se muestra la lista de materiales sintetizados, los nombres código asignados y su composición química teórica:

Tabla 3.1. Resumen de códigos asignados a los materiales sintetizados.

Código	Material	Composición química
SM1	Sílice meso-ordenada tipo MCM41	SiO ₂ pura
ASM1	Sílice SM1 injertada con Al	Si/Al=10
SM2	Sílice meso-ordenada tipo SBA15	SiO ₂ pura
CSM2	Sílice SM2 injertada con Cs	3% en masa de Cs
HSM2	Sílice SM2 Injertada con HPW	10% en masa de HPW
MAO	Óxido de magnesio y aluminio	Mg/Al=1
CMO	Composito C-MgO	MgO puro

3.2. Caracterización física y fisicoquímica de los materiales sintetizados.

3.2.1. Adsorción física de nitrógeno.

Las propiedades texturales se determinaron a través de la medición de las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición (-196°C), utilizando un analizador automático de sorción marca Quantachrome modelo Autosorb-1C-MS (Figura 3.3).

Antes de la medición de las isothermas de adsorción-desorción, cada muestra sólida contenida en la celda de fisisorción fue sometida a un tratamiento térmico a 200 °C en vacío, para eliminar gases y humedad adsorbidos de la atmósfera; las muestras son retiradas de las estaciones de preparación, después de pasar una prueba de desgasificación que cumple con cierto parámetro preestablecido.

Durante la etapa de medición el equipo alimenta una cierta presión de nitrógeno gaseoso a la celda de medición que contiene la muestra sólida y a una celda de referencia vacía. Después de alcanzarse el equilibrio de adsorción-desorción dentro de la celda de medición, el equipo calcula automáticamente la cantidad de nitrógeno adsorbido a la presión relativa correspondiente. A fin de obtener cada uno de los puntos programados para determinar la isoterma de adsorción, el equipo incrementa progresivamente la presión de adsorbato alimentado a la celda de medición hasta el valor máximo de presión relativa, mientras que para determinar la isoterma de desorción realiza el proceso contrario.



Figura 3.3. Analizador automático de fisisorción y quimisorción, Quantachrome AS-1C-MS.

Al término de la medición y utilizando un software especializado, las propiedades texturales fueron calculadas a partir de los datos de adsorción y desorción. La superficie específica fue calculada aplicando el modelo BET (Barrett-Emett-Teller) y la distribución de tamaño de poro aplicando los modelos BJH (Barrett-Joyner-Halenda) y DFT (Teoría del funcional de la densidad); adicionalmente, se realizó un análisis de posible microporosidad en los materiales mediante la técnica de gráficos t .

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

Con la finalidad de conocer la morfología de las partículas de los catalizadores sintetizados, se hizo el uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido, para tal caso se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6610 LV (Figura 3.4), con filamento de tungsteno como fuente de electrones y operando a alto vacío. Como los sólidos sintetizados no son materiales conductores, para llevar a cabo el análisis por microscopía electrónica de barrido, las muestras fueron previamente sometidas a un proceso de espolvoreado (“sputtering”) con nanopartículas de oro. 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.

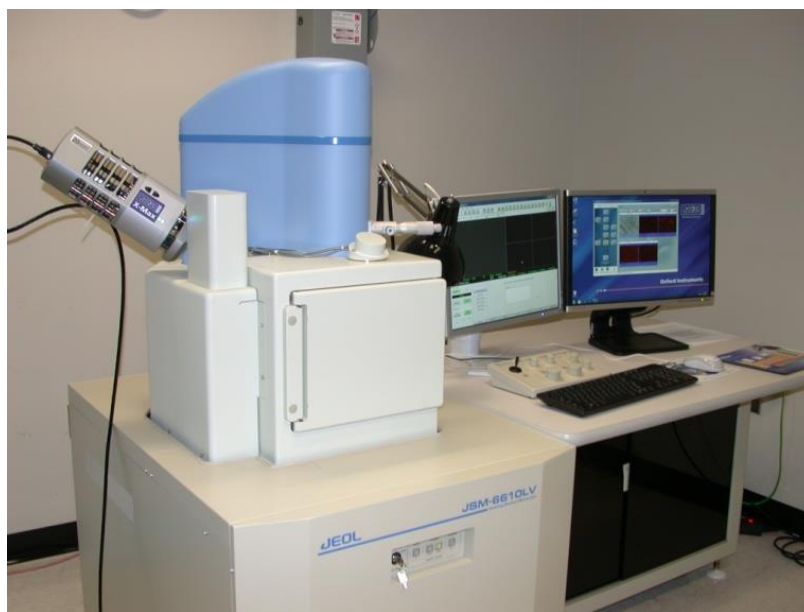


Figura 3.4. Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6610 LV.

También recurrimos a la microscopía electrónica de transmisión para confirmar la morfología de las partículas, así como para observar rasgos texturales y estructurales en las partículas de los sólidos estudiados, como la forma y arreglo de sus poros. Esta medición se realizó en un Microscopio Electrónico de Transmisión marca FEI modelo TITAN (Figura 3.5). Dicho microscopio posee un cañón de emisión de campo y puede ser operado a 80, 120, 200 y 300 kV; este equipo puede operar en los modos MET convencional y de alta resolución. Las imágenes en MET fueron colectadas con una cámara CCD marca Gatan de 1024 x 1024 pixeles de resolución digital y las condiciones de análisis de nuestras muestras fueron en operación MET convencional a 300 kV.



Figura 3.5. Microscopio electrónico de transmisión FEI-TITAN.

3.2.3. Difracción de rayos X.

El análisis de la estructura cristalina y composición de fases de los materiales sintetizados, se realizó empleando la técnica de difracción de rayos X en polvos. Para esto se utilizó el equipo Bruker D8 DISCOVER que se muestra en la Figura 3.6, el cual utiliza radiación $\text{CuK}\alpha$ 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 rango de ángulo bajo $0.5 < 2\theta < 5$ y de 0.04 en el rango de ángulo alto $5 < 2\theta < 70$, así como un tiempo de medida para cada barrido de 0.6 s. Antes de la medición para registrar el difractograma de cada material, la muestra fue pulverizada en un mortero de ágata y posteriormente colocada en un portamuestras formando una delgada capa de grosor uniforme.



Figura 3.6. Difractómetro Bruker D8 DISCOVER.

3.2.4. Desorción a temperatura programada (DTP).

Para conocer las propiedades de acidez y/o basicidad superficial de los materiales estudiados, se llevaron a cabo análisis de desorción a temperatura programada utilizando amoníaco (NH_3) como molécula sonda para detectar sitios activos de naturaleza ácida y dióxido de carbono (CO_2) como molécula sonda para detectar sitios activos de carácter básico. Las mediciones experimentales se realizaron usando el equipo Autosorb-1C-MS de Quantachrome mostrado en la Figura 3.3, en la configuración para mediciones de quimisorción. Un análisis típico involucra una etapa de preparación de las muestras sólidas para limpiar su superficie por desgasificación, mediante un tratamiento térmico a temperatura relativamente alta en flujo de helio, seguido de un periodo de evacuación a alto vacío.

Previamente a la etapa de medición propiamente dicha, se satura la superficie del material con la molécula sonda que corresponda y en seguida se le trata a alto vacío y con flujo de helio, a fin de eliminar completamente la porción de la sonda que haya quedado fisisorbida, dejando únicamente la porción quimisorbida. Finalmente, la muestra contenida en la celda de quimisorción, la cual está colocada dentro de una celda de calentamiento, es sometida a un calentamiento a velocidad controlada desde temperatura ambiente hasta $900\text{ }^\circ\text{C}$. Las moléculas sonda que se desorben son arrastradas por un flujo de helio hasta la cámara de ionización de un espectrómetro de masa que actúa como detector. La corriente de iones generada por el impacto electrónico en la cámara de ionización del espectrómetro de masas, es presentada en un gráfico como función de la temperatura de desorción.

3.3. Caracterización química de los materiales: Pruebas catalíticas.

3.3.1. Conversión de 2-propanol.

La reactividad superficial de los materiales sintetizados fue evaluada en un sistema convencional de reactor tubular diferencial de lecho fijo, acoplado a un cromatógrafo de gases Perkin Elmer XL (Figura 3.7), empleando como reacción de prueba la conversión de 2-propanol en dos atmósferas diferentes de reacción, en atmósfera oxidante (flujo de aire) y en atmósfera inerte (flujo de N_2).

En una prueba típica se emplearon 50 mg del material a analizar, reactivado previamente a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de aire por 2 h. Una vez reactivada la muestra dentro del micro-reactor, se hizo pasar el reactivo en forma gaseosa arrastrándolo

continuamente desde un saturador por medio de una corriente de aire o N₂, dependiendo la atmósfera deseada para llevar a cabo la reacción.

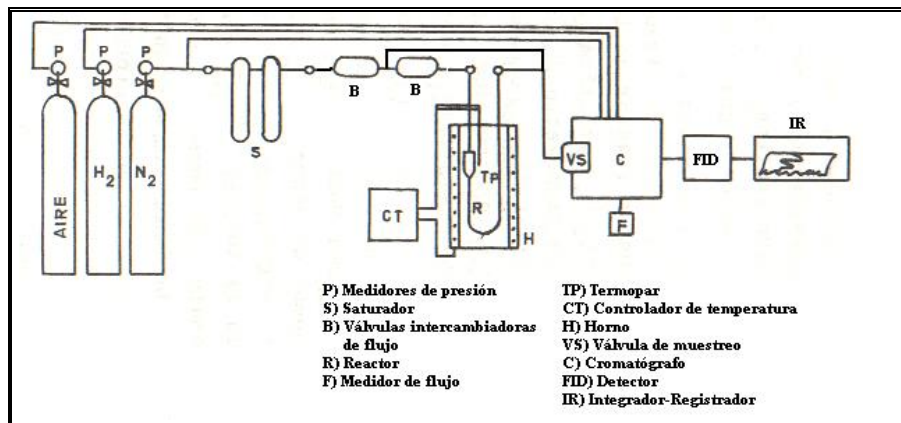


Figura 3.7. Tren catalítico acoplado a cromatógrafo de gases.

La conversión de 2-propanol se llevó a cabo a 270 °C sobre cada uno de los materiales, siendo la presión parcial de vapor del reactante de 22.31 Torr. Bajo estas mismas condiciones, la conversión de 2-propanol también se llevó a cabo variando la temperatura de reacción, a fin de obtener datos experimentales para el cálculo de la energía de activación de las reacciones involucradas.

Dependiendo de la naturaleza ácida y/o básica del material, los únicos productos detectados bajo las condiciones de reacción descritas anteriormente fueron propeno y/o acetona y en algunos casos también se obtuvieron trazas de éter isopropílico como producto secundario de la reacción de deshidratación del alcohol. La separación de los productos se realizó empleando una columna capilar PE-FFAP y su detección se realizó mediante un detector de ionización por flama (FID). La integración de las áreas bajo los picos cromatográficos, para determinar las concentraciones relativas (rendimientos) de los componentes separados y detectados, se realizó automáticamente mediante un programa de cómputo TurboChrom 4C de Perkin Elmer. Y a fin de sistematizar e interpretar de mejor manera información obtenida se graficaron los rendimientos determinados como función del tiempo.

3.3.2. Condensación aldólica Claisen-Schmidt.

A fin de probar la actividad de los materiales estudiados como catalizadores de reacciones ácido-base, se eligió llevar a cabo la reacción de condensación Claisen-Schmidt entre benzaldehído y diferentes cetonas aromáticas, tales como acetofenona, 4-metilacetofenona y 4-etilacetofenona; también se consideró utilizar acetoacetato de etilo como reactivo, a fin de explorar el potencial de los materiales sintetizados para promover diferentes tipos de reacciones ácido-base. Las reacciones de prueba se llevaron a cabo en un matraz redondo de dos bocas a la temperatura de 100 °C, en ausencia de solvente y en atmósfera inerte, utilizando 0.6 % en peso de catalizador respecto de la masa total de la mezcla reaccionante.

En una prueba típica se cargó en un matraz redondo de vidrio Pyrex de dos bocas, una mezcla equimolar (7 mmol) de benzaldehído y de la acetona aromática seleccionada, sin añadir solvente adicional alguno. Después de la carga de reactivos, el interior del reactor se ventiló con gas argón para generar atmósfera inerte, la cual fue mantenida por todo el tiempo de reacción mediante una línea conectada a través de una de las bocas del matraz con tapón abatible. La mezcla reaccionante fue calentada a la temperatura de 100 °C, para adicionar el catalizador (0.6 % respecto a la masa total de reactivos, de 30 a 35 mg aproximadamente, dependiendo de los reactivos) e iniciar el periodo de reacción. El catalizador fue previamente reactivado por calentamiento a 450 °C, en un flujo de 60 mL por minuto de aire seco durante 2 h, a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 3 °C min⁻¹.

Después de iniciada la reacción, el curso de la misma fue monitoreado retirando periódicamente muestras de la mezcla de reacción mediante una microjeringa, las cuales fueron analizadas directamente por cromatografía de gases. Para este fin, se utilizó un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL equipado con detector de ionización por flama (FID) y una columna capilar de sílice fundida PE-1 (25 m x 0.32 mm DI; $d_f = 0.52 \mu\text{m}$); la columna cromatográfica fue operada mediante un programa de temperatura con una rampa de calentamiento. Antes de cada reacción, el reactor fue purgado con argón para desplazar el aire de su interior y evitar de este modo la oxidación del benzaldehído.

Paralelamente se retiraron alícuotas de las mezclas de reacción, para ser analizadas en un equipo de cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas modular. Trabajando de este modo, se buscó no solo separar y

cuantificar los productos de reacción obtenidos, sino también identificar su estructura química.

Para sistematizar el análisis de la información recabada mediante las pruebas catalíticas, se construyeron las cinéticas de cada reacción graficando los rendimientos, obtenidos directamente de la integración de los picos cromatográficos de cada producto, como función del tiempo de reacción.

A partir de los rendimientos obtenidos, la selectividad de reacciones y catalizadores hacia la formación de los productos de reacción identificados se calculó de acuerdo con la expresión:

$$S(\% mol) = \frac{\% C_i / M_i}{\sum (\% C_i / M_i)} 100 \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde % C_i es la conversión relativa (rendimientos) hacia el producto i obtenida del análisis cromatográfico y M_i es el peso molecular del producto i .

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización física y fisicoquímica de los materiales sintetizados.

4.1.1 Análisis por adsorción física de nitrógeno.

En la Figura 4.1 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a su temperatura de ebullición (-196 °C), para los materiales SM1 y ASM1. Las isotermas de adsorción son de Tipo IVa (IUPAC) características de materiales mesoporosos, con el escalón indicativo del llenado de la mesoporosidad por condensación capilar localizado en el intervalo de presión relativa entre 0.25 y 0.3. Adicionalmente, la isoterma de adsorción muestra un incremento de la cantidad de nitrógeno adsorbido a alta presión, sugiriendo la presencia de una fracción importante de mesoporos grandes que son los últimos en llenarse a presión alta.

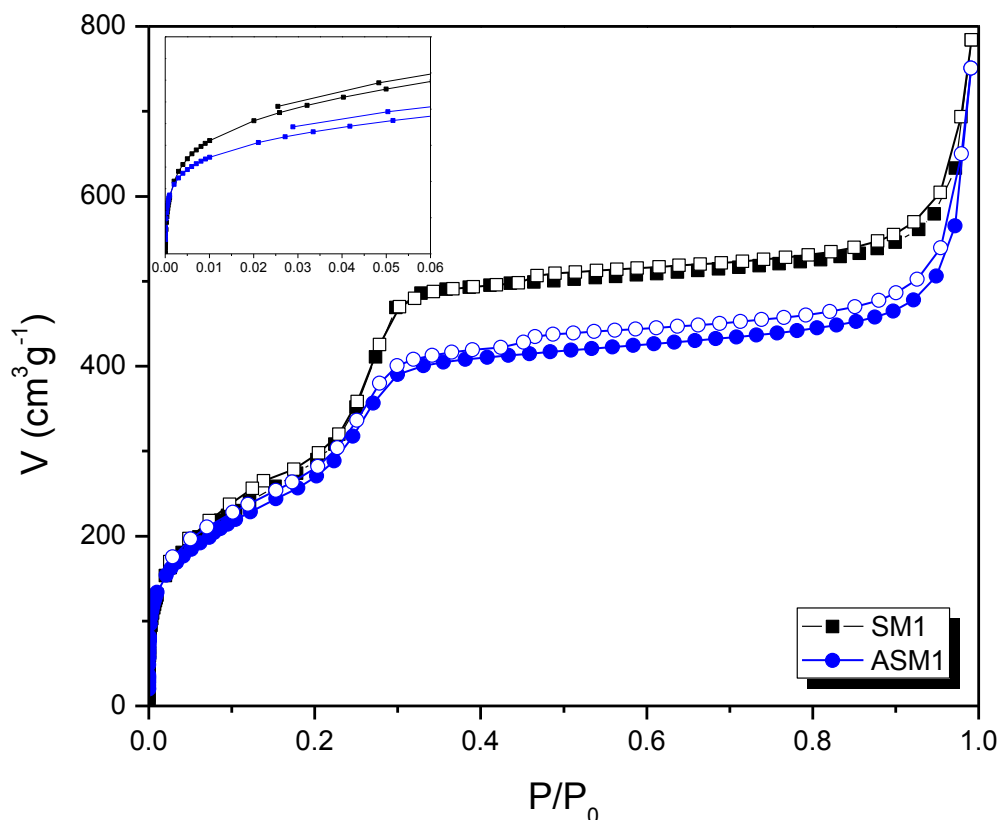


Figura 4.1. Isotermas de adsorción-desorción para los materiales SM1 y ASM1.

Un primer análisis de los resultados mostrados en Figura 4.1, indica una aparente reversibilidad de las isotermas de adsorción-desorción para el material SM1, lo que sugiere un sólido poroso con una distribución estrecha de tamaño de poro y alta uniformidad en la forma de sus poros. En razón del método de síntesis utilizado para obtener la sílice SM1, estos son resultados que se esperaban. Sin embargo, aunque sumamente estrecho, no pasa desapercibida la presencia de un ciclo de histéresis, cuya particularidad es que no abre ni cierra en la zona del escalón de la isoterma como es típico para isotermas Tipo IV. De hecho, un análisis detallado de dichas isotermas indica la presencia de dos ciclos de histéresis, el segundo de los cuales no cierra por un fenómeno de “*histéresis a baja presión*”. La histéresis en la sílice SM1 se presenta desde presión alta a la zona de presión media y genera un ciclo de forma similar al Tipo H4 que presentan algunas isotermas de Tipo II, el cual se considera indicativo de un sistema de poros no uniforme.

En la Figura 4.1 también se muestran las isotermas de adsorción-desorción para el material ASM1 derivado de SM1. Del análisis de dichas isotermas se infiere que la incorporación de aluminio a la matriz de la sílice mesoporosa pura, da lugar a que el material derivado ASM1 exhiba una capacidad de adsorción disminuida respecto al material padre, muy probablemente debido a una reducción de su área superficial por bloqueo de una parte de su sistema de poros.

Como en el caso de las isotermas de adsorción-desorción para la sílice pura SM1, el mayor rasgo de las isotermas de adsorción-desorción para la sílice injertada ASM1, es nuevamente un ciclo de histéresis Tipo H4. Sin embargo, el hecho de que este ciclo sea más grande y no cierre incluso a una presión relativamente baja, parece ser reflejo de una pérdida mayor en la uniformidad de los poros, de fenómenos complejos de intercalación de adsorbato en la estructura del sólido y de hinchamiento de los poros por acumulación del adsorbato (ver inserto en la Figura 4.1).

Como se ve, aunque las isotermas de adsorción-desorción de los materiales SM1 y ASM1 tienen rasgos que pueden ser asociados a ciertas características estructurales de los mismos, según el conocimiento experimental acumulado, también es cierto que presentan otros que no son usuales en isotermas de Tipo IV, particularmente en lo que se refiere al ciclo de histéresis. En general, los ciclos de histéresis se relacionan con la mesoporosidad de adsorbentes o catalizadores y con el fenómeno de condensación capilar. Sin embargo, esto no significa que siempre que ocurran estos fenómenos, la isoterma de adsorción deba ser estrictamente de Tipo IV. El fenómeno de condensación

capilar no se debe a la estructura de un material en particular, sino es característica general de muchos sólidos.

La no reversibilidad de las isotermas de adsorción-desorción de las sílices SM1 y ASM1, es reflejo de un fenómeno de histéresis en el que la adsorción y desorción de un mismo volumen de adsorbato ocurre a diferentes presiones relativas. Usualmente esta irreversibilidad se observa dentro de cierto intervalo de presión relativa (0.42-0.50), que da lugar a la formación de un *ciclo de histéresis* típico. En estos términos, una característica poco usual del material ASM1, es que la histéresis se produce a lo largo de todo el intervalo de presiones relativas.

Los tipos de ciclos de histéresis dependen de las características de la estructura mesoporosa de un sólido (adsorbente o catalizador) y es usual que, además de continuos, cierren a un valor de presión relativa característico para cada adsorbato. Para el nitrógeno a 77 K los ciclos de histéresis cierran típicamente en el intervalo 0.42-0.50 de presión relativa, pero nunca por debajo [52]. Sin embargo, hay casos en los que el ciclo no cierra aún a presiones relativas bastante bajas, dando lugar a un fenómeno especial conocido como "*histéresis a baja presión*". Este es el tipo de fenómeno que ocurre precisamente con los materiales SM1 y ASM1, cuyos ciclos de histéresis permanecen abiertos hasta la región de baja presión relativa.

En la Figura 4.2 se muestra la distribución de tamaño de poro de SM1 y ASM1, calculadas mediante los modelos BJH y DFT. Dichos cálculos confirman la naturaleza esencialmente mesoporosa de estos materiales. Sin embargo, mientras el cálculo BJH muestra una estrecha distribución de tamaño de poro en la región meso, la distribución de tamaño de poro evaluada por método DFT explica mejor las características de la adsorción a bajas y altas presiones relativas que se observan en las isotermas de la Figura 4.1, al identificar pequeñas poblaciones de microporos y de mesoporos mayores a 40 Å respectivamente; llama la atención que el proceso de injerto de aluminio por vía húmeda, parece haber afectado más significativamente a la población de mesoporos que a la de microporos.

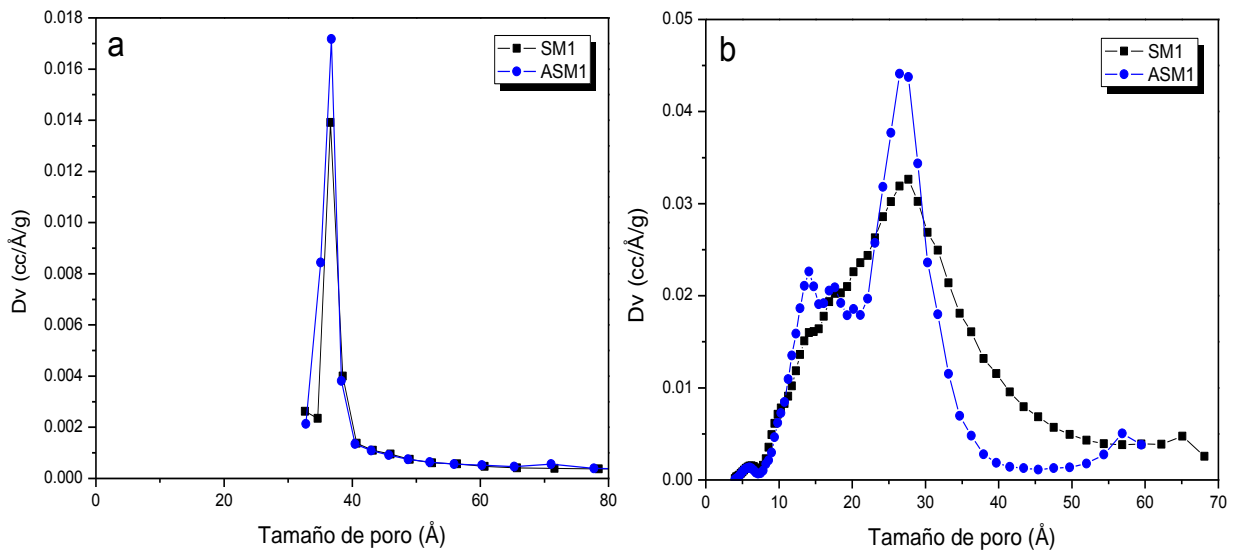


Figura 4.2. Distribución de tamaño de poro de SM1 y ASM1:
a) BJH y b) DFT.

En la Figura 4.3 se muestran las isothermas de adsorción-desorción para la sílice pura SM2 y para las sílices injertadas CSM2 y HSM2. Las características isothermas de adsorción Tipo IV declaran el carácter esencialmente mesoporoso de dichos materiales, mientras que los típicos ciclos de histéresis Tipo H1 de las isothermas de adsorción-desorción indican que estos materiales presentan un alto grado de ordenamiento en su estructura de poros y estrechas distribuciones de tamaño de poro.

La forma bien definida del ciclo de histéresis Tipo H1 para la sílice pura SM2, sugiere que se trata de un material con arreglos ordenados de poros largos cilíndricos abiertos. En cuanto a los materiales CSM2 y HSM2, se puede inferir que conservan los mismos rasgos del sistema de poros que el material padre SM2. No obstante, un análisis detallado de sus isothermas de adsorción-desorción pone en evidencia cierta deformación de los ciclos de histéresis que físicamente debe corresponder con alguna deformación de su estructura de poros, provocada por los procesos de impregnación por vía húmeda, así como por los tratamientos térmicos de re-calcinación para lograr la incorporación de especies Cs y HPW en la superficie de la sílice.

Como consecuencia de los procesos de injerto, el análisis de las isotermas de adsorción en la Figura 4.3 muestra que otro efecto asociado a dichos procesos es la pérdida de área superficial. La incorporación de Cs hace que el material derivado CSM2 tenga menor área que SM2, pero el anclado de HSM2 provoca un efecto mayor.

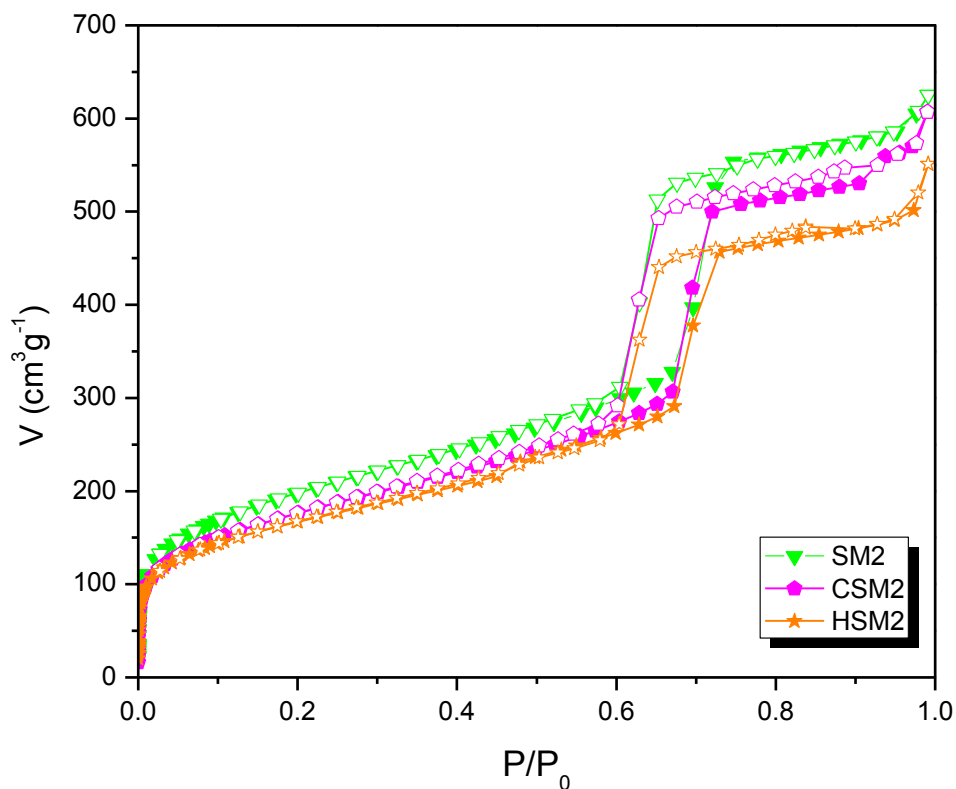


Figura 4.3. Isotermas de adsorción-desorción para los materiales SM2, CSM2 y HSM2.

Las distribuciones de tamaño de poro de los materiales SM2, CSM2 y HSM2, evaluadas mediante los métodos BJH y DFT, se presentan en la Figura 4.4. Estos resultados también confirman que se trata de materiales de carácter esencialmente mesoporoso.

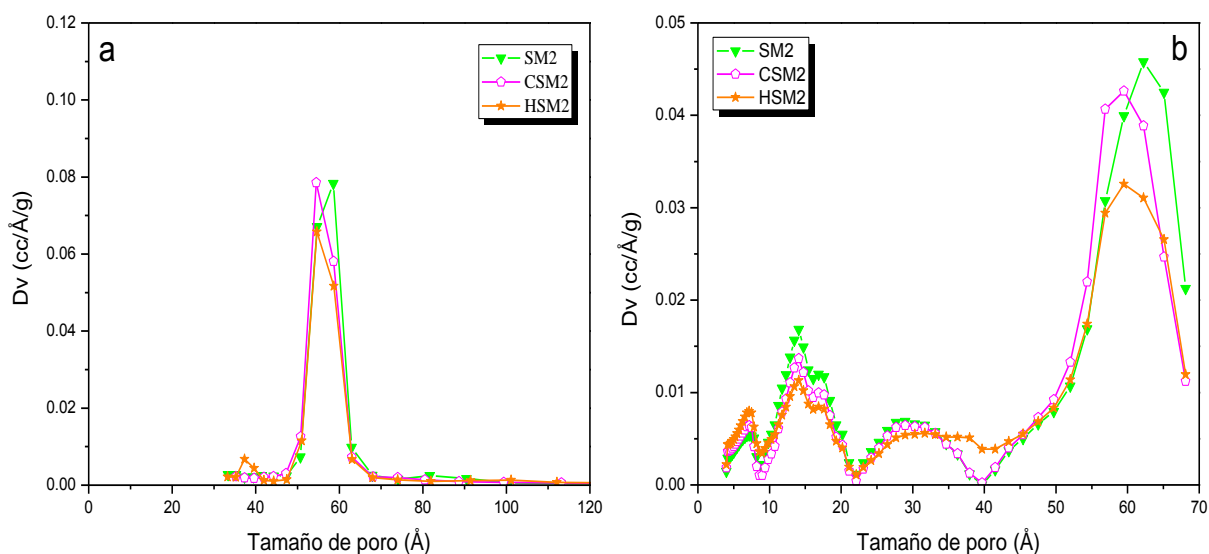


Figura 4.4. Distribuciones de tamaño de poro para SM2, CSM2 y HSM2: a) BJH y b) DFT.

Para el caso del óxido mixto MAO (Figura 4.5), la isoterma experimental Tipo IV evidencia su naturaleza mesoporosa y una capacidad de adsorción significativa. Como el escalón de la isoterma de adsorción está desplazado a la región de alta presión, se puede inferir que la porosidad tiene dimensiones hacia el límite de la mesoporosidad. Además, en el sistema poroso de este material ocurre el fenómeno de histéresis que hace que sus isotermas de adsorción-desorción sean irreversibles y generen un ciclo de histéresis. Este ciclo de histéresis es similar al Tipo H1 en la zona de alta presión y sugiere la presencia de mesoporos grandes con cierta uniformidad en forma y tamaño. Sin embargo, la mayor característica de este ciclo de histéresis es que en la zona de presión media muestra un ensanchamiento y luego no cierra aún a muy bajas presiones evidenciando un fenómeno de “*histéresis a baja presión*” (ver inserto en la Figura 4.5).

La primera característica se asocia a la formación de restricciones dentro de la porosidad (nanopartículas u otro tipo de deformaciones de la superficie) que alteran los flujos dentro de la misma, mientras que la segunda característica se asocia a fenómenos de intercalación del adsorbato en la estructura del sólido.

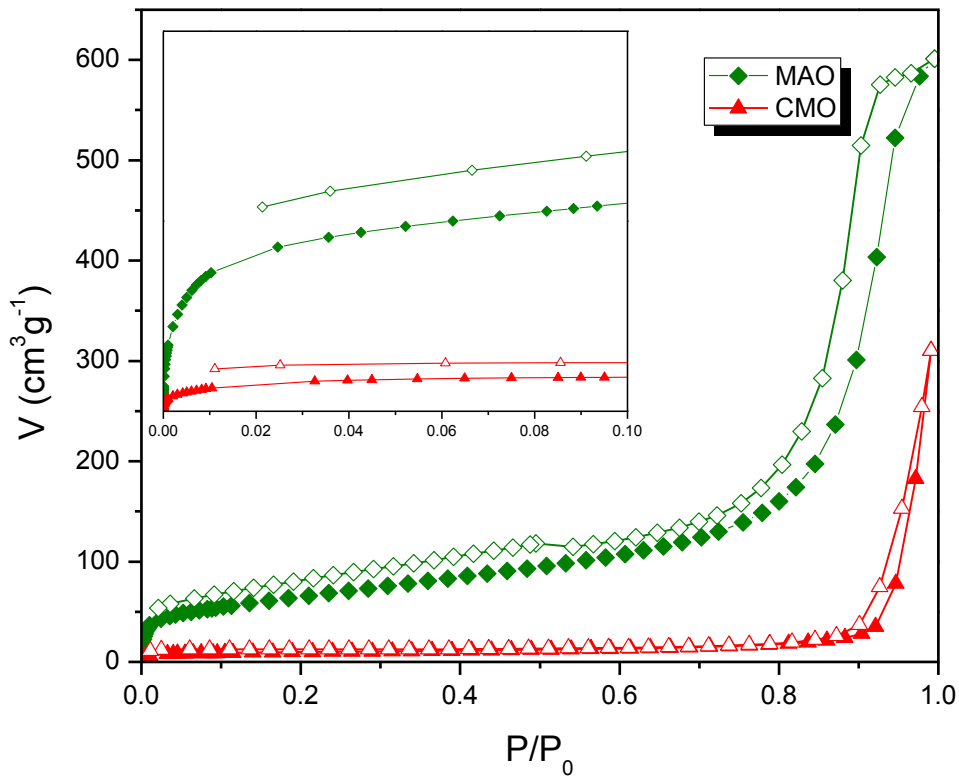


Figura 4.5. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de MAO y CMO.

En efecto, este resultado experimental sugiere ciertas características estructurales del sólido [53]. Según algunos investigadores la histéresis a baja presión se asocia con distorsiones en la estructura porosa de ciertos sólidos, lo cual provoca cambios en el comportamiento del sólido frente a la adsorción. Muchos autores coinciden en que este fenómeno se produce por intercalación de moléculas de adsorbato entre la estructura del sólido adsorbente. McDermont y Arnell [54] sugirieron que a altas presiones relativas el grado de hinchamiento intercrystalino puede ser lo suficientemente grande como para hacer que se abran espacios que antes estaban cerrados, de forma que las moléculas del adsorbato se quedan atrapadas sin poder salir hasta presiones relativamente bajas. Everett y McEnaney [55] han desarrollado modelos más realistas para explicar este fenómeno, basados en consideraciones termodinámicas. De cualquier modo, parece lógico considerar que moléculas relativamente pequeñas de adsorbato se pueden intercalar fácilmente, mientras que las de mayores dimensiones requieren una energía mucho mayor que la energía de adsorción para intercalarse en la estructura del material. Cabe recordar que el óxido mixto MAO se obtuvo por

calcinación de una hidrotalcita de Mg y Al con una estructura laminar, la cual es destruida durante el proceso de calcinación. Al eliminarse el agua y los aniones carbonato de los espacios interlaminares, cabe esperar la formación de poros de gran tamaño y con paredes no muy rígidas.

En cuanto al compuesto CMO (Figura 4.5), la isoterma Tipo II con un punto B poco discernible que la hace parecer semejante a una isoterma de Tipo III, sugiere que se trata de un sólido poco poroso con mesoporos o macroporos, con una baja capacidad de adsorción y de la misma manera que para el material MAO, el compuesto CMO presenta el fenómeno descrito anteriormente de “*histéresis a bajas presiones*” (ver inserto en la Figura 4.5). El hecho de no haberse obtenido un óxido de magnesio esencialmente mesoporoso como se planeó, puede ser resultado de que al eliminarse el moldeante en las condiciones de pirolisis muy probablemente la fase inorgánica se colapsó en agregados de pequeños cristales de CMO, tal que la escasa porosidad es de tipo intersticial.

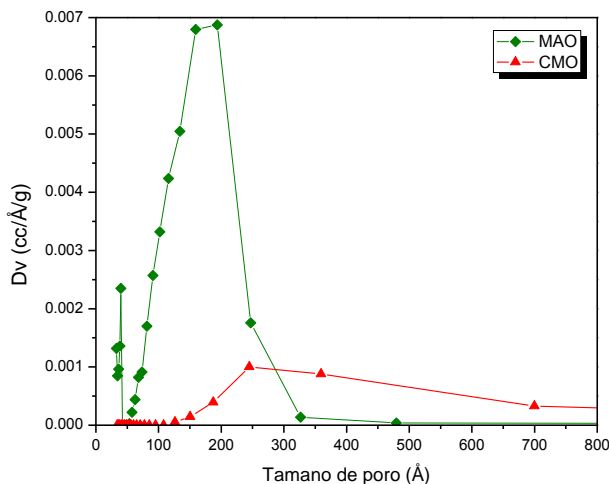


Figura 4.6. Distribución de tamaño de poro en MAO y CMO.

Las distribuciones de tamaño de poro BJH para MAO y CMO que se muestra en la Figura 4.6, indican que el óxido mixto es un material con una gran población de mesoporos grandes, mientras que el compuesto CMO tiene una población mucho menor de mesoporos de características similares e incluso de macroporos. Estos resultados son congruentes con las isotermas medidas para dichos materiales y con lo que se piensa sucedió durante las etapas de calcinación; como se comentó anteriormente, probablemente las condiciones de la pirolisis provocaron el colapso de la estructura de poro inicialmente impresa por

el aerogel de carbono y con ello la formación de una fase de MgO constituida de partículas cristalinas contaminadas con carbono.

Los valores de las propiedades texturales calculados mediante métodos estándar BET y BJH para los siete materiales estudiados, se resumen en la Tabla 4.1. Las sílices mesoporosas SM1 y SM2, así como los materiales injertados derivados ASM1, CSM2 y HSM2, presentan áreas superficiales y un sistema de poros relativamente desarrollados y, en consecuencia, una significativa capacidad de adsorción reflejada en un volumen total de poro grande.

Como se puede observar de los resultados reportados en la Tabla 1, los procesos de injerto por vía húmeda provocaron efectos bien conocidos y que son un reto a vencer para lograr materiales dopados con altos grados de dispersión superficial de las fases activas. Así por ejemplo, la incorporación de aluminio a la matriz de SM1 provocó que la superficie específica del material derivado ASM1 fuera casi 100 m²/g menor (~ 9%). Esto es, si bien las características generales del sistema de poro en SM1 se conservaron en ASM1 de acuerdo con sus isotermas de adsorción-desorción (Figura 4.1), es claro que la disminución del área superficial en ASM1 obedece a que cierta parte del sistema de poros en SM1 fue bloqueado durante el proceso de injerto (impregnación-calcinación). Este mismo argumento aplica para explicar la reducción de la superficie específica de los materiales CSM2 y HSM2 (11-16 %) y del volumen total de poro (6-17 %), en comparación con el material padre SM2.

La superficie específica (y con ella la superficie total) de los materiales estudiados fue evaluada aplicando el método estándar BET (Barrett-Emmett-Teller). Como se observa, los valores de la constante BET confirman la validez del método BET y son congruentes con la forma de la isoterma de adsorción en la región del punto de inflexión. Considerando el incremento de la adsorción de nitrógeno a muy baja presión como evidencia de la presencia de cierto grado de microporosidad, lo que fue confirmado mediante el cálculo de la distribución de tamaño de poro por métodos BJH y DFT.

Se evaluaron las contribuciones de microporos y mesoporos a la superficie total de los materiales mediante el método de gráficos t según Halsey y aplicando la relación $A_{mic} = A_{BET} - A_{meso}$. El área superficial de mesoporos fue calculada a partir de la pendiente de los gráficos t correspondientes (que no se muestran), observándose que los valores de A_{mic} son congruentes con el tipo de isoterma para cada material y con las distribuciones de tamaño de poro calculadas.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los materiales sintetizados.

Material	A_{BET} (m²g⁻¹)	C_{BET}	A_{meso} (m²g⁻¹)	A_{mic} (m²g⁻¹)	V_T (ccg⁻¹)	D_P (Å)	D_{BJH} (Å)
SM1	1082	44	727	355	0.98	36	37
ASM1	976	61	606	370	0.87	36	37
SM2	720	103	496	224	0.94	52	59
CSM2	640	100	484	156	0.88	55	55
HSM2	604	121	485	120	0.78	51	130
MAO	235	110	228	6.8	0.81	138	194
CMO	35	-1825	19	16	0.28	322	245

A_{BET}, superficie específica BET; **A_{meso}**, área de mesoporo; **A_{mic}**, área de microporo;
C_{BET}, constante BET; **V_T**, volumen total de poro; **D_P**, diámetro promedio de poro;
D_{BJH}, diámetro de poro BJH.

La superficie de microporo para SM2 representa el 31 % de la superficie total, contribución que disminuye alrededor de 20 % para CSM2 y HSM2, después que SM2 es sometido a los procesos de injerto por vía húmeda. La contribución de la superficie de microporo a la superficie total de los materiales MAO y CMO es muy pequeña, en congruencia con el hecho de que se trata de materiales esencialmente mesoporosos y macroporosos, según sus distribuciones de tamaño de poro.

No obstante que se emplean diferentes intervalos de presión relativa y de volúmenes de adsorbato desorbido desde la superficie del condensado que llena los poros, para calcular el diámetro promedio de poro (**D_P**) y el diámetro de poro por el método BJH (**D_{BJH}**), se puede observar que para los materiales estudiados los resultados de estos dos cálculos prácticamente coinciden debido a la homogeneidad de los sistemas de poros en dichos materiales.

4.1.2. Análisis por microscopías electrónicas de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

La sílice SM1 sintetizada en este trabajo resultó un polvo blanco muy fino de baja densidad, al que se midió una superficie específica elevada mediante análisis por fisisorción de nitrógeno. A pesar de que a simple vista parece un polvo de partículas homogéneas, el análisis por MEB reveló que a escala de $1\ \mu\text{m}$ dichas partículas en realidad tienen formas y tamaños irregulares, y cuya textura superficial insinúa porosidad (Figura 4.7).

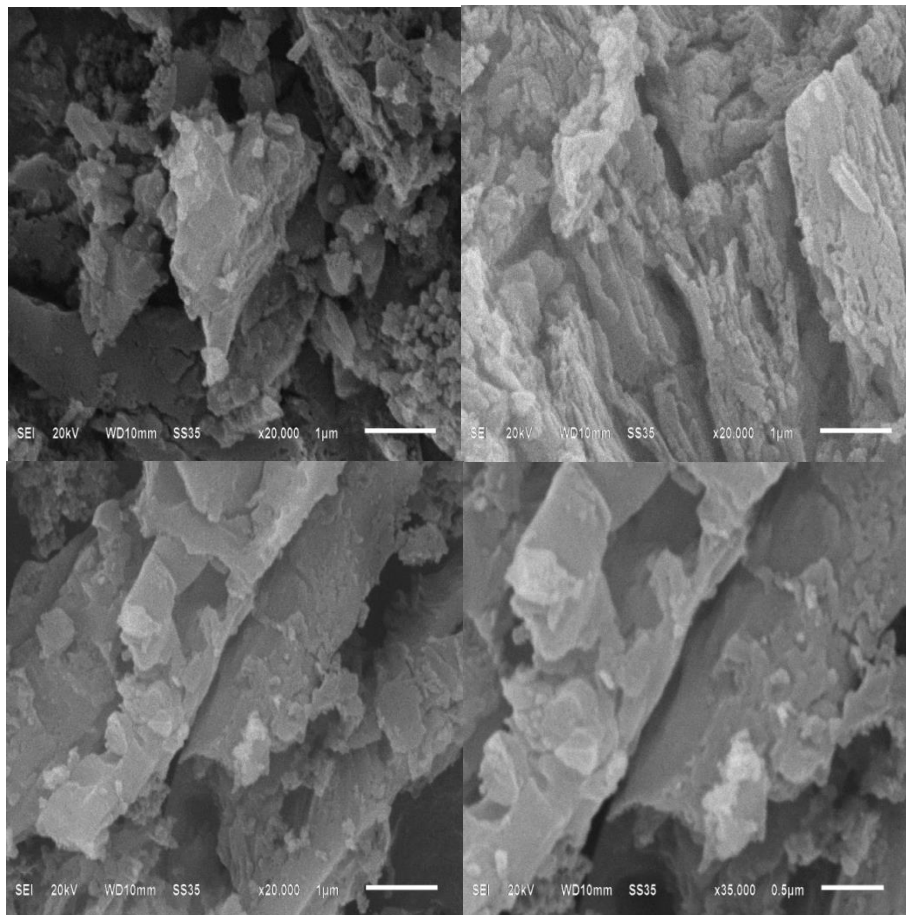


Figura 4.7. Micrografías MEB del material SM1.

Por otro lado, el análisis por MET mostró que SM1 está constituido de agregados de pequeñas partículas, en las que se observa que la plantilla formada por el surfactante CTAB empleado en la síntesis, moldeó un sistema de poros con

ordenamiento bidimensional de largo rango y empaquetamiento hexagonal, característico de sílices meso-estructuradas (Figura 4.8).

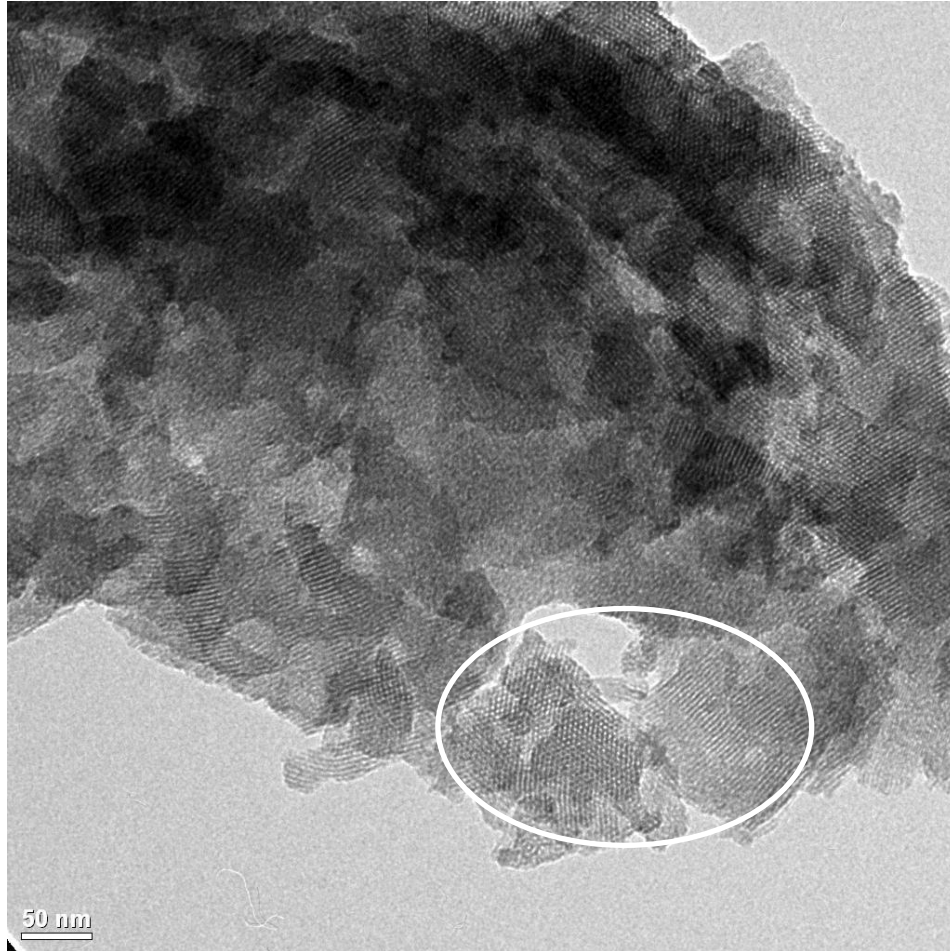


Figura 4.8. Micrografía MET del material SM1 mostrando carácter meso-ordenado.

Como se dedujo del análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, la magnificación en la Figura 4.9 muestra claramente largos poros de geometría cilíndrica arreglados longitudinalmente y empaquetados hexagonalmente como se observa del arreglo de sus bocas con dimensiones de unos 25 Å.

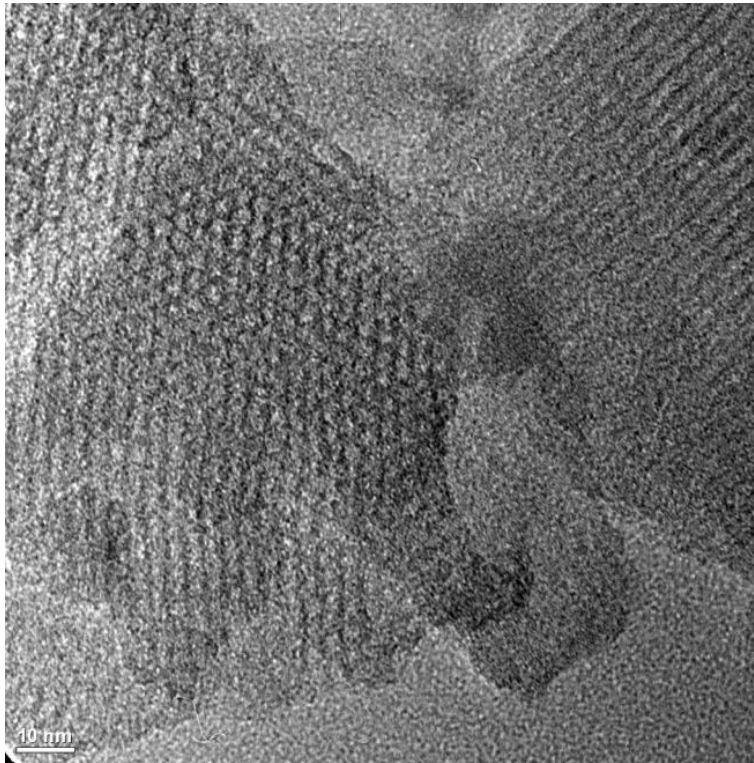


Figura 4.9. Micrografía MET de SM1 mostrando el detalle del arreglo del sistema de poros.

Sin embargo, las micrografías del material SM1 también muestran otro rasgo muy importante. El ordenamiento de largo rango no es una constante, sino que se observan grandes porciones del material donde la estructura ordenada de poros fue severamente dañada o incluso destruida, quedando un sistema de poros con un arreglo hexagonal sumamente distorsionado y, en suma, un material muy amorfo (Figura 4.10). Parece claro, que estas propiedades de la porosidad en SM1 son consecuencia de un proceso de calcinación muy prolongado y a posible inestabilidad térmica de las paredes de los poros.

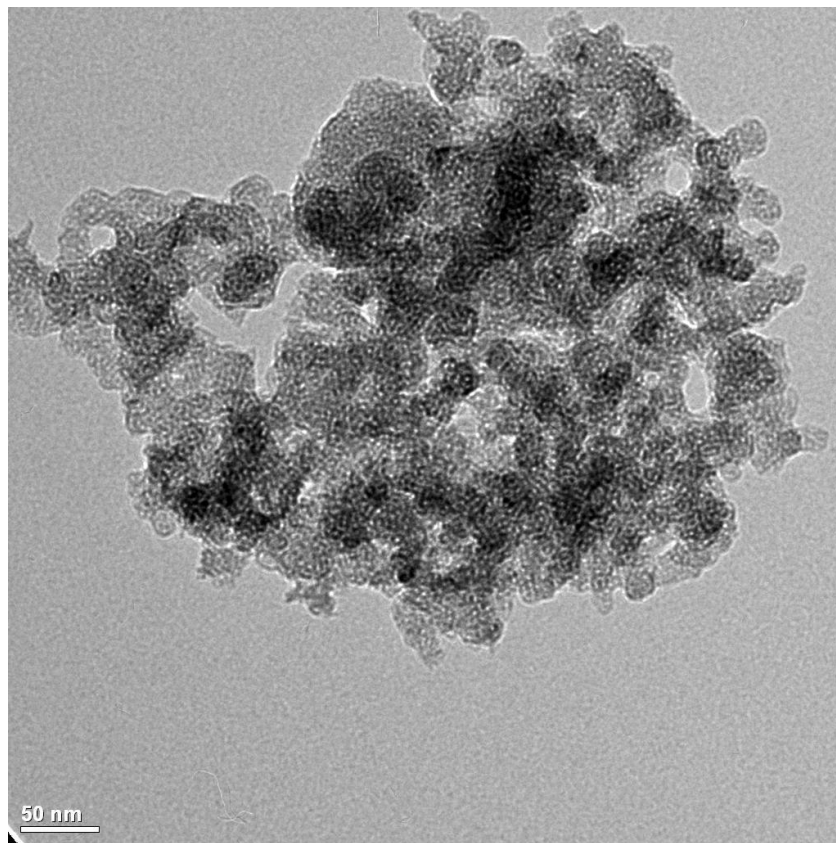


Figura 4.10. Micrografía MET de SM1 mostrando arreglos hexagonales de poros muy distorsionados.

En general, el análisis de las isotermas de adsorción-desorción de ASM1, obtenido mediante injerto post-síntesis de aluminio en SM1 por vía húmeda y recalcinación, sugirió que el material derivado había conservado las características texturales del material padre. En cambio, el análisis de este material por técnicas de microscopía electrónica de barrido y de transmisión, revela que la morfología y la textura de SM1 fue profundamente alterada por los procesos de injerto, como puede observarse en la micrografías de las Figuras 4.11 y 4.12, respectivamente.

En la Figura 4.11 se observa que una parte del material ASM1 fue reducido a agregados de pequeñas partículas con forma globular y de apariencia “esponjosa”, mientras que las micrografías de la Figura 4.12 muestran que el relativo ordenamiento del sistema de poros observado en el material padre prácticamente desapareció o fue notoriamente distorsionado, como si hubiera sido remodelado por el solvente de la solución de impregnación.

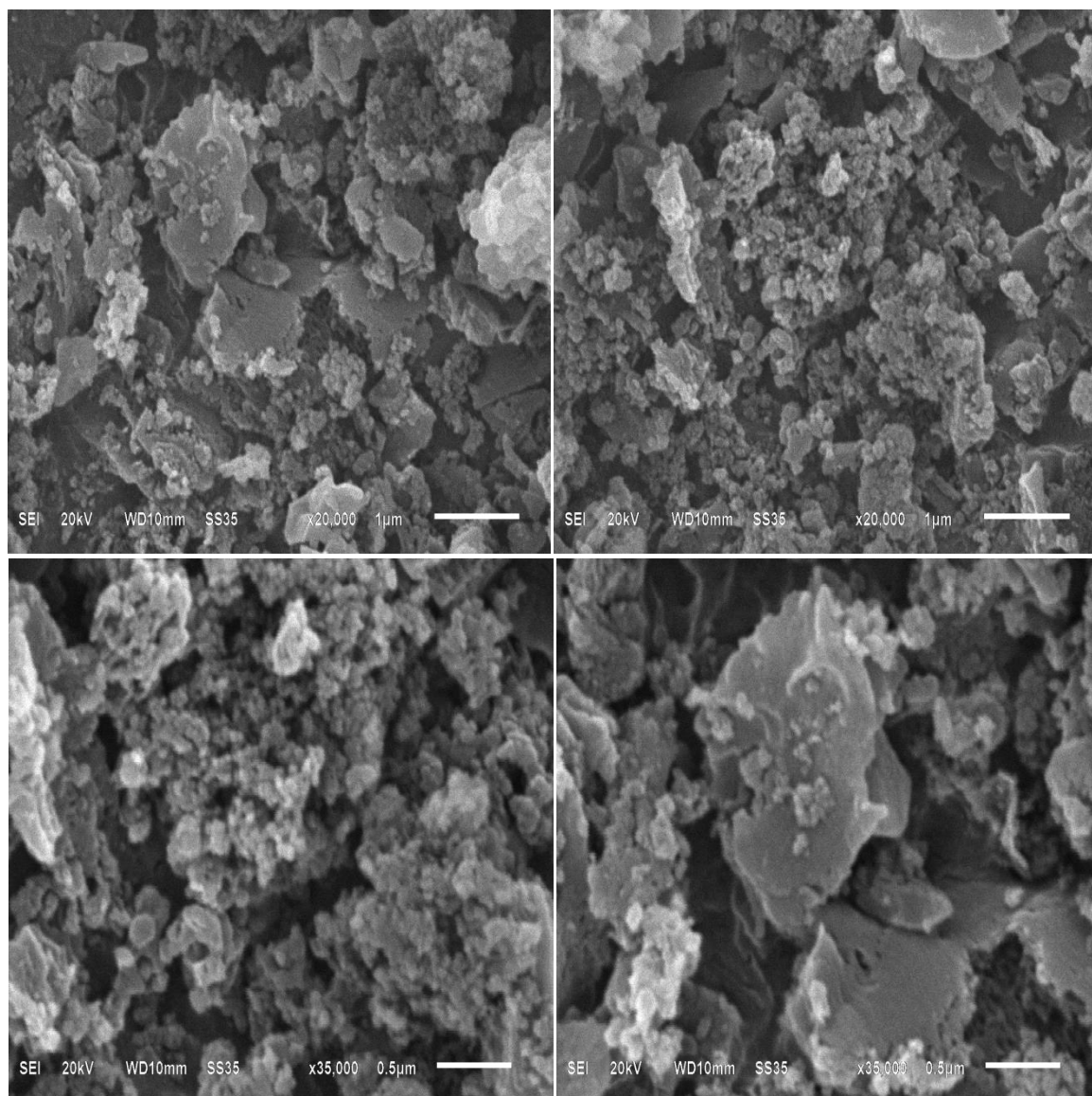


Figura 4.11. Micrografías MEB del material ASM1.

De cualquier modo, el proceso de injerto en SM1 por vía húmeda produjo un sólido con una estructura mesoporosa completamente desordenada, con poros de formas y tamaños no homogéneos tipo “hoyo de gusano”, como lo sugiere el ciclo de histéresis H4 exhibido por sus isothermas de adsorción-desorción.

Adicionalmente, las zonas oscuras observadas en las micrografías de la Figura 4.12 sugieren que el aluminio no se incorporó homogéneamente sobre la superficie del material padre, por lo que podría significar un bajo grado de dispersión de especies activas Al^{3+} en la superficie de ASM1.

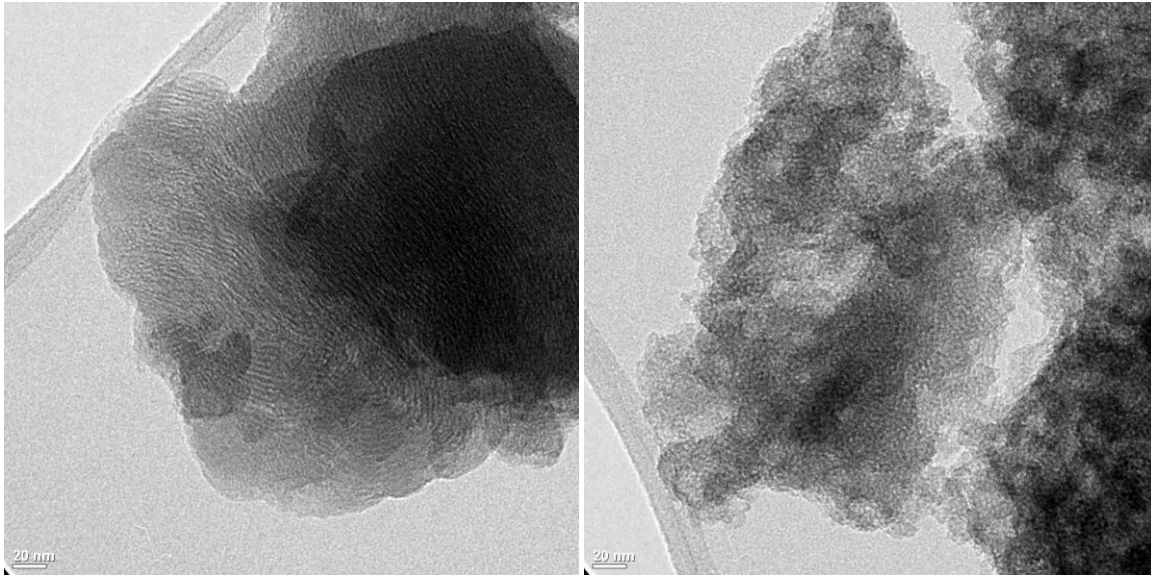


Figura 4.12. Micrografías MET del material ASM1.

La sílice mesoporosa ordenada de tipo SM2 que fue sintetizada también tiene aspecto de polvo blanco muy fino y de baja densidad. Las micrografías MEB de la Figura 4.13 muestran que este material está constituido de pequeñas partículas de forma cilíndrica (“nanorods”), como si el material hubiese sido extruido. Muy probablemente esta forma de las partículas fue determinada por las largas cadenas del copolímero tribloque Pluronic P123 usado como agente estructurante.

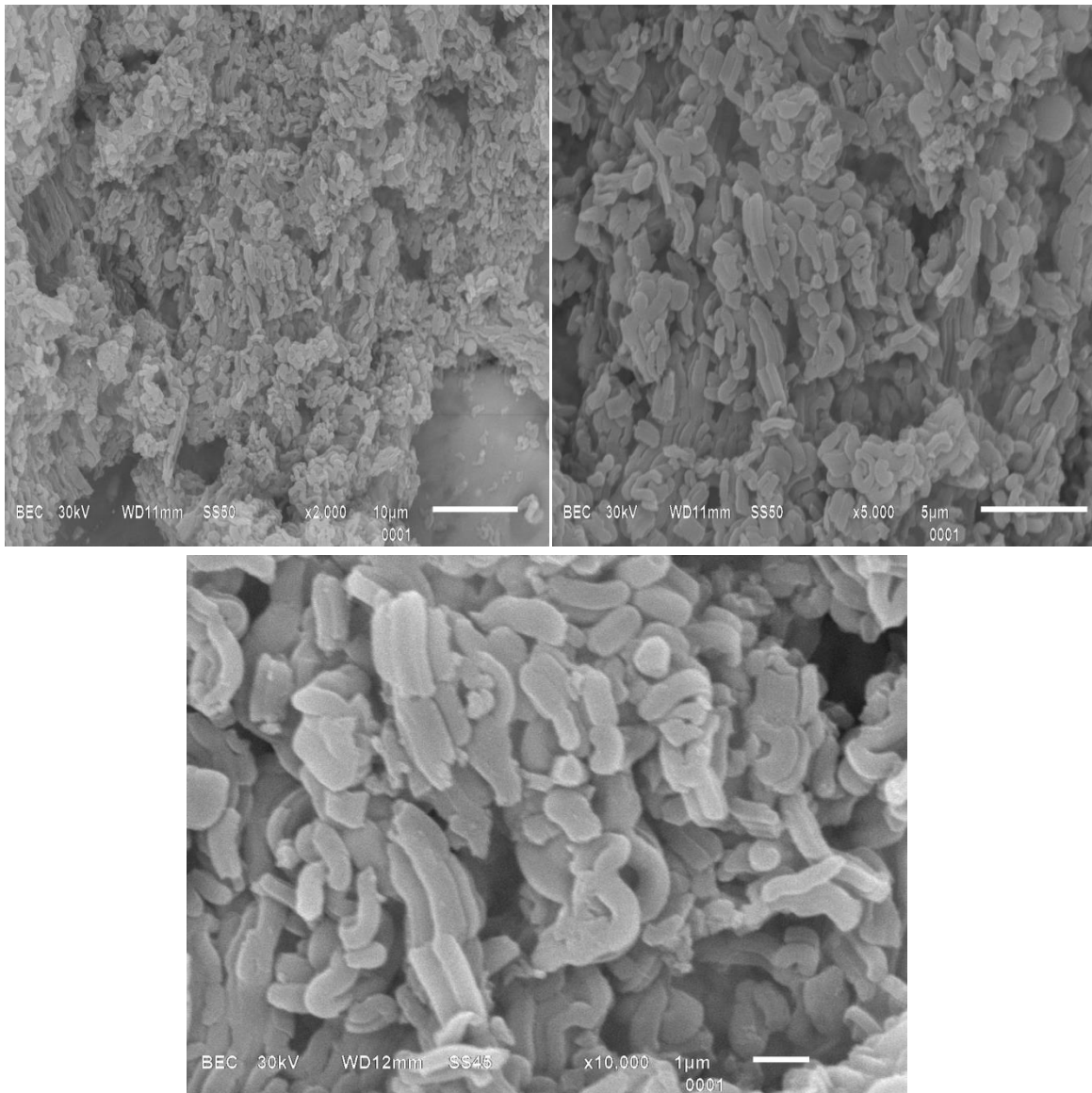


Figura 4.13. Micrografías MEB de SM2.

Las micrografías MET para SM2 de la Figura 4.14, muestran que el agente estructurante imprimió un arreglo ordenado a la estructura porosa del material. Claramente se pueden observar empaquetamientos hexagonales de largos poros de forma cilíndrica, tomados a lo largo de su eje y de frente, mostrando sus bocas y las paredes de los poros.



Figura 4.14. Micrografías MET de SM2.

De la comparación entre las isotermas del material padre SM2 y los materiales derivados CSM2 y HSM2 (Figura 4.3), se dedujo que estos materiales conservaron mucho mejor las propiedades de textura del material padre, que en el caso de los materiales derivados de la sílice ordenada SM1. En efecto, las micrografías MET de las Figuras 4.15 y 4.16 muestran que la morfología de las partículas de los materiales CSM2 y HSM2 esencialmente se conservó después

de los procesos de injerto de Cs y de anclado de HPW, respectivamente. No obstante, es claro que dichos procesos si afectaron su morfología y estructura, particularmente en el caso de HSM2 (Figura 4.16) que además exhibió una coloración ligeramente beige.

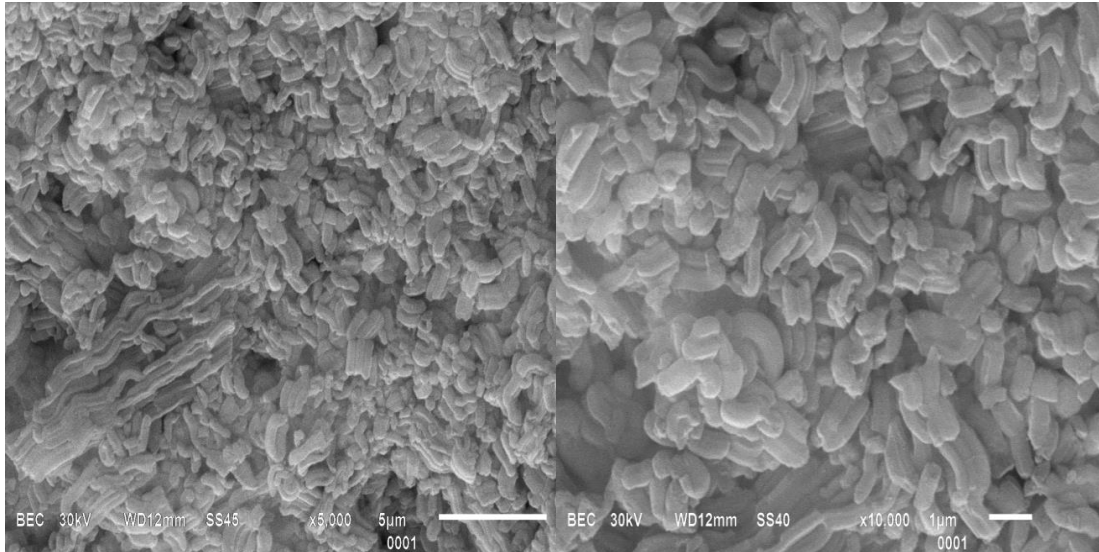


Figura 4.15. Micrografías MEB de CSM2.

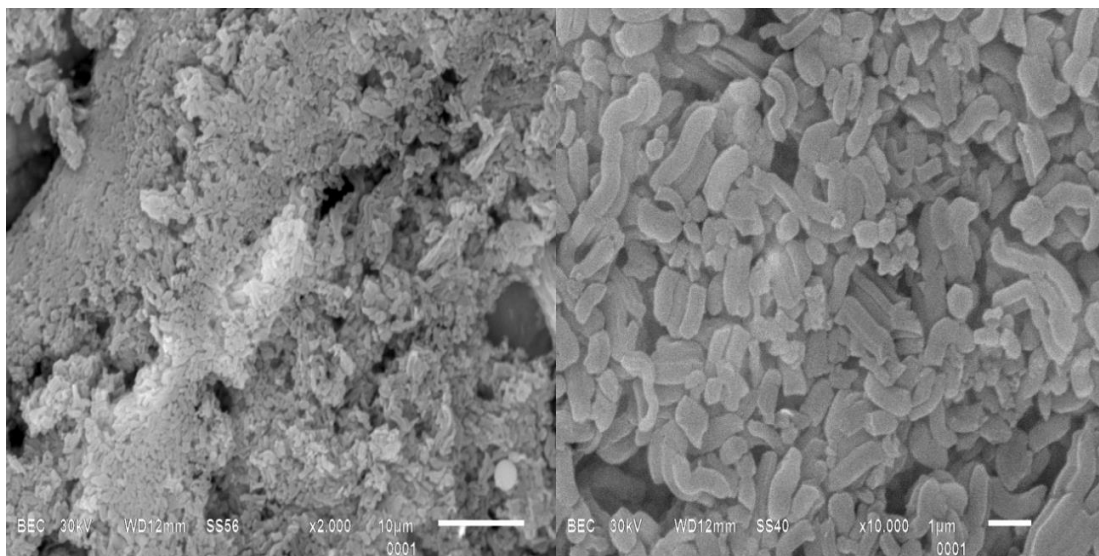


Figura 4.16. Micrografías MEB de HSM2.

Del mismo modo, las micrografías MET para los materiales CSM2 y HSM2 son evidencia de que esencialmente conservaron las características texturales del material padre SM2 (Figuras 4.17 y 4.18), después del proceso de impregnación por vía húmeda y del proceso de calcinación. Esta evidencia también sugiere que la estructura de la sílice meso-ordenada SM2 resultó química, mecánica y térmicamente más estable, que la estructura de la sílice meso-ordenada del tipo SM1. La estructura del sistema de poros de los materiales SM2, CSM2 y HSM2, es congruente con el ciclo de histéresis H1 exhibido por sus isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

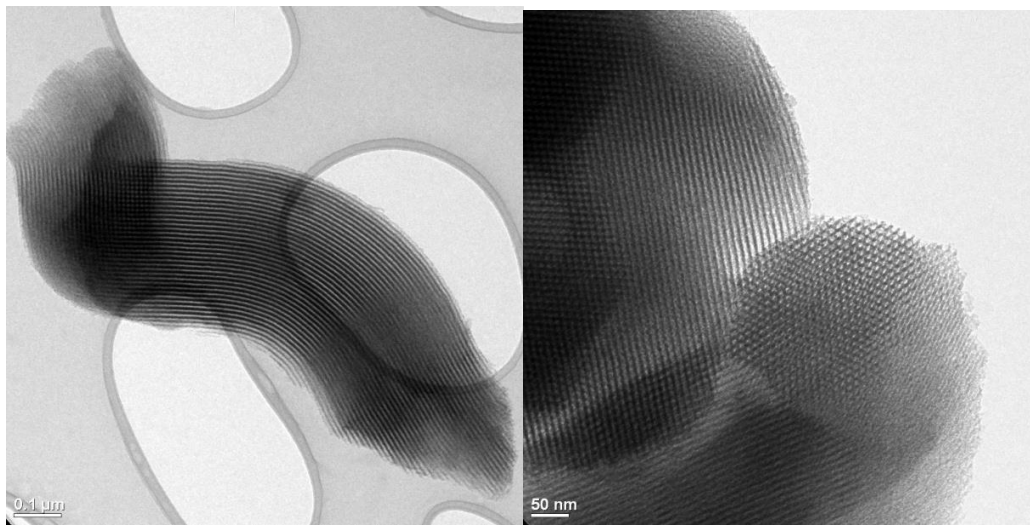


Figura 4.17. Micrografías MET de CSM2.

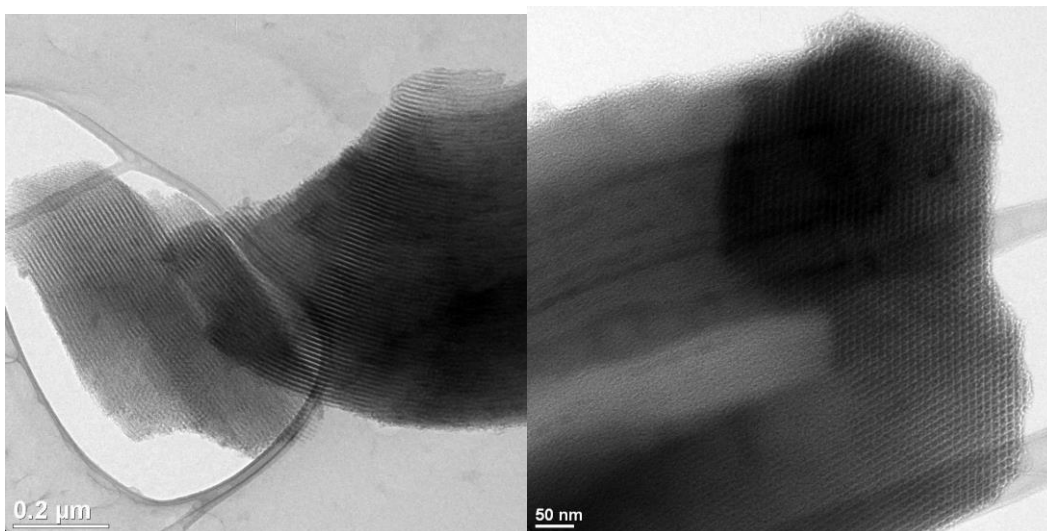


Figura 4.18. Micrografías MET de HSM2.

Para el caso del óxido mixto MAO, las micrografías MEB que se muestran en la Figura 4.19 revelan que se trata de un material completamente amorfo constituido de aglomerados de partículas irregulares en forma y tamaño. Estas mismas características se revelan en las micrografías MET de la Figura 4.20, es decir, un sólido constituido de partículas irregulares aparentemente planas y una estructura mesoporosa desarrollada completamente desordenada, pero más o menos regular en la forma y tamaño de los poros; estas mismas características también fueron inferidas del análisis de la isoterma de adsorción Tipo IV y de su ciclo de histéresis H1, obtenidos mediante análisis por fisisorción de nitrógeno.

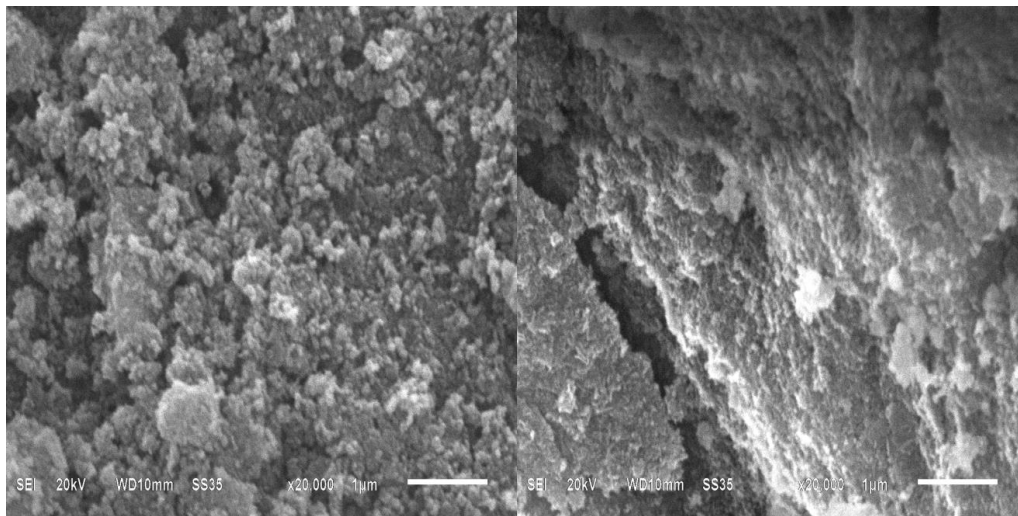


Figura 4.19. Micrografías MEB del material MAO.

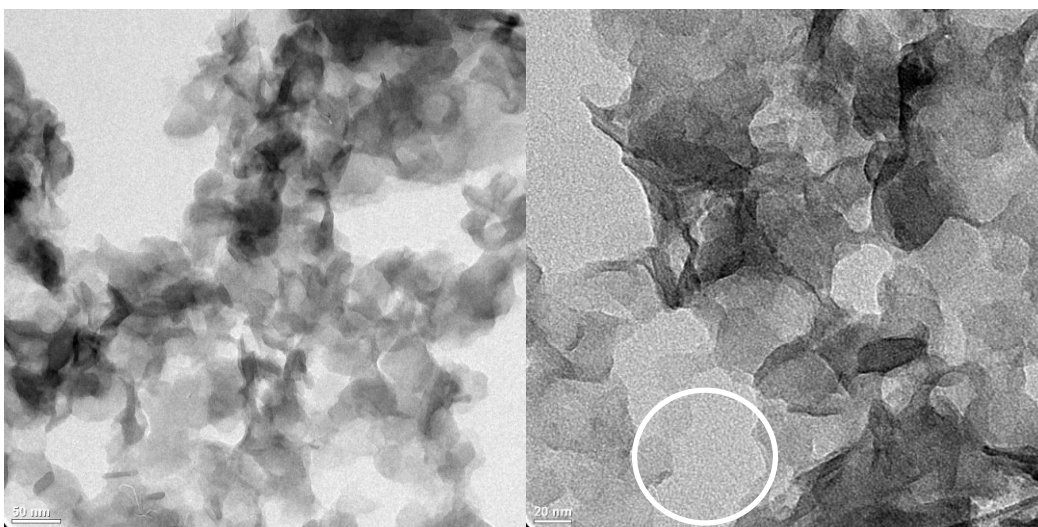


Figura 4.20. Micrografías MET del material MAO.

Finalmente, las micrografías MEB de la Figura 4.21 para el material compuesto CMO, muestran que se trata de un sólido constituido de partículas amorfas y compactas, con aspecto cristalino.

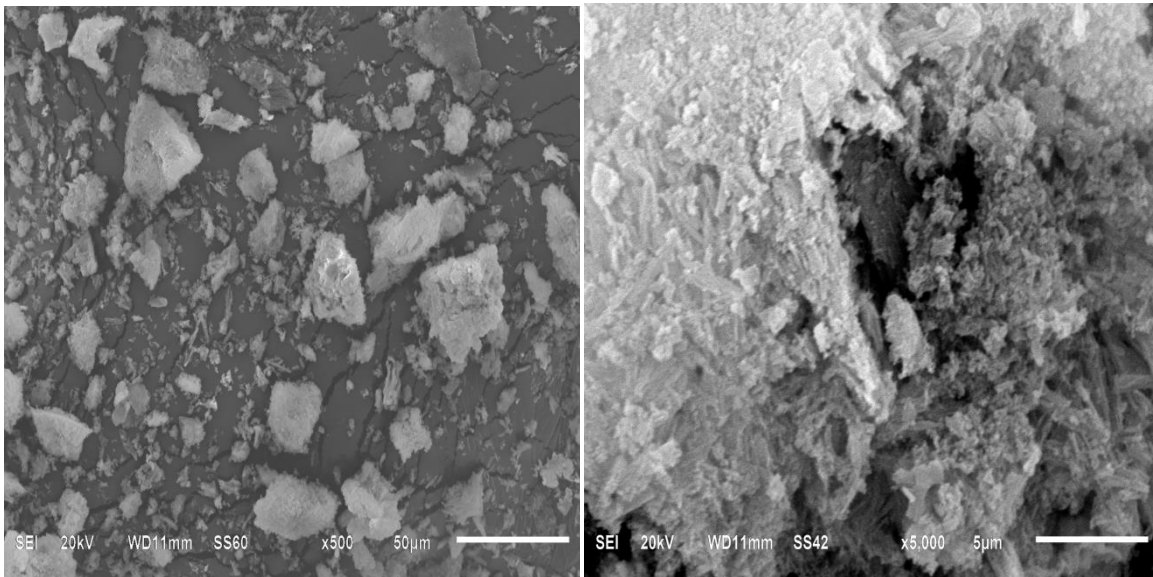


Figura 4.21. Micrografías MEB del compuesto CMO.

Para este mismo material, la magnificación de la microscopía MET que se muestra en la Figura 4.22 logra identificar partículas individuales compactas de forma esférica que revelan un rasgo interesante, las zonas oscuras parecen corresponder a residuos del aerogel de carbono que fue utilizado para imprimir mesoporosidad al óxido de magnesio deseado originalmente. Esta aseveración encuentra sustento en el hecho de que este material no presentó el color blanco característico del MgO, sino una coloración ligeramente grisácea.

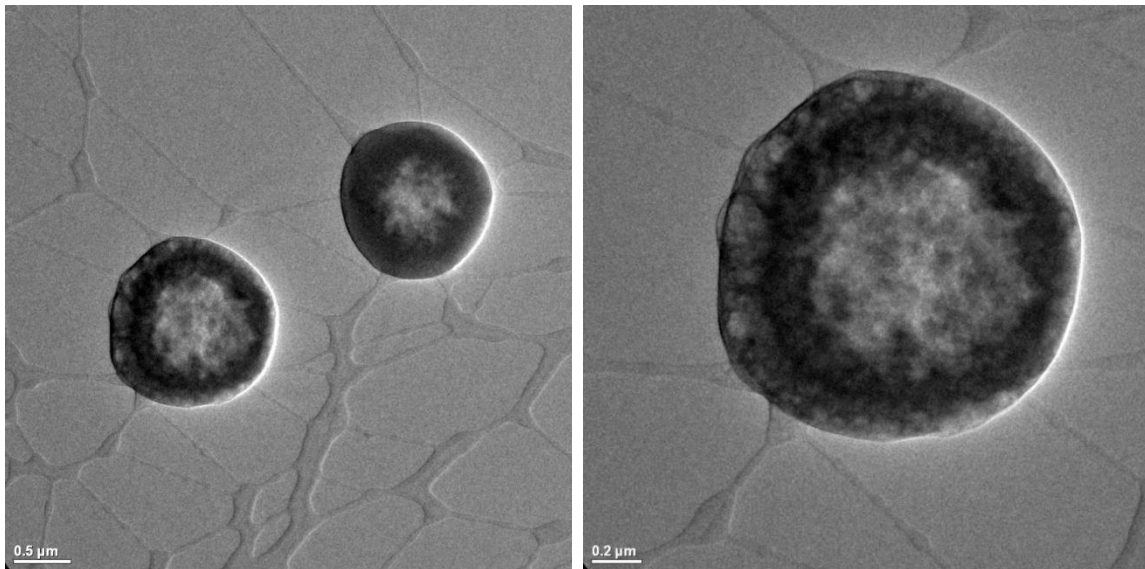


Figura 4.22. Micrografías MET del compuesto CMO.

4.1.3. Análisis por espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EED).

Paralelo al análisis por MEB, también se realizó un análisis químico elemental por EED, analizando la radiación X emitida por los materiales después de bombardearlos con el haz de electrones, mediante un accesorio especial del microscopio.

En las Figuras 4.23 a 4.29, así como en las Tablas 4.2 a 4.8, se muestran los resultados cuantitativos del análisis elemental realizado a los materiales sintetizados mediante la técnica EED. En general, dichos análisis confirmaron la presencia de los elementos químicos esperados para cada material, según su preparación, excepto en el caso de CSM2 y HSM2 para los que no fue registrada radiación X característica de los elementos cesio y fósforo, probablemente debido a una baja proporción que dificultó su identificación.

El análisis EED del material designado como CMO, que ha sido referido como material compuesto carbono-óxido de magnesio, también confirmó la presencia de una cantidad sustantiva de carbono residual, después de la pirolisis del aerogel de carbono empleado como plantilla dura para la síntesis de MgO mesoporoso.

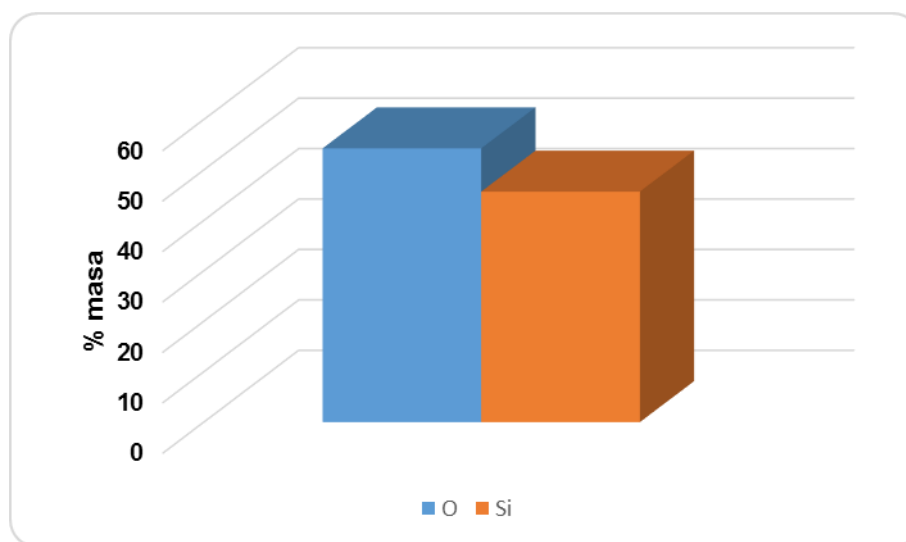


Figura 4.23. EED del material SM1.

Tabla 4.2. Porcentaje atómico y en peso de los elementos en el material SM1.

Elemento	% Masa	% Atómico
O	54.29	67.59
Si	45.71	32.41
Total	100.00	100.00

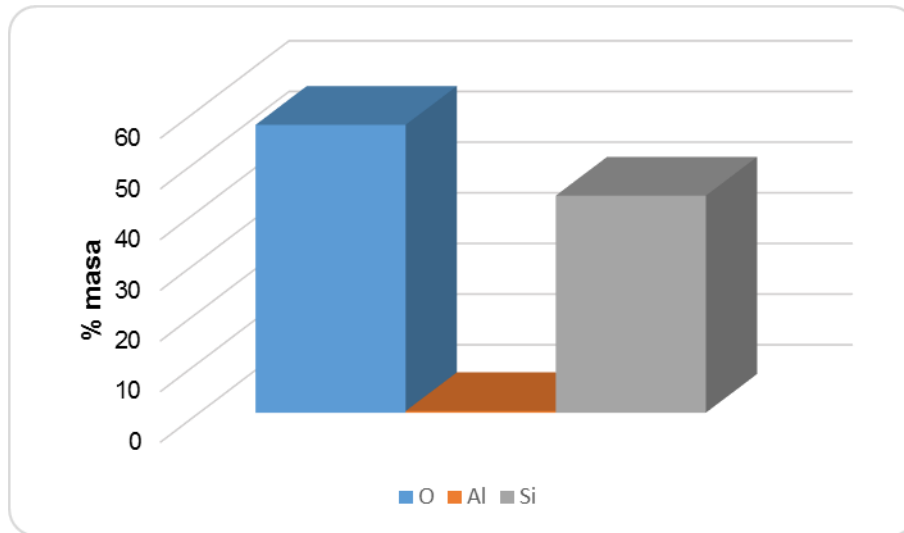


Figura 4.24. EED del material ASM1.

Tabla 4.3. Composición química del material ASM1.

Elemento	% Masa	% Atómico
O	56.83	69.79
Al	0.33	0.24
Si	42.85	29.97
Total	100.00	100.00

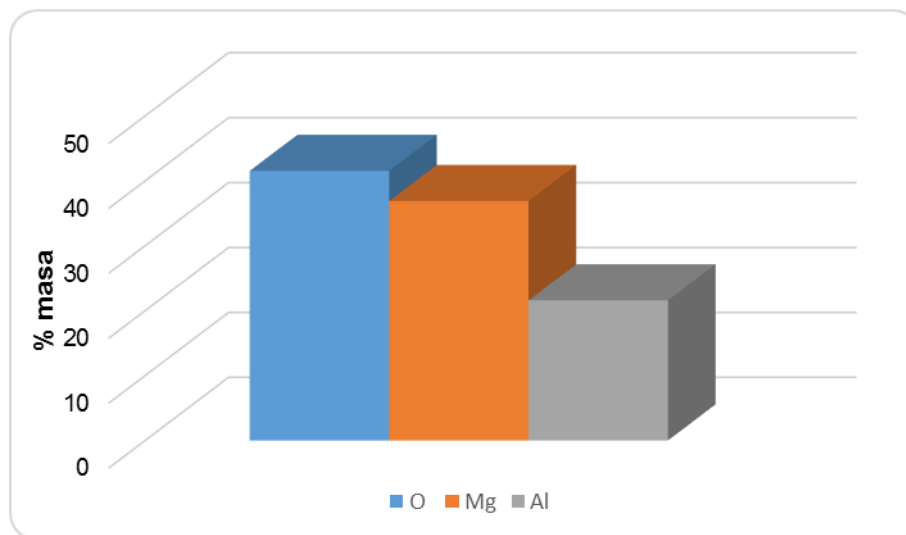


Figura. 4.25. EED del material MAO.

Tabla. 4.4. Composición química del material MAO.

Elemento	% Masa	% Atómico
O	41.53	52.84
Mg	36.88	30.88
Al	21.59	16.28
Total	100.00	100.00

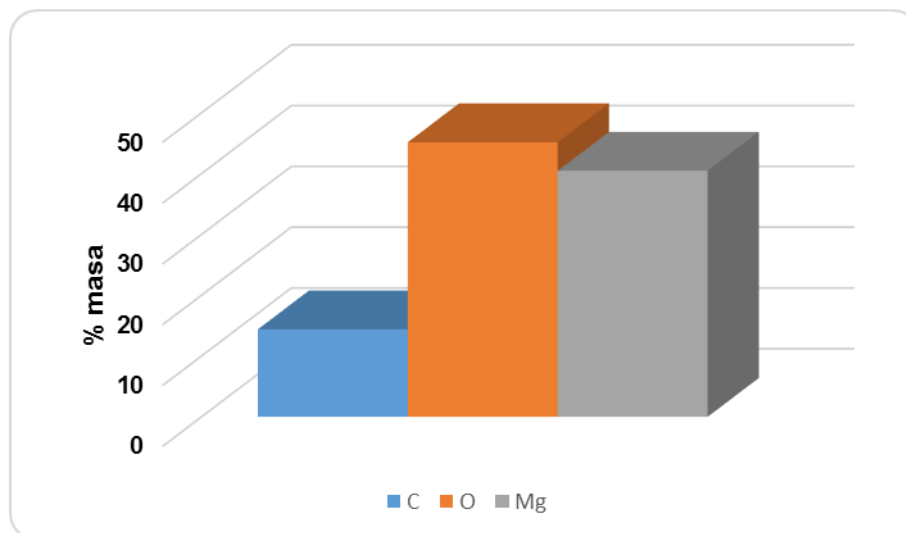


Figura 4.26. Espectro EED del material CMO.

Tabla 4.5. Composición química del material CMO.

Elemento	% Masa	% Atómico
C	14.38	21.06
O	45.15	49.65
Mg	40.47	29.28
Total	100.00	100.00

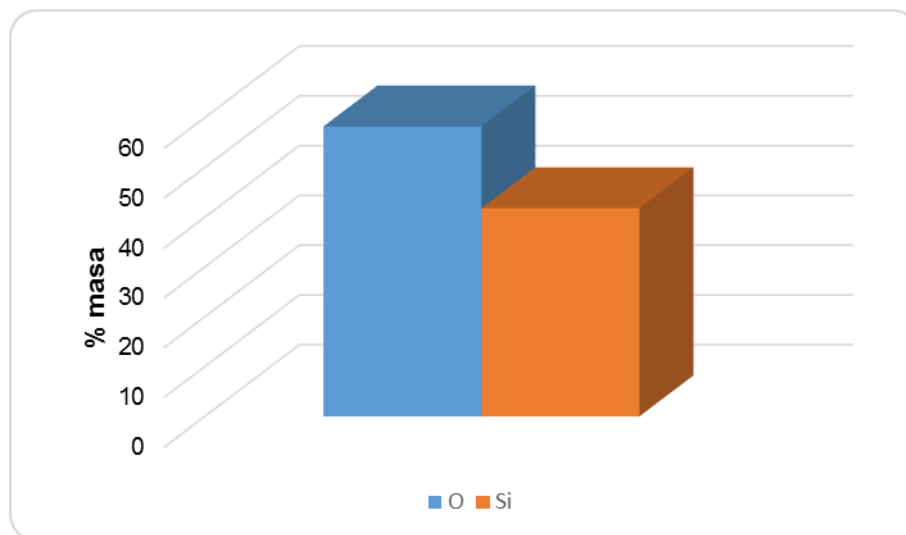


Figura 4.27. EED de la sílice tipo SM2.

Tabla 4.6. Composición química de la sílice SM2.

Elemento	% Masa	%Atómico
O	58.21	70.98
Si	41.79	29.02
Total	100.00	100.00

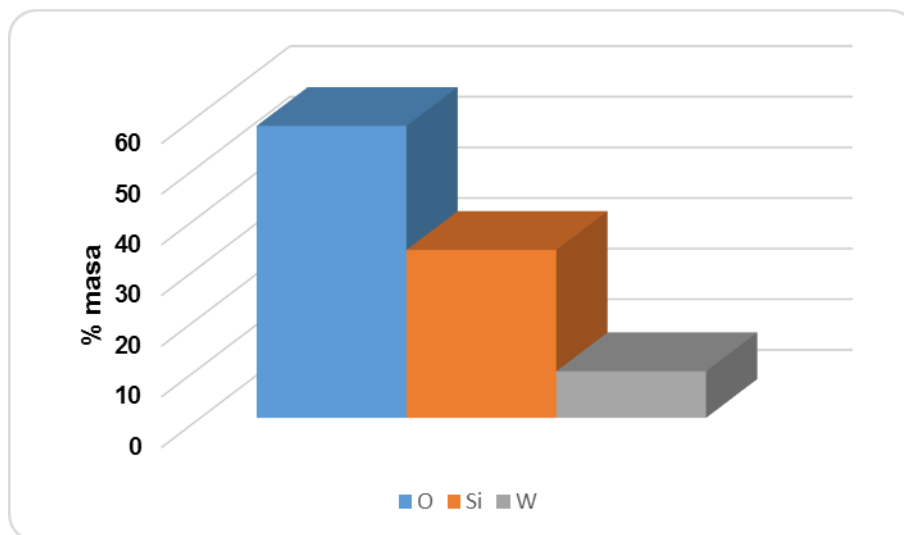


Figura 4.28. EED del material HSM2.

Tabla. 4.7. Composición química del material HSM2.

Elemento	% Masa	% Atómico
O	57.65	74.55
Si	33.15	24.41
W	9.20	1.04
Total	100.00	100.00

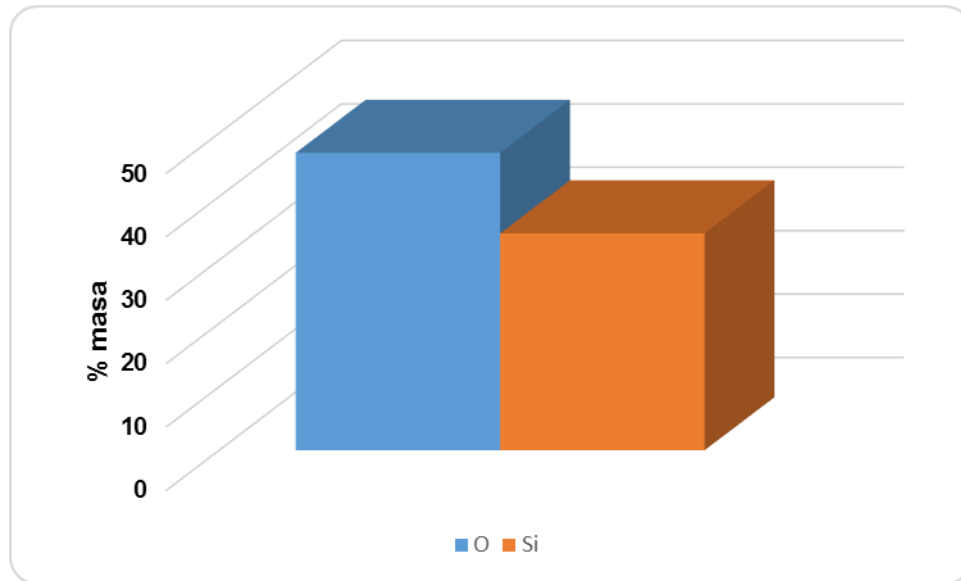


Figura 4.29. EED del material CSM2.

Tabla 4.8. Composición química del material CSM2.

Elemento	% Masa	% Atómico
O	46.91	55.96
Si	34.21	23.25
Total	100.00	100.00

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

El análisis DRX a ángulo bajo de los materiales SM1 y AMS1 (Figura 4.30), muestra el pico de refracción d_{100} a $2\theta \cong 2.3$ grados, característico de poros arreglados en empaquetamientos hexagonales en sílices meso-estructuradas [56]. Sin embargo, no se trata de una señal intensa y estrecha, esto significa que los materiales en cuestión realmente son más amorfos que ordenados. El análisis por microscopía electrónica mostró que el ordenamiento de largo rango del sistema de poros en estos materiales solo era parcial, ya que se observaron grandes porciones de los mismos donde el ordenamiento fue destruido, probablemente durante los procesos de impregnación o de calcinación; este resultado se reflejó en la disminución de la superficie específica del material injertado ASM1, que tiene el pico de refracción menos intenso en la Figura 4.30.

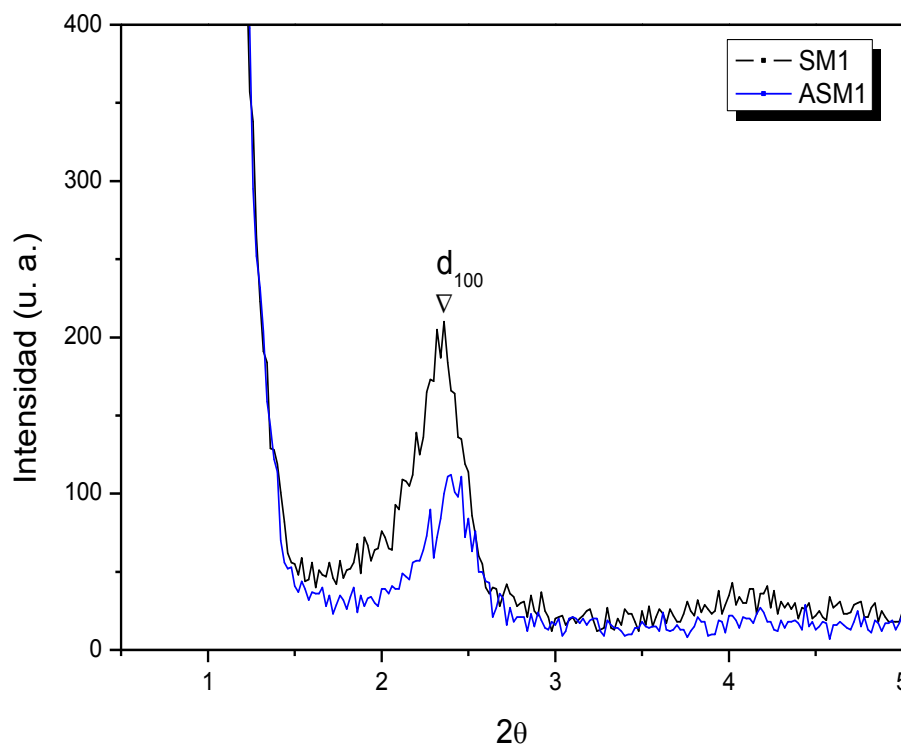


Figura 4.30. Difractogramas a ángulo bajo de SM1 y ASM1.

El análisis DRX a ángulo alto mostró picos de difracción anchos y de baja intensidad a valores 2θ en el rango de 20 a 25 grados, que corresponden a SiO_2 amorfa en el caso de SM1 (Figura 4.31), y a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ amorfa en la fase alúmina en el caso del material injertado ASM1 (Figura 4.31), según la comparación con

difractogramas de patrones en las bases de datos JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards —International Centre for Diffraction Data) para dichas fases. Cabe aclarar que las difracciones a ángulo bajo d_{100} , d_{110} , d_{200} y d_{210} , características de sílices meso-estructuradas, sólo reflejan ordenamiento en el sistema de poros, más no grado alguno de cristalinidad; las paredes de los arreglos ordenados de poro actúan como planos ordenados de reflexión.

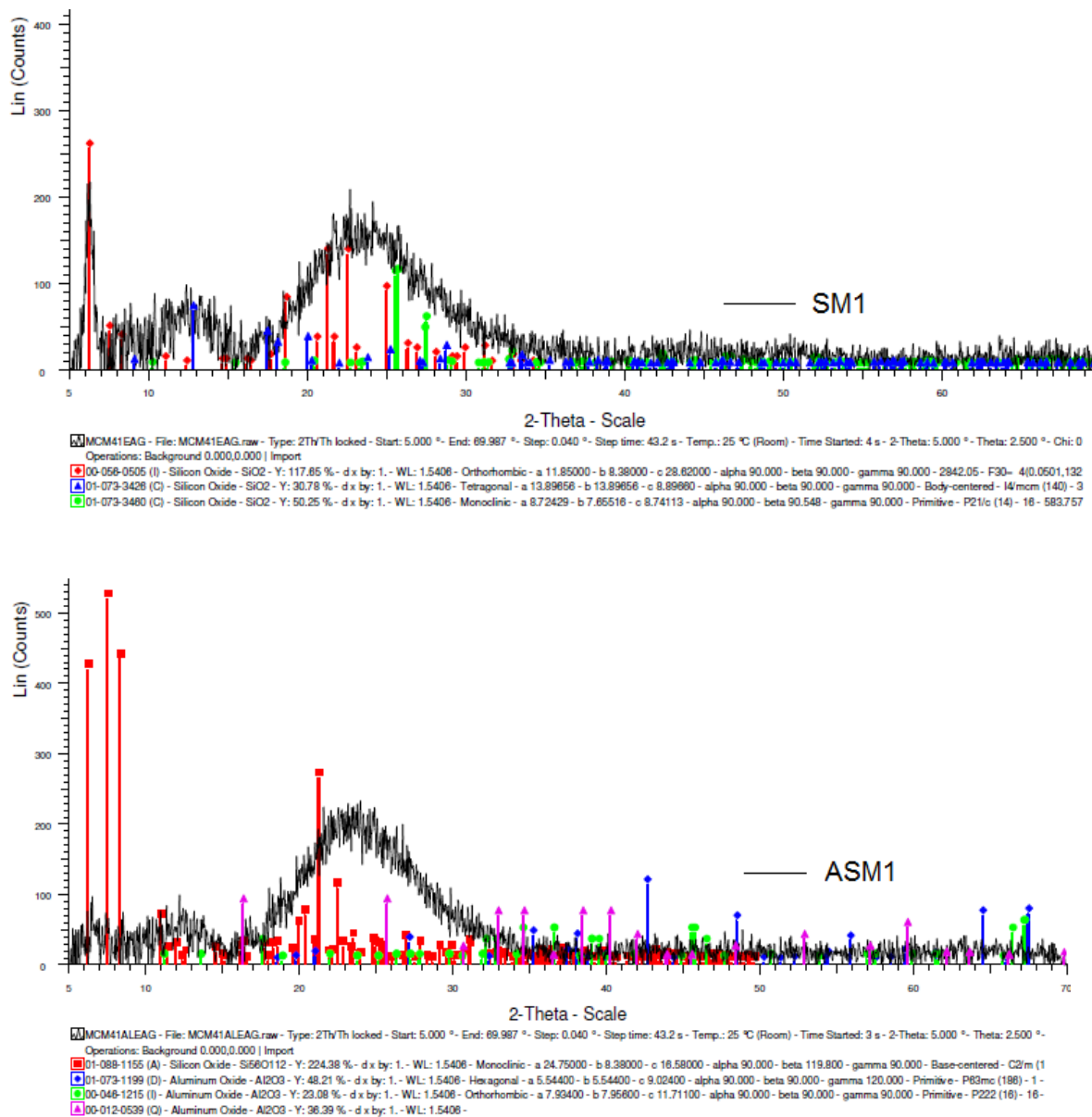


Figura. 4.31. Difractogramas a ángulo alto de SM1 y ASM1, comparado con patrones de la base de datos JCPDS-ICDD.

Los patrones de difracción de los materiales SM2, CSM2 y HSM2, son evidencia de que se trata de sílices realmente meso-estructuradas (Figura 4.32), ya que se observa la señal característica intensa y estrecha que corresponde a la reflexión d_{100} en $2\theta \cong 1^\circ$, además de las reflexiones d_{110} y d_{200} en $2\theta \cong 1.7^\circ$ y 1.9° respectivamente, más pequeñas. Nótese que la intensidad de la reflexión d_{100} disminuye en el orden $SM2 > CSM2 > HSM2$, como señal de que en ese orden se pierde ordenamiento en el sistema de poros. Este mismo resultado fue evidenciado por el análisis MEB, que mostró destrucción de la estructura de cierta fracción de las partículas de estos materiales por efecto de los procesos de impregnación y calcinación (Figuras 4.15 y 4.16), lo que también derivó en una disminución de la superficie de dichos materiales como se concluyó del análisis de propiedades texturales.

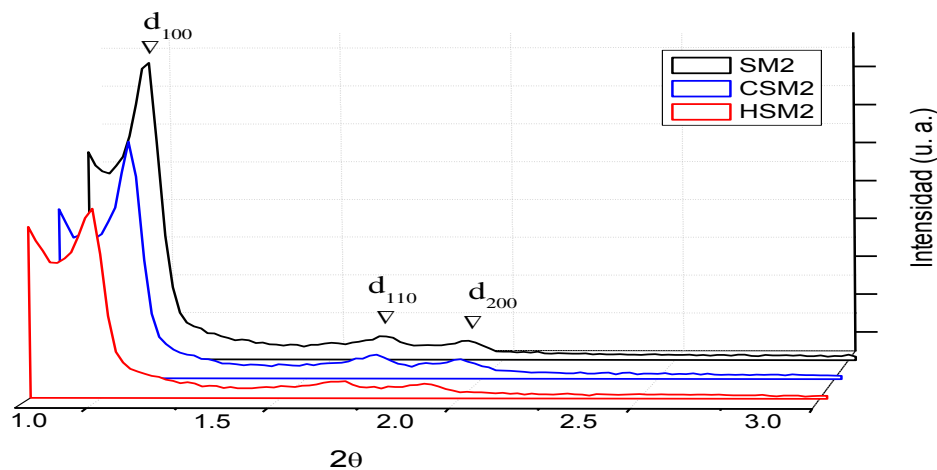


Figura. 4.32. Difractograma a ángulo bajo de SM2, CSM2 y HSM2.

Los difractogramas a ángulo alto para CSM2 y HSM2 corresponden a materiales típicamente amorfos. El pico ancho de refracción en el difractograma de la Figura 4.33 resulta de la superposición de señales que evidencian la presencia de la fase predominante SiO_2 , así como de las fases $CsSi$ y CsO_2 ; aparentemente, el cesio fue incorporado en dos formas químicas diferentes (Figura 4.33). De manera similar, el difractograma de la Figura 4.34 también revela la naturaleza amorfa de HSM2 y el hecho de que el heteropoliácido fue incorporado como una especie de óxido de tungsteno y fósforo en la fase PW_3O_{11} , a la matriz de óxido de silicio SM2.

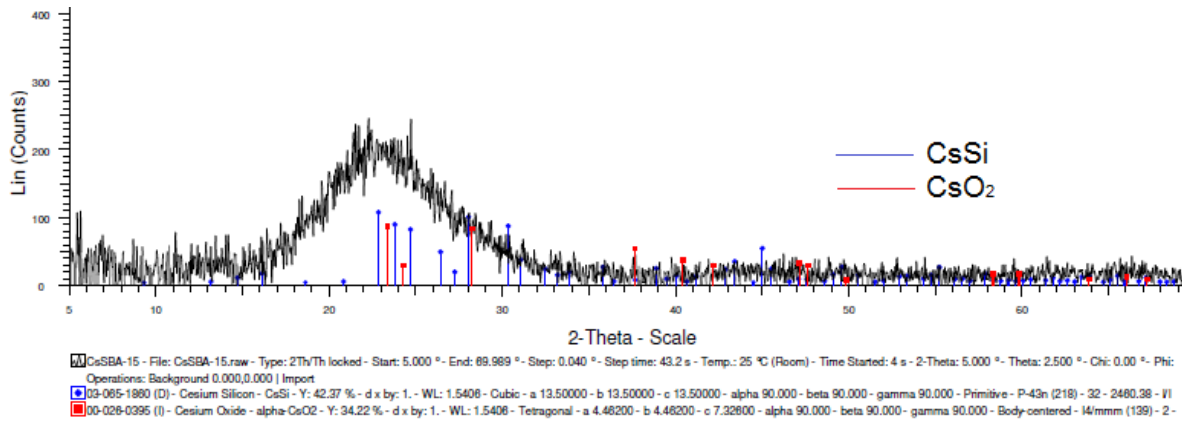


Figura. 4.33. Difractograma a ángulo alto de CSM2, comparado con patrones de la base de datos JCPDS-ICDD.

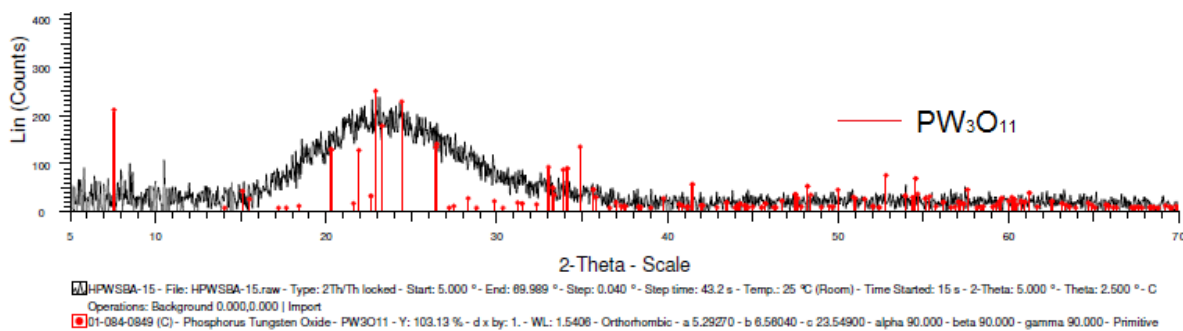


Figura. 4.34. Difractograma a ángulo alto de HSM2, comparado con patrones de la base de datos JCPDS-ICDD.

Finalmente, en las Figuras 4.35 y 4.36 se muestran los difractogramas a ángulo alto registrados para los materiales MAO y CMO. Los tres picos de refracción en el difractograma de la Figura 4.35 son característicos de un óxido mixto de magnesio y aluminio, constituido de partículas grandes y amorfas. El pico de refracción en $2\theta \cong 35.5^\circ$ es típico de la fase alúmina (Al_2O_3), mientras que los picos de refracción en 2θ igual a 43° y 63° lo son de la fase periclusa de MgO .

La Figura 4.36 muestra el difractograma del compuesto CMO, donde se observan las señales características de la fase periclusa de MgO altamente

crystalina en valores de $2\theta \cong 37^\circ$, 43° y 62.5° . Además se observan otras dos señales en $2\theta \cong 35.5^\circ$ y 38.5° que se infieren pertenecen a la presencia de C, ya que comparando con un difractograma de MgO puro, únicamente aparecen los tres picos antes descritos.

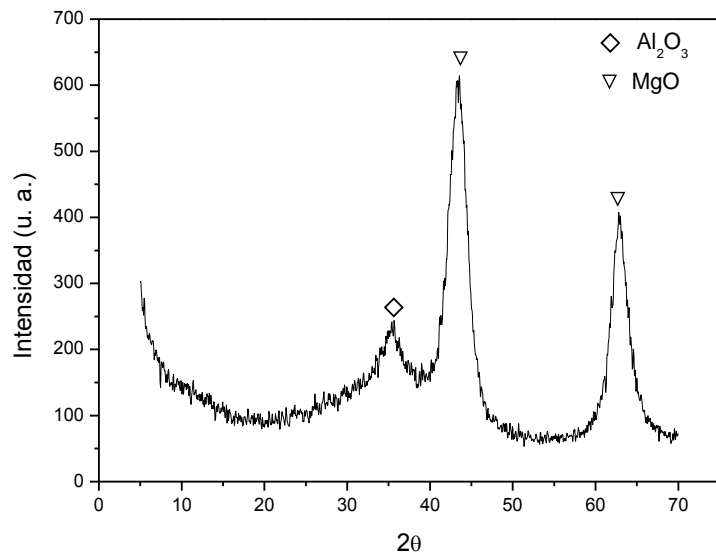


Figura 4.35. Patrón de difracción de rayos X del material MAO.

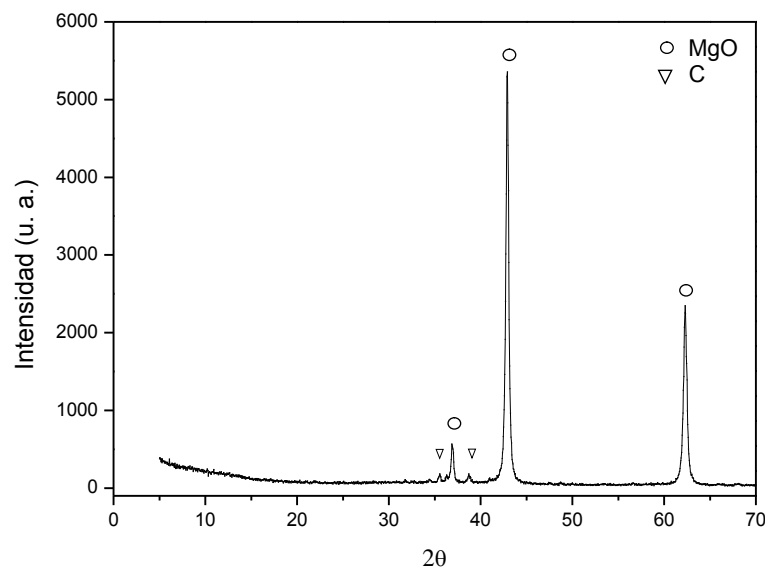


Figura 4.36. Patrón de difracción de rayos X del material CMO.

4.1.5. Análisis por desorción a temperatura programada (DTP).

Las sílices puras mesoestructuradas tipo SM1 o SM2, son materiales aislante y prácticamente inertes; son materiales que típicamente presentan una acidez muy pequeña y muy débil [57, 58]. Sin embargo, para aplicaciones en catálisis o adsorción, la química superficial de estos materiales puede ser modificada incorporando diversas especies (e. g., Al, Cs, HPW, etc.); estas especies pueden ser incorporadas por técnicas in situ o post-síntesis [59, 60].

La acidez y basicidad de un sólido puede ser detectada y evaluada, mediante la técnica de DTP 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 generalmente son heterogéneas tanto estructuralmente como energéticamente, las especies de una fase fluida puesta en contacto con ella son quimisorbidas con diferentes fuerzas. De este modo, si el sólido es calentado 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 °C lo hacen desde sitios débiles, si las sondas desorben entre 300 y 600 °C se considera que lo hacen desde sitios de fuerza media, mientras que si desorben a temperaturas mayores a 600 °C entonces los sitios son de fuerza alta.

En la Figura 4.37 se muestran los resultados del análisis DTP- NH_3 realizado a los materiales con supuestas propiedades ácidas, según su composición química. Se confirmó experimentalmente que el material ASM1 tiene la mayor población de sitios de naturaleza ácida (acidez) dividida en dos grandes grupos, una población predominante de sitios con fuerza débil y media, y una población pequeña de sitios de fuerza alta desorbiendo NH_3 a más de 700 °C.

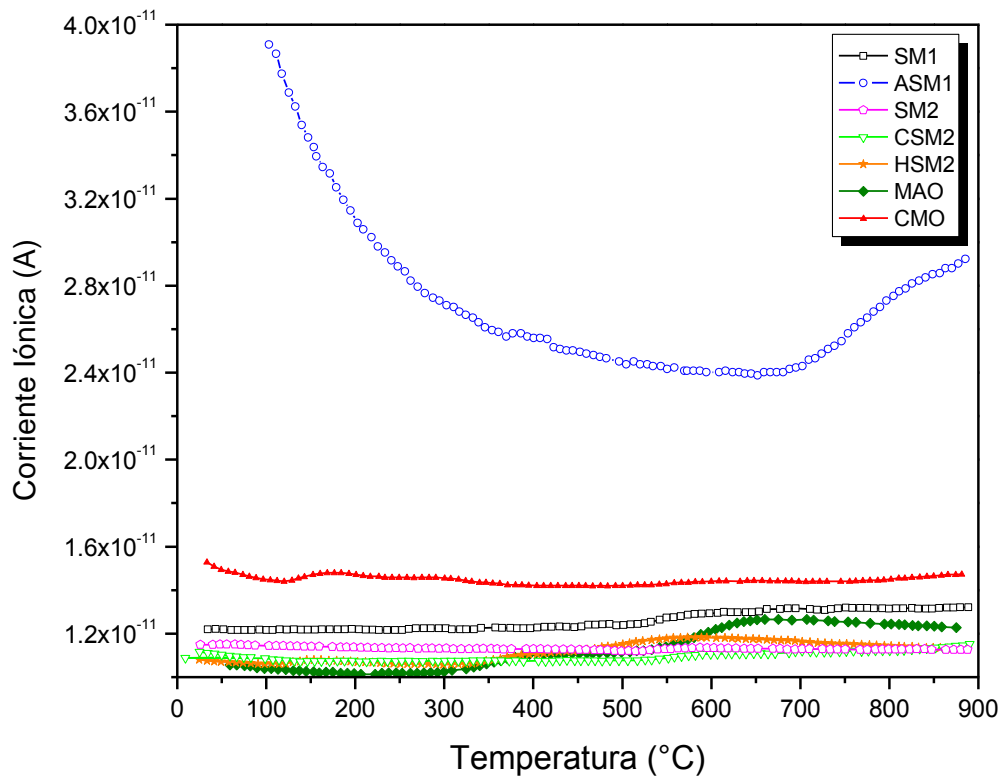


Figura 4.37. Perfiles DTP- NH_3 para los materiales con propiedades ácidas.

Para comparar cuantitativamente la acidez o la basicidad de los diferentes materiales sintetizados, se compararon los valores de las áreas bajo las curvas de los perfiles DTP correspondientes, obtenidos por integración. Cada punto sobre una curva DTP equivale a la cantidad de moléculas sonda desorbidas a una temperatura dada. Por tanto, el área bajo la curva es equivalente al total de moléculas desorbidas en todo el rango de temperatura, es decir, al número de sitios activos presentes en la superficie del sólido analizado. En la Tabla 4.9 se presentan estos valores como acidez y basicidad relativas; ASM1 y CSM2 aparecen como los sólidos con mayor acidez y basicidad, respectivamente.

Tabla 4.9. Acidez y basicidad relativa de los materiales estudiados.

Material	Acidez Relativa (x 10⁻⁸)	Basicidad Relativa (x 10⁻⁸)
SM1	1.07	-
ASM1	2.12	-
SM2	0.98	-
CSM2	0.95	1.0
HSM2	0.96	-
MAO	0.92	0.50
CMO	1.23	0.71

De acuerdo con los valores de acidez que se reportan en la Tabla 4.9, los materiales CMO, HSM2 y MAO exhibieron una menor acidez en ese orden, casi la mitad de la acidez que ASM1. Aun así, los perfiles DTP-NH₃ de los materiales MAO y HSM2, indican que desorbieron una pequeña cantidad de moléculas de NH₃ a temperatura mayor a 500 °C, indicando la presencia de igual cantidad de sitios ácidos fuertes en su superficie.

En el caso de CMO, es claro que los rasgos de acidez se deben a la fase de carbono residual dejado por la pirolisis incompleta del aerogel usado para conferirle mesoporosidad a la fase de MgO, mientras que en el caso del óxido mixto MAO se deben a la fase alúmina. Cabe señalar que el carbón activado en presencia de oxígeno a unos 500 °C (llamado comercialmente carbón L) queda cargado positivamente y por tanto atrae moléculas básicas. Acorde con su composición química, se esperaba que HSM2 fuera un material fuertemente ácido. El resultado contrario obtenido, probablemente tiene que ver con la formación del óxido mixto PW₃O₁₁-SM2 que fue confirmado por el análisis DRX. Esto podría significar que el super-ácido HPW no se ancló en la superficie de la sílice como se esperaba, sino que probablemente el tratamiento térmico a 300 °C fue suficiente para descomponerlo e incorporar los elementos P y W a la superficie de la sílice como especies óxido.

Los perfiles DTP-CO₂ en la Figura 4.38 y los valores calculados de basicidad relativa resumidos en la Tabla 4.9, indican que la basicidad de estos materiales varía en el orden CSM2 > CMO > MAO, que de hecho es un resultado conocido, pero considerando a la fase MgO pura.

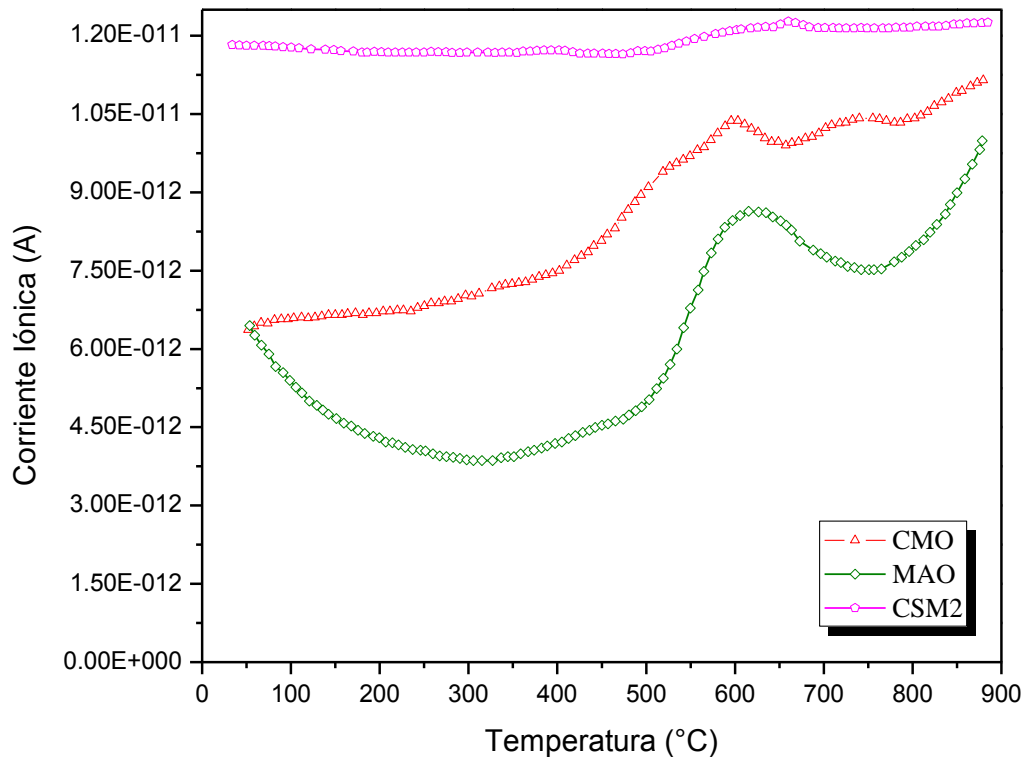


Figura 4.38. Perfiles DTP-CO₂ para los materiales CSM2, CMO y MAO.

De acuerdo con estos resultados, CSM2 aparece como el más básico de todos estos materiales, con una distribución de fuerza básica muy homogénea, apenas con una muy ligera predominancia de sitios de fuerza básica alta. En cambio, CMO y MAO, con menor basicidad, presentan poblaciones predominantes de sitios básicos fuertes; de acuerdo con su perfil DTP-CO₂, el óxido mixto de magnesio y aluminio exhibió dos poblaciones de sitios básicos, una menor de sitios de fuerza débil y otra mayor de sitios de básicos fuertes.

4.2. Caracterización catalítica de los materiales sintetizados.

4.2.1. Conversión de 2-Propanol.

A continuación se muestran los resultados de actividad y selectividad catalítica de los materiales sintetizados, usando como reacción de prueba la conversión de 2-propanol para caracterizar su posible acidez y/o basicidad. Como se mencionó en la parte experimental la reacción heterogénea se realizó en atmósfera inerte (flujo de nitrógeno) y atmósfera oxidante (flujo de aire), a fin de determinar en qué condiciones era más activa la superficie de los catalizadores.

4.2.1a. Conversión de 2-propanol en atmósfera inerte (flujo de N₂).

En las condiciones de reacción establecidas todos los materiales mostraron actividad catalítica para la conversión de 2-propanol según se podía adelantar del análisis DTP-NH₃, es decir, produjeron propeno, acetona y trazas de éter isopropílico, según el tipo de sitios activos predominantes en la superficie de dichos materiales.

En la Figura 4.39 se observan las curvas cinéticas de la reacción de deshidratación a 270 °C y en flujo de N₂, realizada sobre todos los materiales sintetizados. Como se esperaba, por su composición química los materiales ASM1 y HSM2 exhibieron la mayor acidez superficial, ya que produjeron propeno con un rendimiento de prácticamente 100%; este rendimiento fue alcanzado en casi 20 min y se mantuvo durante todo el tiempo de reacción seleccionado para monitorear la actividad de los materiales probados. El hecho de que HSM2 y ASM1, con diferencias en su fuerza ácida, exhiban prácticamente la misma actividad de deshidratación para el 2-propanol, es una confirmación de que dicha reacción es una reacción relativamente fácil que requiere de sitios activos ácidos de fuerza débil-media para ser promovida.

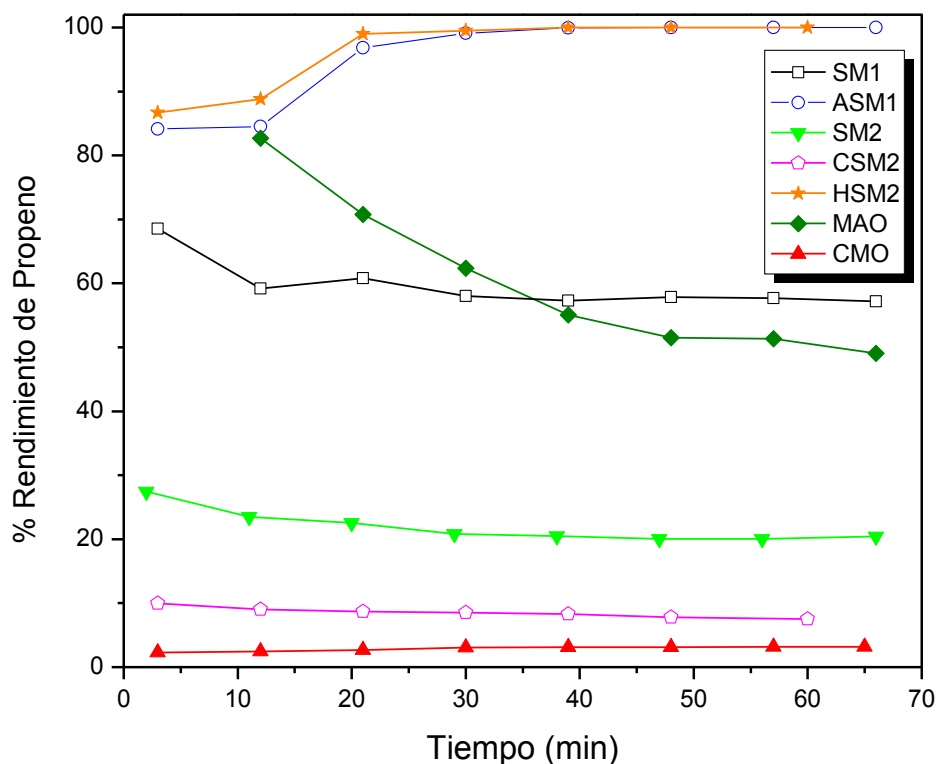


Figura 4.39. Rendimiento de propeno en la deshidratación de 2-propanol a 270 °C y en flujo de N₂.

Los resultados de la Figura 4.39 muestran que los sitios ácidos en MAO fueron rápidamente desactivados, en comparación con el resto de los materiales. El análisis DTP-NH₃ para este material mostró que tiene una población predominante de sitios ácidos fuertes, por tanto, es factible que en las condiciones de reacción el 2-propanol es reducido a residuos carbonosos que terminan bloqueando dichos sitios. Los rendimientos de propeno producidos por SM1 y SM2 son congruentes con la relativa acidez que es típica de dichos materiales. Finalmente, la pequeña actividad de deshidratación medida para CSM2 y CMO, también es congruente con el carácter fuertemente básico detectado en el análisis DTP-CO₂.

La caracterización por desorción a temperatura programada de los materiales MAO y CMO, reveló que tienen características tanto ácidas como básicas. La mayor acidez en MAO parece estar de acuerdo con su mayor

actividad hacia la deshidratación de 2-propanol (80-50 %), no obstante que la relación atómica Al/Mg es casi igual a la unidad. La alta actividad de MAO hacia la deshidratación de 2-propanol, puede explicarse en razón de que sus sitios ácidos son predominantemente fuertes.

Sin embargo, en el caso del composito CMO con una acidez relativa un poco mayor, el rendimiento de propeno apenas fue de un 3 %, mientras que el de acetona osciló entre 60 y 20 % debido a un fenómeno de desactivación. Este resultado aparentemente contradictorio, se explica ahora porque la mayor acidez de CMO corresponde a sitios de fuerza débil incapaces de promover la reacción de deshidratación, mientras que la menor basicidad de CMO corresponde a sitios de fuerza alta que promueven significativamente la deshidrogenación de 2-propanol. Este último resultado es interesante, si se toma en cuenta que la superficie específica de CMO es casi siete veces menor que la de MAO.

Finalmente, otro resultado interesante es el comportamiento de CSM2 en la conversión de 2-propanol bajo las condiciones descritas, 270 °C y flujo de N₂. Con una basicidad casi el doble de la de los materiales MAO y CMO, mostró una pequeña actividad hacia la deshidratación de 2-propanol con rendimiento cercano al 10 %, el cual decreció ligeramente en 60 min de prueba evidenciando una muy ligera desactivación. Sin embargo, el comportamiento más notable de este material evidenciado por su papel en la conversión de 2-propanol, es que simplemente no promovió la reacción de deshidrogenación y no se detectó la producción de acetona mediante el análisis cromatográfico.

Las posibles causas que expliquen el comportamiento de CSM2 pueden ser, por un lado, una bajísima carga de cesio incorporado a la superficie de la matriz de la sílice, que no pudo ser detectada mediante el análisis EED, por otro, la relativa homogeneidad energética de los sitios activos superficiales en CSM2, como evidencia su perfil DTP-CO₂ en la Figura 4.38.

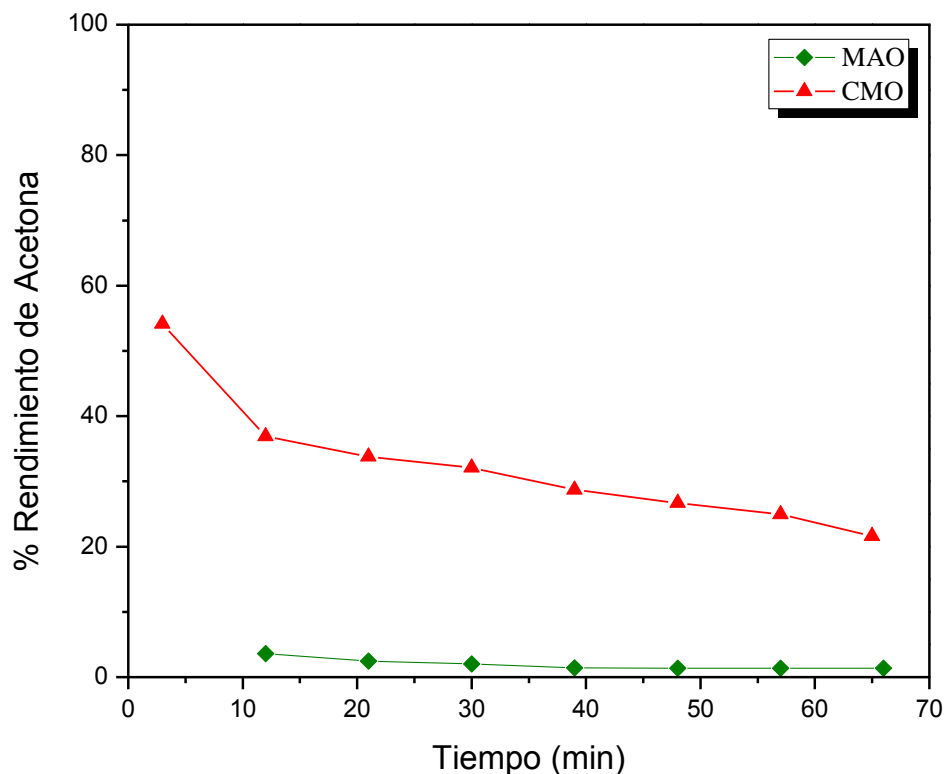


Figura 4.40. Rendimiento de acetona en la deshidrogenación de 2-propanol a 270 °C y en flujo de N₂.

Todos los materiales también fueron probados como catalizadores de la conversión de 2-propanol en flujo de N₂ a temperaturas diferentes a 270 °C, para estudiar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones de conversión (i. e., sobre la actividad de los materiales) y graficar las rectas de Arrhenius (log %R vs. 1/T, que no se muestran), para obtener las energías de activación de las reacciones de deshidratación y deshidrogenación involucradas, las cuales se resumen en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Energías de activación en la conversión de 2-propanol en atmósfera inerte (flujo de N₂).

Material	E _{AP} (kJmol ⁻¹)	E _{AA} (kJmol ⁻¹)	E _{AG} (kJmol ⁻¹)
SM1	86.7	---	86.7
ASM1	44.2	---	44.2
SM2	50.8	---	50.8
CSM2	75.8	---	75.8
HSM2	31.3	---	31.3
MAO	94.7	65.7	93.9
CMO	98.3	27.5	56.3

E_{AP}: Energía de activación de la reacción de deshidratación; E_{AA}: Energía de activación de la reacción de deshidrogenación; E_{AG}: Energía de activación de la reacción global.

Un análisis de los resultados en la Tabla 4.10 muestra, por ejemplo, porque los sitios ácidos en ASM1 son más activos en la deshidratación que aquéllos en SM1. La energía de activación requerida para dicha reacción es bastante menor sobre ASM1 que sobre SM1. Del mismo modo, los valores de las energías de activación para los procesos sobre HSM2 y ASM1 explican porque a 270 °C ambos materiales tienen prácticamente la misma actividad en la reacción de deshidrogenación. Finalmente, aunque MAO y CMO tienen mayor acidez relativa que basicidad, los valores de energía de activación para la reacción de deshidrogenación de 2-propanol indican que este proceso está facilitado energéticamente sobre los sitios básicos, que la deshidratación sobre los sitios ácidos.

4.2.1b. Conversión de 2-propanol en atmósfera oxidante (flujo de aire).

Tomando en cuenta que las superficies de los óxidos sólidos recién reactivadas en flujo de aire son muy activas y que, en general, la atmósfera de reacción es una variable que puede influir fuertemente la actividad y selectividad de los catalizadores, todos los materiales sintetizados fueron probados como catalizadores de la conversión de 2-propanol en flujo de aire y a 270 °C. En los gráficos de las Figuras 4.41 y 4.42, se muestran los rendimientos de propeno y acetona obtenidos del análisis cromatográfico de las mezclas de reacción. Los resultados mostrados en la Figura 4.41 indican que la actividad de todos los sólidos parece ser independiente de la atmósfera de reacción, salvo el caso del

óxido mixto MAO cuya actividad disminuye poco más del 10 %, junto con la desactivación de sus sitios activos ácidos.

En comparación con la reacción en atmósfera inerte, MAO mostró un aumento significativo en el rendimiento de acetona, mientras que CSM2 mostró actividad en la deshidratación y la deshidrogenación, comportamiento no observado en flujo de nitrógeno; los rendimientos a propeno y acetona fueron del orden de 10 % y permanecieron prácticamente constantes por 60 min.

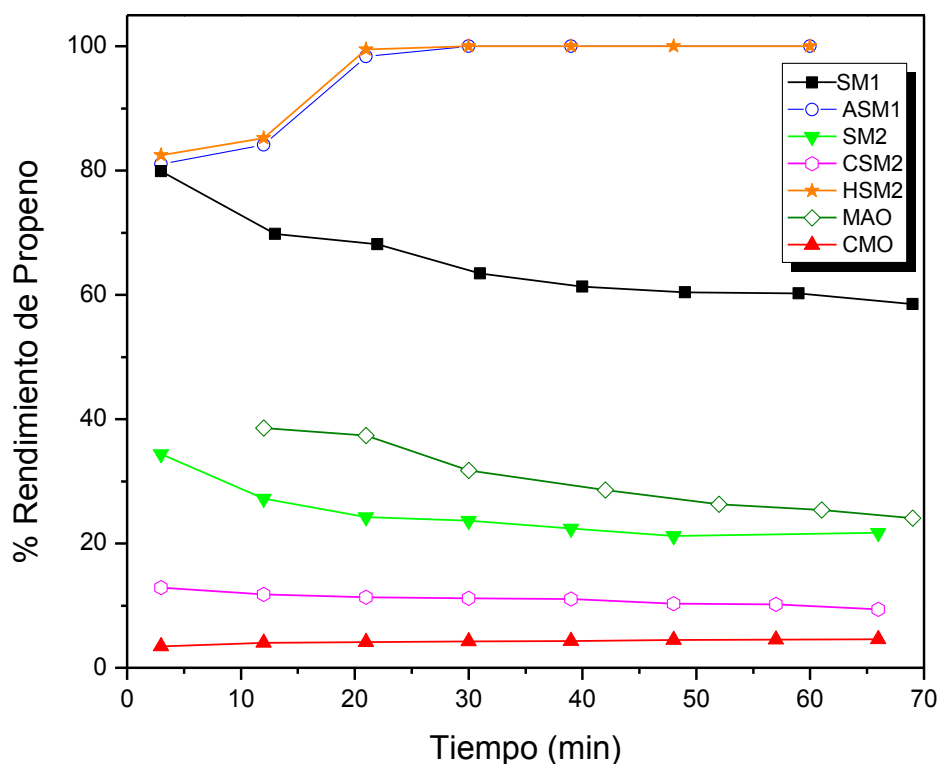


Figura 4.41. Rendimiento de propeno en la deshidratación de 2-propanol a 270 °C y en flujo de aire.

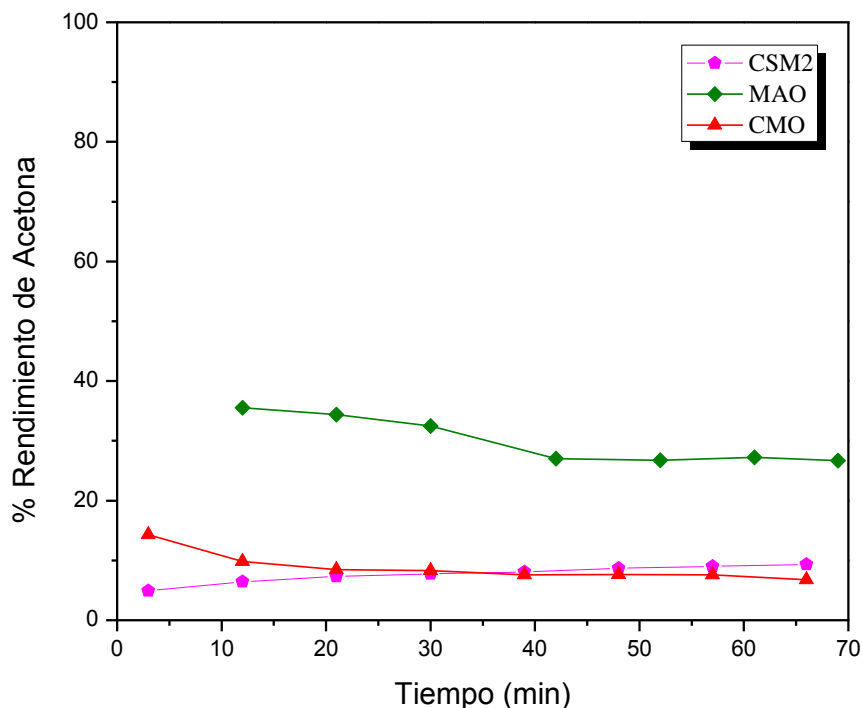


Figura 4.42. Rendimiento de acetona en la deshidrogenación de 2-propanol a 270 °C y en flujo de aire.

Tabla 4.11. Energías de activación en la conversión de 2-propanol en atmósfera oxidante (flujo de aire).

Material	E_{AP} (kJmol ⁻¹)	E_{AA} (kJmol ⁻¹)	E_{AG} (kJmol ⁻¹)
SM1	80.4	---	80.4
ASM1	41.4	---	59.7
SM2	51.7	---	51.7
CSM2	63.0	5.1	44.3
HSM2	13.2	---	13.2
MAO	50.1	14.6	24.1
CMO	89.5	59.3	71.6

E_{AP} : Energía de activación de la reacción de deshidratación; E_{AA} : Energía de activación de la reacción de deshidrogenación; E_{AG} : Energía de activación de la reacción global.

En la Tabla 4.11 se presentan las energías de activación para los procesos involucrados en la conversión de 2-propanol en atmósfera oxidante (flujo de aire). La mayor influencia de esta condición es en el comportamiento del material CSM2, el cual muestra una pequeña actividad en la deshidrogenación de 2-propanol.

4.2.2. Prueba catalítica usando la reacción de Claisen-Schmidt entre benzaldehído y acetofenona.

La reacción de condensación Claisen-Schmidt entre aldehídos y cetonas puede ser acelerada utilizando catalizadores ácidos o básicos, a través de mecanismos de reacción diferentes. Estas reacciones usualmente se llevan a cabo en fase homogénea líquida, empleando ácidos y bases minerales en alta concentración, y en algunos casos ácidos de tipo Lewis.

En la Figura 4.43 se presenta la ecuación química de la reacción de condensación entre benzaldehído y acetofenona, la cual puede ser catalizada por ácidos o por bases minerales. El producto principal benzalacetofenona (*quercetina*) tiene la estructura molecular más sencilla de una familia de sustancias conocidas como chalconas, que a su vez son un subgrupo de una familia más amplia conocida como flavonoides (flavonas, flavonoles, flavanonas, flavanonoles y antocianidinas). Todos estos compuestos son productos metabólicos secundarios producidos por muchas plantas y son las sustancias que confieren color a sus flores y frutos. Los flavonoides tienen otra virtud más importante, protegen a las plantas de la radiación UV, así como de ciertas enfermedades y plagas. Lo más significativo de todo esto, es que en medicina tradicional se ha sabido por mucho tiempo que estas mismas sustancias también pueden servir para prevenir o combatir muchos padecimientos importantes de la salud en los seres humanos.

Las chalconas estructuralmente consisten de dos anillos aromáticos unidos por una cadena de tres carbonos, por lo que para referirse a esta característica se les denomina compuestos $C_6C_3C_6$. La ciclación de la cadena de tres carbonos da lugar a la formación del resto de los flavonoides y dependiendo de los sustituyentes en los anillos aromáticos, estos compuestos pueden tener actividad biológica antibacteriana, antifúngica, anticancerígena, antioxidante, antidepresiva y antileishmaniasis, entre otras.

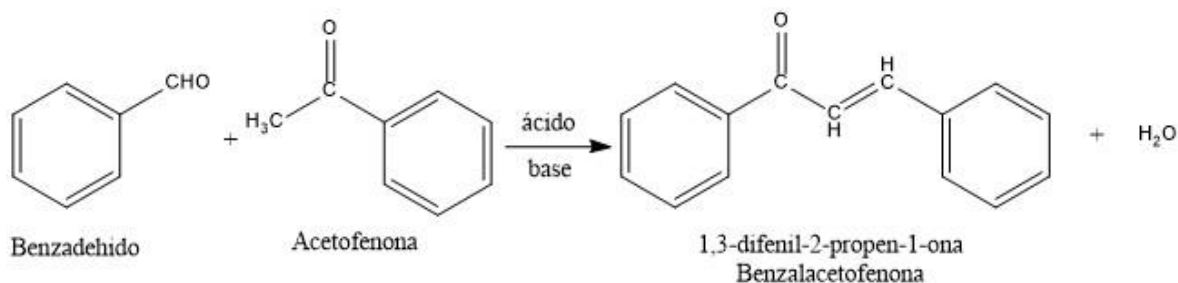


Figura 4.43. Producto de reacción entre benzaldehído y acetofenona, sobre catalizadores homogéneos de naturaleza ácida o básica.

En cualquier caso, el empleo de catalizadores homogéneos finalmente genera serios problemas de corrosión y de contaminación, así como de recuperación de productos y catalizadores. Por varias décadas, catalizadores ácidos y la catálisis ácida han sido ampliamente estudiados, más que la catálisis básica, encontrándose que el gran inconveniente de estos procesos catalíticos es la falta de selectividad. En razón de las desventajas de la catálisis homogénea, en los últimos años el interés se ha centrado en el estudio de la condensación aldólica promovida por catalizadores heterogéneos, particularmente los de naturaleza básica por ser aparentemente más selectivos.

En las Figuras 4.44 y 4.45 se muestra propuesta de mecanismos de reacción para la condensación aldólica en la superficie de sólidos ácidos y sólidos básicos, tomando como base los mecanismos aceptados en catálisis homogénea líquida.

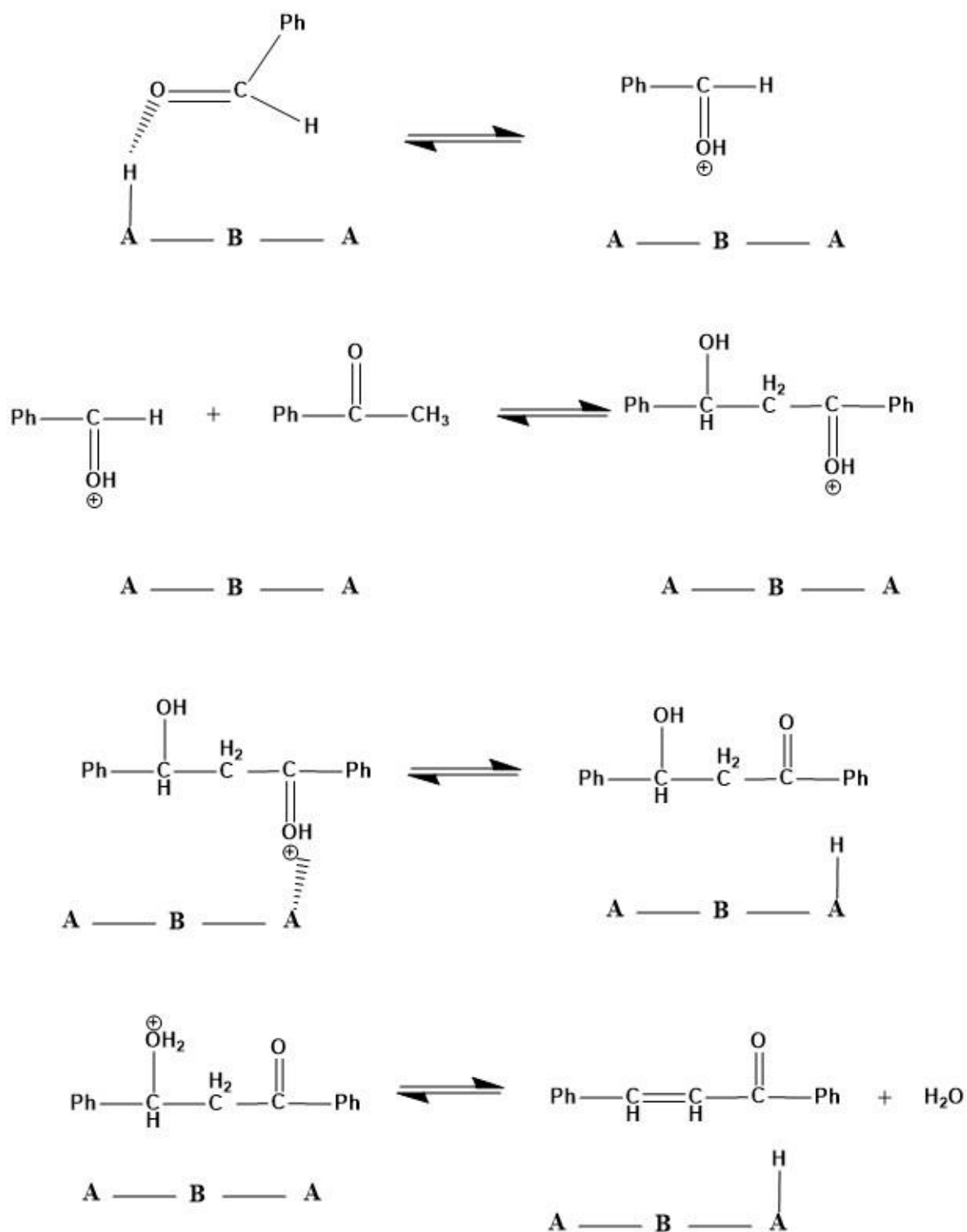


Figura 4.44. Mecanismo de la condensación aldólica Claisen-Schmidt entre aldehídos y cetonas aromáticas, sobre catalizadores heterogéneos ácidos.

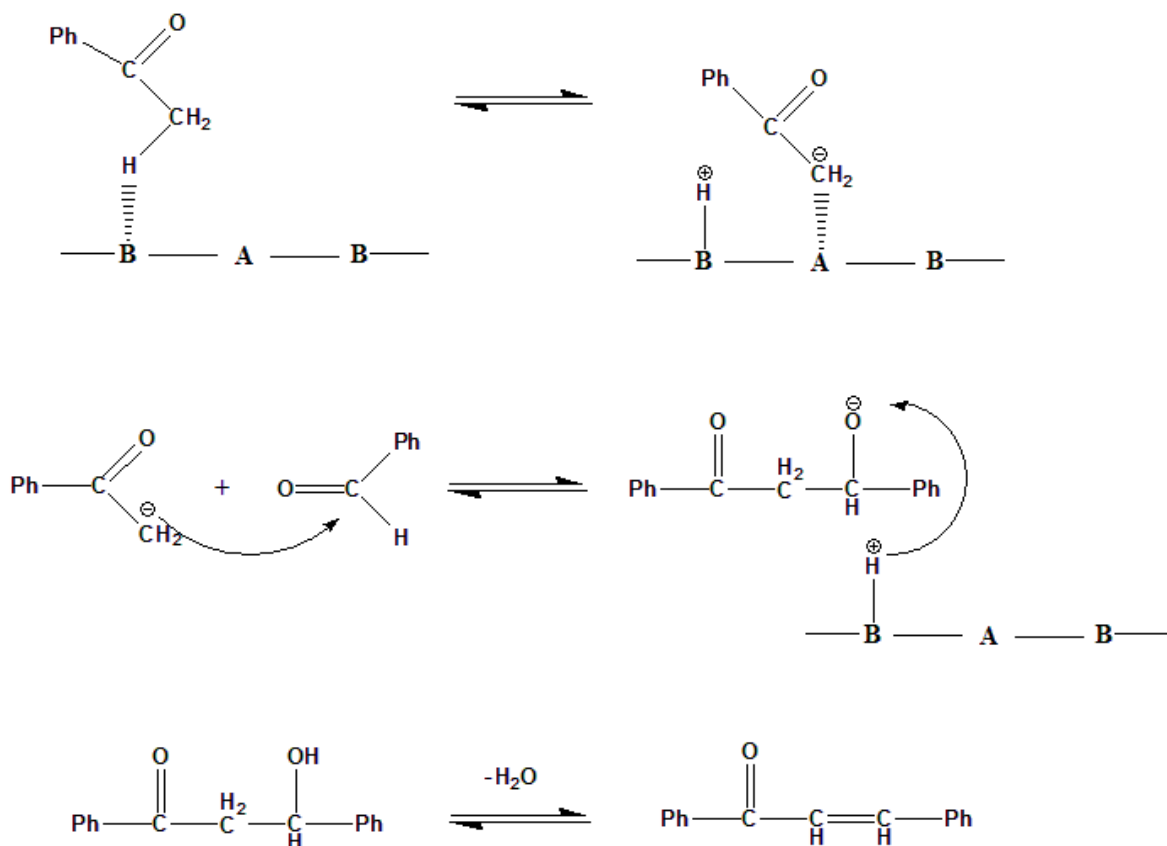


Figura 4.45. Mecanismo de la condensación aldólica Claisen-Schmidt entre aldehídos y cetonas aromáticas, sobre catalizadores heterogéneos básicos.

Respecto a los resultados de las pruebas catalíticas que se discuten a continuación, cabe resaltar el hecho de que en ellas realmente se utilizaron cantidades catalíticas de cada uno de los materiales probados (0.6 % en masa respecto a la masa total de reactivos, equivalente a 30 mg para este caso), además de que se prescindió del uso de cualquier solvente. El curso de la reacción se siguió analizando alícuotas de las mezclas de reacción como función del tiempo por técnica GC-FID, mientras que la identidad de los productos formados se confirmó mediante técnica GC-MS.

En la Figura 4.46 se muestra el rendimiento de benzalacetofenona (quercetina) como función del tiempo, obtenido en la reacción entre benzaldehído y acetofenona sobre los materiales estudiados y bajo condiciones de reacción seleccionadas. Para juzgar el papel de cada material probado como catalizador de

la reacción, los resultados se comparan contra aquéllos obtenidos para la reacción no catalizada como control.

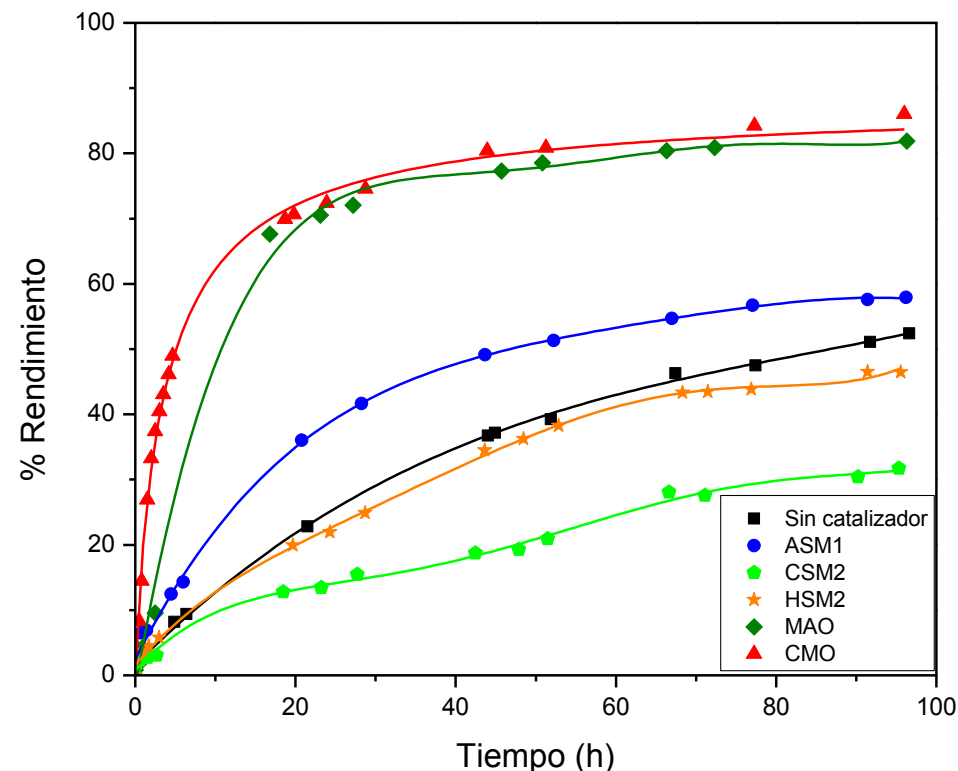


Figura 4.46. Rendimiento de benzalacetofenona sobre los materiales sintetizados a 100 °C.

De hecho todos los materiales mostraron algún grado de actividad catalítica en la reacción entre benzaldehído y acetofenona, la cual produjo el producto deseado benzalacetofenona (quercetina) y el subproducto no deseado ácido benzoico. Los mecanismos de producción hacia uno u otro producto de reacción, fueron favorecidos según las propiedades ácidas o básicas de los materiales, como se discutirá a continuación.

Las curvas cinéticas en la Figura 4.46 muestran la actividad de los materiales hacia la producción de benzalacetofenona (quercetina) a 100 °C, en el orden: CMO > MAO > ASM1 > HSM2 > CSM2. El rendimiento máximo de benzalacetofenona fue de 85 % sobre CMO en 90 h, mientras que para la reacción sin catalizador fue de 50 %; en las mismas condiciones dicho rendimiento fue de

80 % sobre MAO y de 53 % sobre ASM1. En contraste, CSM2 y HSM2 exhibieron rendimientos a benzalacetofenona por debajo de aquél para la reacción no catalizada, 47 % y 31 % respectivamente.

Como CMO (35 m²/g) y MAO (235 m²/g) son los materiales con superficies específicas menos desarrolladas, su alta actividad no puede ser explicada en términos de altos grados de dispersión de los sitios activos. Incluso, su basicidad relativa fue menor que la de CSM2 y menor que sus correspondientes valores de acidez relativa. Sin embargo, de acuerdo con el análisis DTP-CO₂, estos dos materiales tienen poblaciones predominantes de sitios básicos de fuerza alta, en comparación con CSM2 que mostró sitios activos con energías muy uniformes y sólo una muy pequeña población de sitios básicos fuertes (Figura 4.38). Luego entonces, a partir de esta observación se puede concluir de manera general que entre más fuertemente básico sea un material promoverá más selectivamente la formación de benzalacetofenona, mientras que entre más fuertemente ácido sea un material promoverá más selectivamente la formación de ácido benzoico, según se analiza a continuación.

La producción de benzalacetofenona fue confirmada en todas las pruebas catalíticas mediante técnica GC-MS y una base de espectros de masas de referencia NIST08.L (National Institute of Standard and Technology), encontrándose una alta probabilidad de coincidencia entre el espectro de masas del componente separado y detectado a 16.04 min (en las condiciones de análisis GC), con el de un patrón puro registrado en la base de datos (Figura 4.47).

Con excepción de material CMO, el empleo de los otros materiales estudiados como posibles catalizadores de la condensación Claisen-Schmidt entre benzaldehído y acetofenona, provocó la formación en menor o mayor grado de otro producto importante, ácido benzoico como producto de la oxidación del benzaldehído.

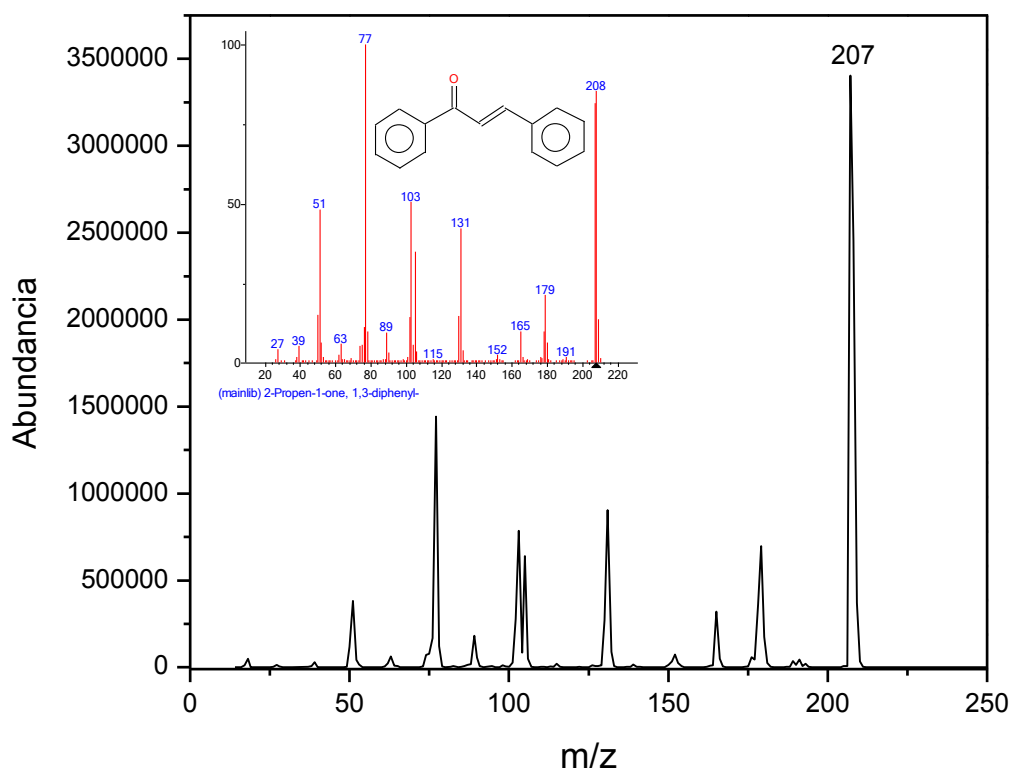


Figura 4.47. Análisis MS del pico cromatográfico separado en 16.4 min y el espectro de masas del patrón de Benzalacetofenona.

La oxidación de benzaldehído a ácido benzoico puede ocurrir por medio de la llamada reacción de Cannizzaro, la cual, en un medio acuoso o etanólico altamente alcalino, involucra una reacción de oxidación que produce el ácido benzoico y una reacción de reducción que produce alcohol bencílico (Figura 4.48).

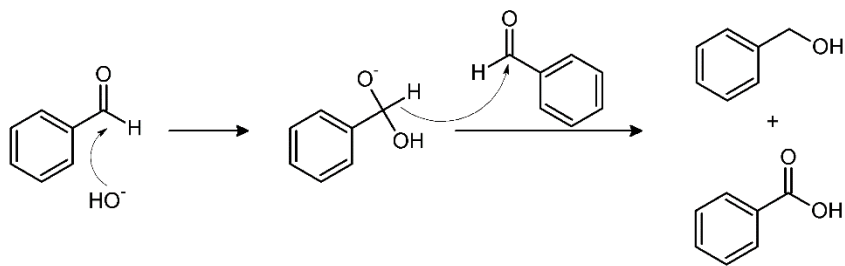


Figura 4.48. Auto oxidación-reducción de benzaldehído en medio alcalino.

En las condiciones de nuestras pruebas catalíticas (catálisis por óxidos sólidos y atmósfera inerte), la producción de ácido benzoico no puede explicarse en términos de la reacción de Cannizzaro. Sin embargo, es posible proponer un mecanismo racional similar de producción de ácido benzoico sobre la superficie de materiales óxido (Figura 4.49), en donde los sitios básicos (Lewis) no sólo comparten sus electrones para coordinar y quimisorber la molécula de benzaldehído, sino que de hecho reaccionan como oxígeno que se suma al benzaldehído para formar el ácido, involucrando además la transferencia coordinada del hidrógeno del grupo aldehído como hidruro hacia aquél oxígeno, el cual deja una vacancia en la superficie del catalizador. Este mecanismo sólo involucra una molécula de benzaldehído y no produce alcohol bencílico, así también la reducción del óxido metálico.

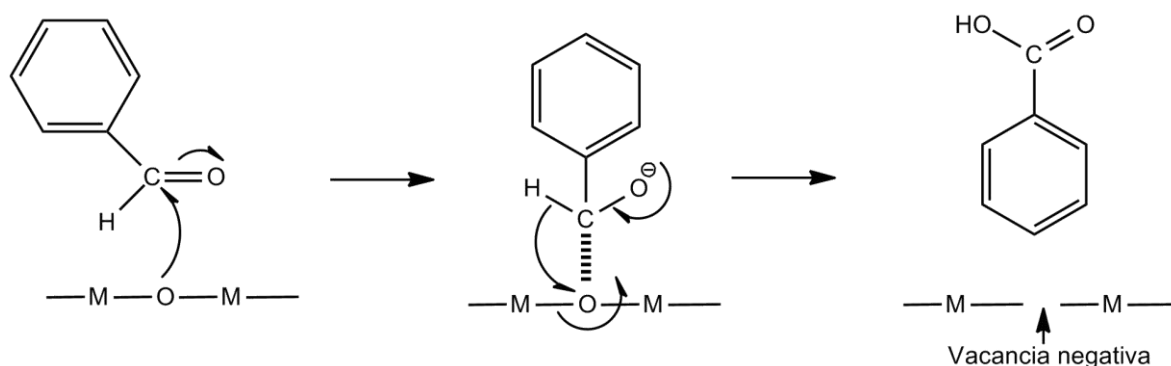


Figura 4.49. Mecanismo de oxidación de benzaldehído en la superficie de un material óxido.

Alternativamente, la oxidación de benzaldehído a ácido benzoico puede explicarse en términos de su interacción con grupos $-\text{OH}$ básicos (basicidad Brönsted) presentes en la superficie de óxidos sólidos sobre los centros metálicos (Figura 4.50). Este mecanismo parece plausible en cuanto a que el carácter básico de los grupos $-\text{OH}$ será mayor si están unidos a metales muy electropositivos, mientras que tendrán carácter ácido si están unidos a elementos más electronegativos. Así, cabría esperar que un grupo $-\text{OH}$ enlazado a un Cs fuera un nucleófilo más potente que uno unido a un Mg y, por tanto, que CSM2 produjera mayor rendimiento de ácido benzoico que CMO o MAO (tomando en cuenta también, que Al es anfótero).

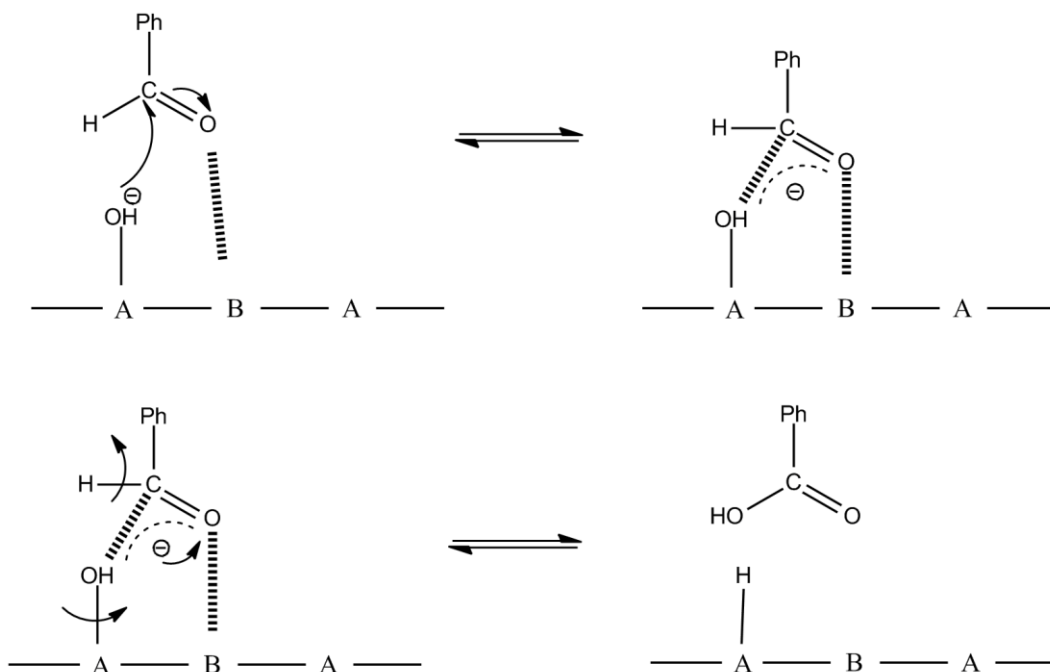


Figura 4.50. Mecanismo alternativo de oxidación de benzaldehído sobre grupos -OH básicos en la superficie de un material óxido.

En la Tabla 4.12 se muestran los rendimientos hacia el ácido benzoico al final del periodo de reacción considerado. Notar que el material con claro carácter básico y mayor fuerza básica no produce ácido benzoico. Los materiales con menor carácter iónico, es decir, los óxidos sólidos con metales más electropositivos o involucrando elementos menos electronegativos (no metales), producen los mayores rendimientos de ácido benzoico en el orden: MAO < ASM1 < HSM2 < CSM2. La identidad del ácido benzoico como componente de las mezclas de reacción en las pruebas catalíticas, fue confirmada por análisis GC-MS (Figura 4.50).

Tabla 4.12. Rendimiento de ácido benzoico en la condensación entre benzaldehído y acetofenona.

Material	% Rendimiento
Sin catalizador	8.1
ASM1	16.3
CSM2	32.5
HSM2	19.3
MAO	2.2
CMO	0.0

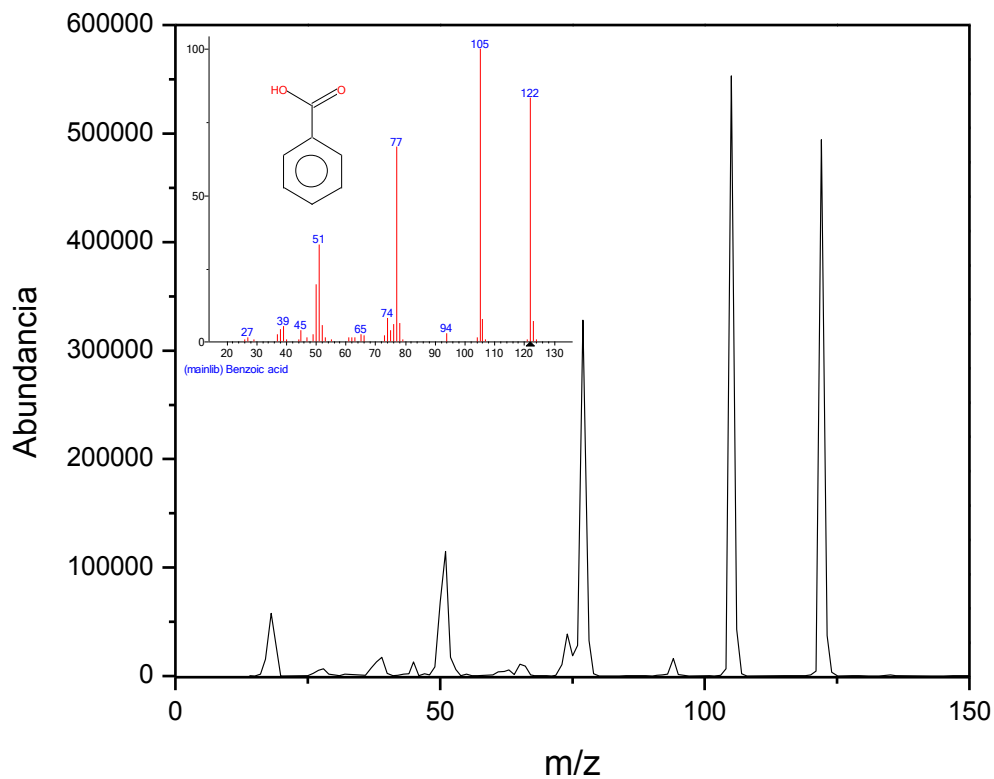


Figura 4.50. Análisis MS del pico cromatográfico separado en 4.9 min y el espectro de masas del patrón de ácido benzoico.

Cabe aclarar que en la reacción de control (sin catalizador) y en las reacciones llevadas a cabo en presencia de MAO y ASM1, sólo se identificaron benzalacetofenona (quercetina) y ácido benzoico como productos de reacción. En el caso de CSM2 y HSM2, se identificaron otros tres productos con rendimientos menores al 1 % (Tabla 4.13).

Tabla 4.13. Productos secundarios de la reacción entre benzaldehído y acetofenona sobre CSM2 y HSM2.

Compuesto	Tiempo de Retención (min)
1,2-difenil-Etanona	11.95
Difenil-Etanediona	12.98
1,3-difenil-Propanediona	13.35

Finalmente, a partir de los rendimientos de todos los productos obtenidos del análisis cromatográfico, se calculó la selectividad de cada catalizador hacia el producto de condensación (benzalacetofenona) usando la Ecuación 2.1. Los resultados de este cálculo se representan en la Figura 4.51 como una función del tiempo, observándose que el material CMO es el más selectivo (100 %), seguido de MAO (95 %), reacción sin catalizador (79 %), ASM1 (67 %), HS2 (~55 %) y CSM2 (~37 %).

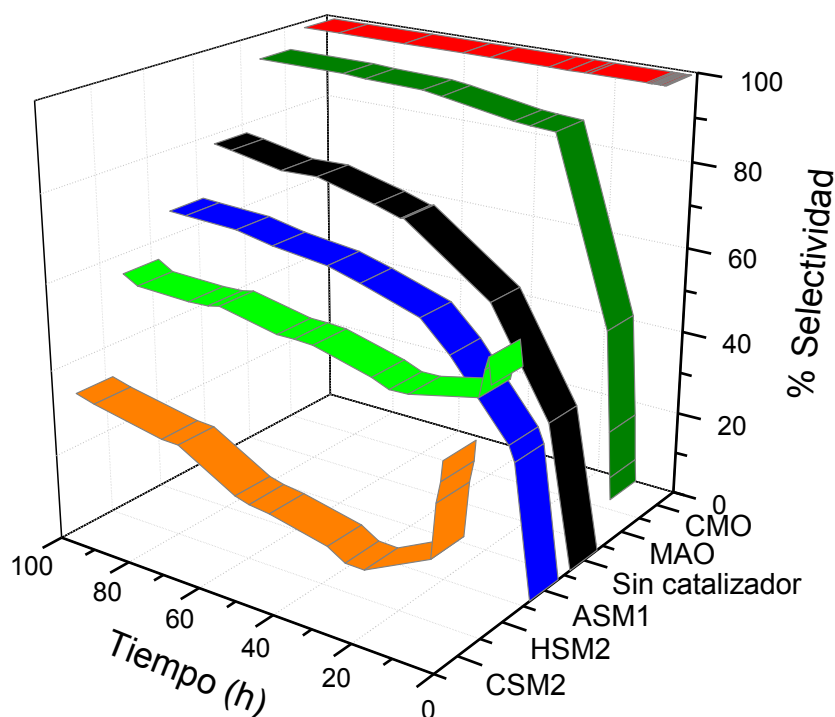


Figura 4.51. Selectividad a benzalacetofenona sobre los materiales sintetizados, a temperatura de reacción de 100°C.

La relevancia de los resultados obtenidos en las pruebas catalíticas realizadas radica en el hecho de que en 2008, F. Dong y colaboradores realizaron de igual forma la condensación Claisen-Schmidt entre benzaldehído y acetofenona, pero catalizada en fase homogénea por líquidos iónicos ácidos acíclicos, como TMP₃SA-H₂SO₄ (Ácido N, N, N,-trimetil-N-propanosulfónico - Ácido sulfúrico), entre otros (variando el sustituyente trimetil por otros de cadena más larga). El rendimiento promedio de quercetina obtenido por este autor fue de 90%, utilizando del 10 % al 30 % en volumen de catalizador, respecto al volumen total de la mezcla reactiva y a temperaturas de reacción de 140 °C. Además se destaca el uso de un solvente, cloruro de metilo (CH₂Cl₂), para poder separar el catalizador del producto, provocando así más problemas hacia la separación de producto y en la eliminación de desechos [61].

Observando los resultados experimentales para la reacción sobre HSM2 y CSM2 en la Figura 4.53, es claro que la reacción de condensación entre benzaldehído y 4-metil-acetofenona en la superficie de los materiales ocurre más lentamente que en fase homogénea (sin catalizador). La reacción se lleva a cabo, pero lentamente, probablemente debido a un fenómeno de relajación en la interface sólido-líquido determinado por las constantes de velocidad que definen el equilibrio de la reacción o el equilibrio adsorción-desorción en la superficie de los catalizadores, que parecen inhibir la velocidad de la reacción. Como la rapidez de cambio de la cantidad producida de 4-metil-benzalacetofenona sobre los materiales HSM2 y CSM2, varía prácticamente de manera lineal con el tiempo de reacción, la ecuación de velocidad puede ser escrita en la forma:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1[A]_{eq} + k_1[B]_{eq} + k_{-1})x = \tau x ,$$

la cual corresponde a un fenómeno de relajación de primer orden.

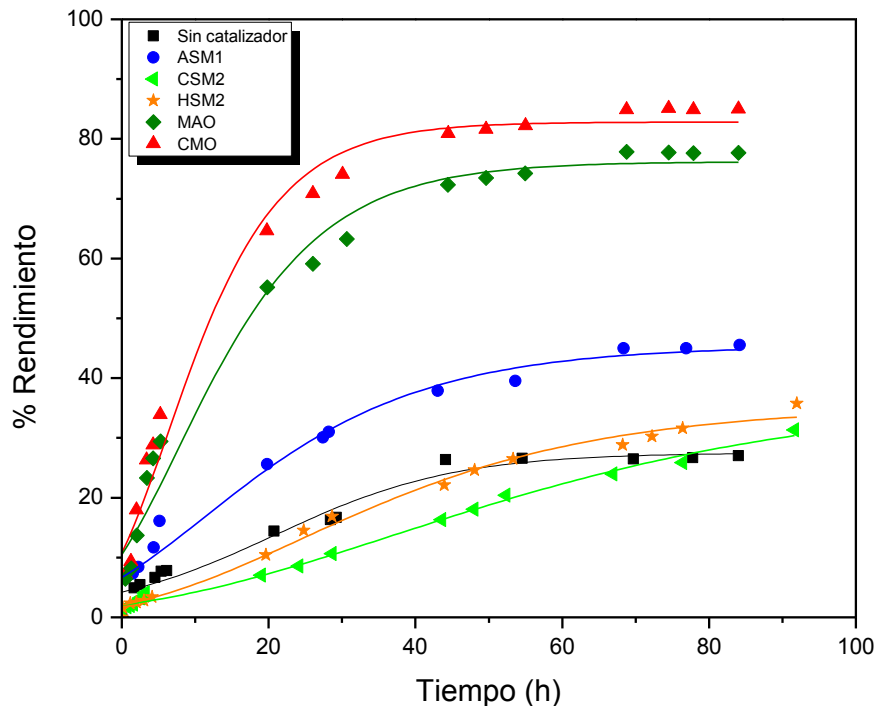


Figura 4.53. Rendimiento de 4-metil-benzalacetofenona en la reacción entre benzaldehído y 4-metilacetofenona a 100 °C.

La identidad de cada producto en esta reacción fue confirmada por el análisis GC-MS. En la Figura 4.54 se muestra el análisis de masas para el pico cromatográfico con un tiempo de retención (t_R) de 18 min, que confirmó la producción de la 4-metil-benzalacetofenona. En la Tabla 4.14 se muestra la relación completa de productos identificados y sus rendimientos.

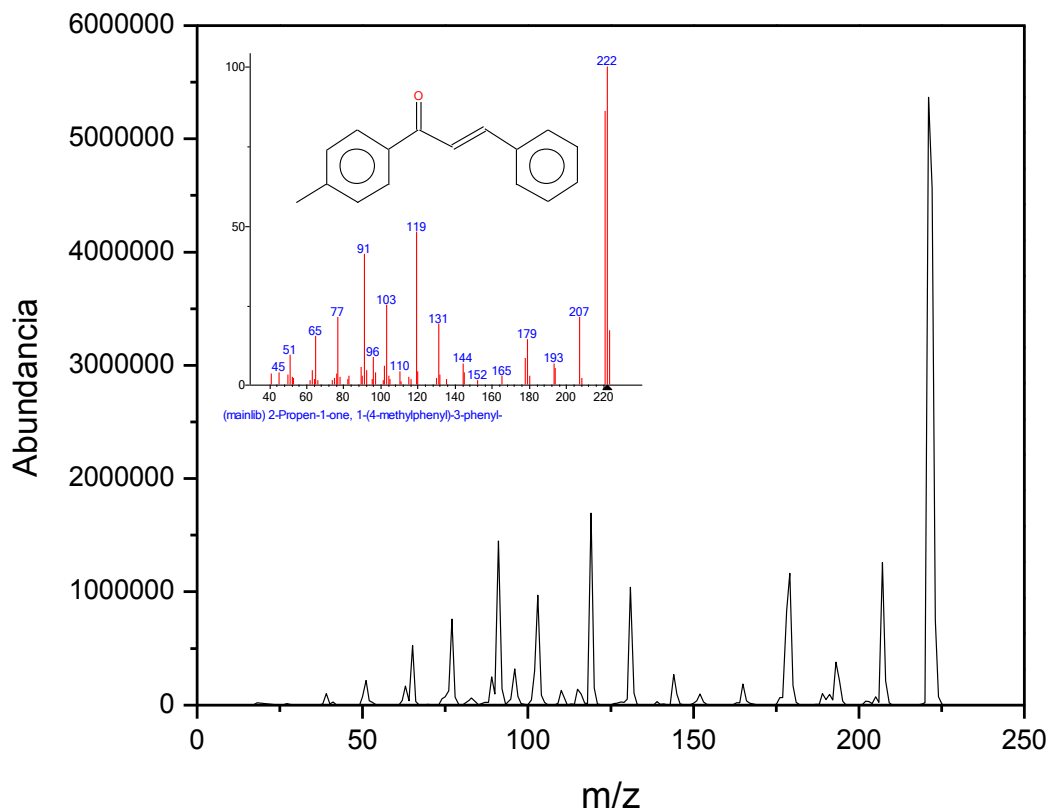


Figura 4.54. Análisis MS del pico cromatográfico separado en 18 min y patrón de la 4-metil-benzalacetofenona.

Tabla 4.14. Rendimiento (%) de productos formados en la reacción entre benzaldehído y 4-metil-acetofenona.

Productos	CMO	MAO	ASM1	Sin catalizador	CSM2	HSM2
4-metil-bezalacetofenona	86.54	78.78	46.09	27.62	33.07	38.11
Ácido benzoico	0.16	1.16	1.7	3.22	0.68	2.3
Benzalacetofenona	0.93	1.12	1.86	1.35	2.14	1.6
4-metil-ácido benzoico	0	0	3.35	4.63	0.55	4.24

Cabe señalar que aún el catalizador heterogéneo menos selectivo HSM2, produjo menos subproductos que la reacción no catalizada. En efecto, el porcentaje de subproductos obtenido usando HSM2 fue de casi 8 %, mientras que en el caso de la reacción no catalizada se produjo poco más de 9 %; la reacción catalítica más limpia fue aquella promovida por el material CMO.

Con base en los rendimientos obtenidos del análisis cromatográfico de las mezclas de reacción, en la Figura 4.55 se muestra la selectividad de cada catalizador heterogéneo hacia la formación de 4-metil-benzalacetofenona, como función del tiempo.

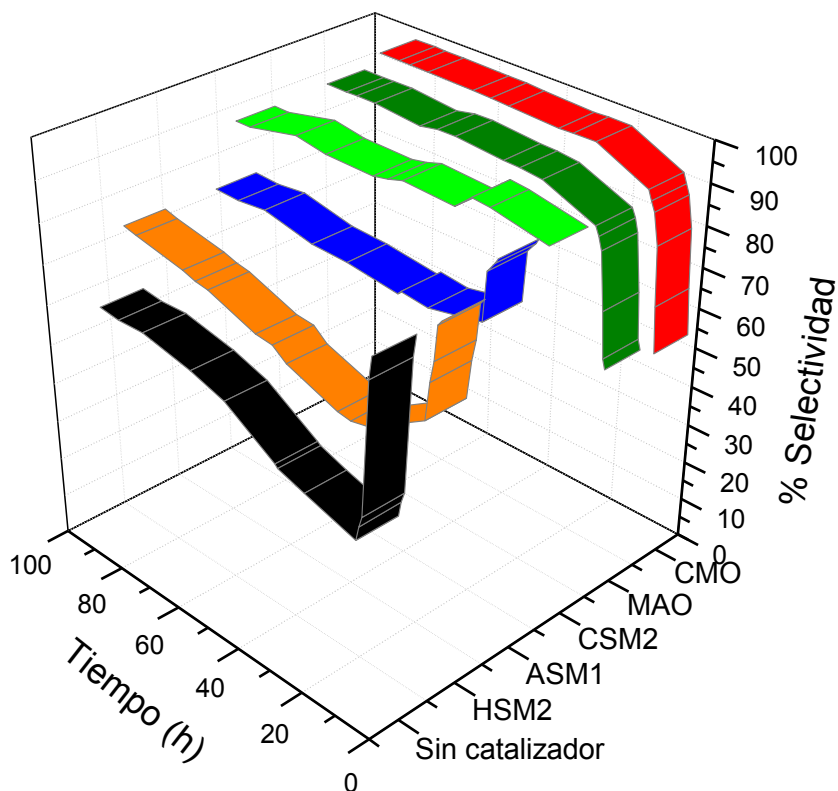


Figura 4.55. Selectividad a 4-metil-benzalacetofenona sobre los materiales sintetizados, a temperatura de reacción de 100°C.

Otros resultados que llaman la atención son, por un lado, la menor producción de ácido benzoico que se supone se forma por oxidación del benzaldehído y, por otro, la formación de una mayor proporción de 4-metil-ácido benzoico, cuya presencia no puede ser explicada más que suponiendo la oxidación del metilo unido al grupo ceto en 4-metil-acetofenona a grupo $-OH$ o por transposición del metilo en posición 4 en 4-metil-acetofenona a la posición 4 del benzaldehído, lo cual también podría explicar la formación de benzalacetofenona como subproducto; esta clase de oxidación en la cetona aromática parece no haber ocurrido en la condensación entre benzaldehído y acetofenona.

4.2.4. Pruebas catalíticas usando la reacción Claisen-Schmidt entre benzaldehído y 4-etil-acetofenona.

Aplicando la misma metodología experimental que en las dos reacciones descritas anteriormente, se llevó a cabo la condensación entre benzaldehído y una cetona aromática aún más grande, la 4-etilacetofenona, para insistir en la búsqueda de posibles problemas difusionales en la porosidad de los materiales probados y de efectos selectivos por el tamaño de reactivos y productos involucrados. La reacción química entre benzaldehído y 4-etilacetofenona se representa en la ecuación de la Figura 4.56.

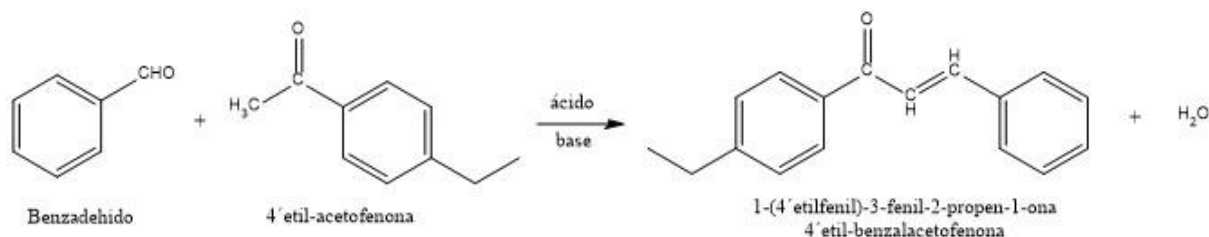


Figura 4.56. Reacción entre benzaldehído y 4-etil-acetofenona.

Todos los materiales estudiados mostraron algún grado de actividad catalítica en esta reacción. En la Figura 4.57 se muestra la variación del rendimiento del producto principal esperado, 4-etil-benzalacetofenona, como una función del tiempo.

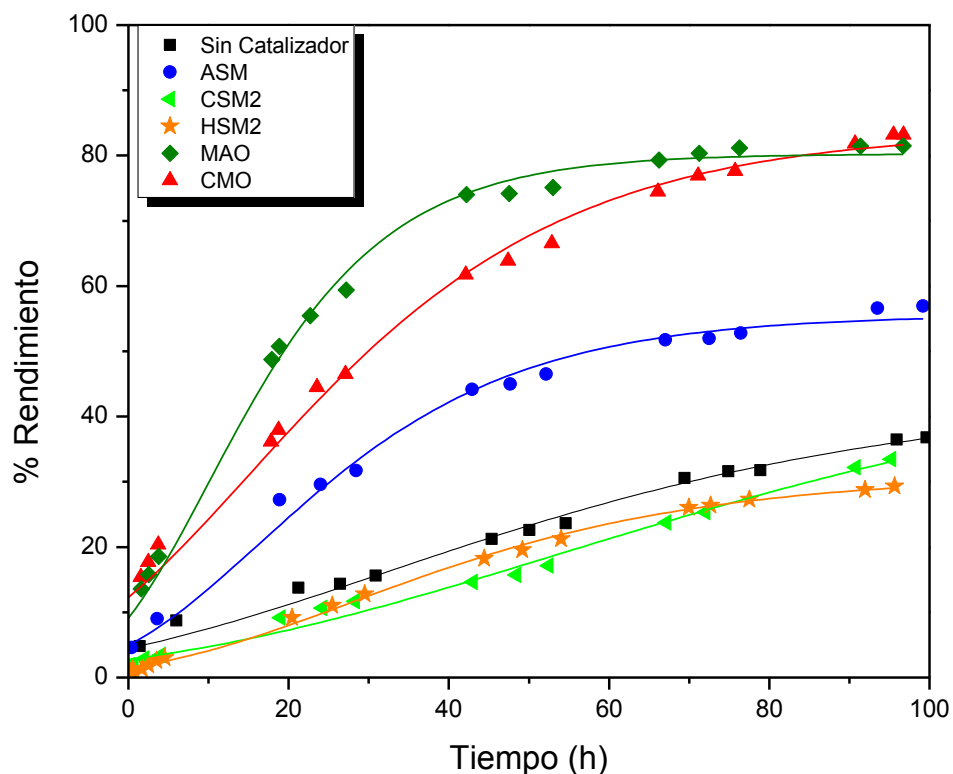


Figura 4.57. Rendimiento de chalcona en la reacción entre benzaldehído y 4-etil-acetofenona sobre los materiales probados a 100°C.

Como en las reacciones antes descritas, en la reacción entre benzaldehído y 4-etil-acetofenona los materiales CMO y MAO exhibieron la mayor actividad catalítica y produjeron los mayores rendimientos a 90 h de reacción de 4-etil-acetofenona (~ 80 %), cuando de hecho la reacción parece alcanzar el equilibrio. El siguiente material más activo también fue el injerto ASM1, mientras que HSM2 y CSM2 exhibieron el efecto inhibitorio sobre la velocidad de reacción discutido para las reacciones anteriores; HSM2 lleva a la reacción al estado de equilibrio más rápidamente, pero a concentraciones más bajas que en cualquiera de los otros caso (incluyendo la reacción no catalizada).

El análisis MS del pico principal que aparece en el cromatograma de la mezcla de reacción entre benzaldehído y 4-etil-acetofenona ($t_R=19.3$ min), produjo el espectro de masas que se muestra en la Figura 4.58, donde la masa del ion padre coincide con la del producto esperado 4-etil-benzalacetofenona (4EBA); las

características físicas de color, olor y viscosidad de esta mezcla de reacción fueron similares a las observadas en las reacciones antes descritas, pero no se encontró espectro de masas que sirviera de referencia en la base de datos del equipo GC-MS utilizado.

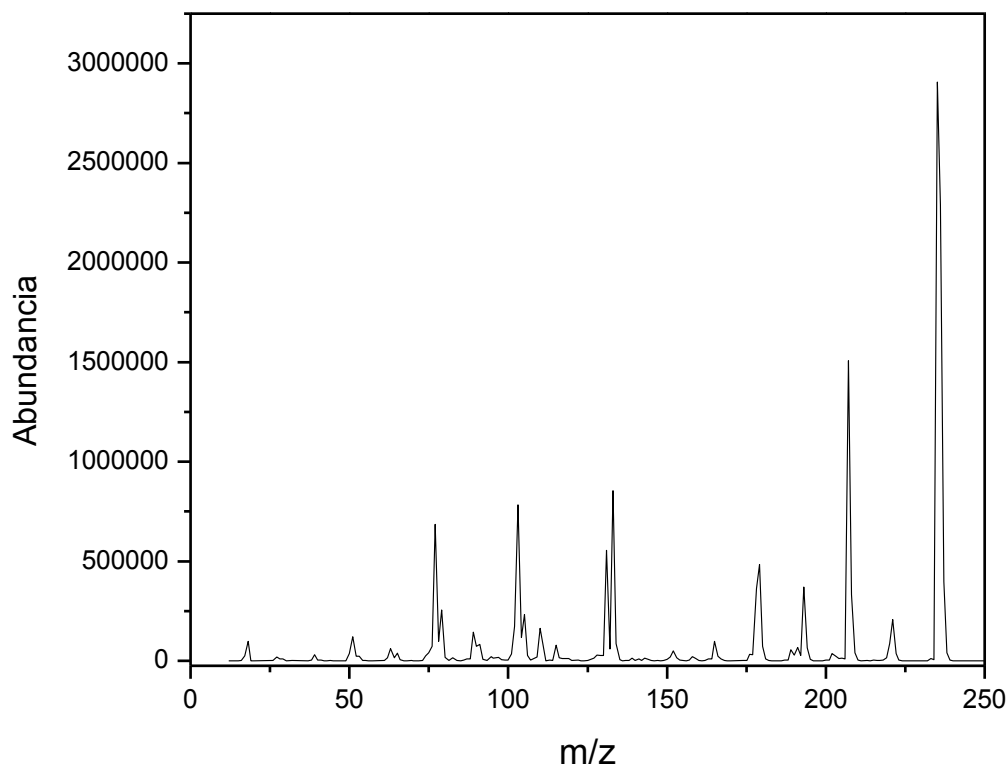


Figura 4.58. Espectro masas experimental del 4-etil-benzalacetofenona.

Como en el caso de las dos primeras reacciones discutidas, en la reacción entre benzaldehído y 4-etil-acetofenona, los materiales estudiados promovieron la formación de ácido benzoico ($t_R=4.87$ min) prácticamente del mismo modo para dar rendimientos similares. Como se observa en la Tabla 4.15, el composito CMO es completamente selectivo hacia la formación de 4-etil-benzalacetofenona y el material HSM2 es el que promueve en mayor grado la producción del subproducto ácido benzoico (AB); en este caso no se detectó la formación de ácido 4-metilbenzoico.

Tabla 4.15. Rendimiento del ácido benzoico sobre los catalizadores probados.

Material	% R(AB)	% R(4EBA)	%R(Otros)	%S(4EBA)
Sin Catalizador	2.00	36.79	1.26	84.76
ASM1	3.67	56.90	1.12	84.83
CSM2	10.59	33.48	3.50	30.86
HSM2	28.03	29.31	10.78	55.63
MAO	0.39	81.50	1.47	97.27
CMO	0.02	83.20	1.25	98.61

Además de 4-etil-benzalacetofenona y ácido benzoico, se produjeron otros subproductos dependiendo del catalizador utilizado (benzalacetofenona, ácido 4-etil-benzoico, entre otros). De cualquier modo, los rendimientos de estos subproductos fueron realmente bajos y en algunos casos la identidad química no pudo ser confirmada plenamente por la base de datos disponible.

Tomando en cuenta que los rendimientos de todos los subproductos detectados oscilaron entre 0.5 y casi 1.0 %, entonces no fueron considerados para el cálculo de la selectividad de los catalizadores hacia la formación del producto principal 4-etil-benzalacetofenona por medio de la Ecuación 2.2.

En la Figura 4.59 se presentan los valores de selectividad (%) a 4-etil-benzalacetofenona sobre los materiales estudiados, como una función del tiempo. Obsérvese que en presencia del composito CMO y del óxido mixto MAO se produjo el mayor rendimiento de 4-etil-benzalacetofenona a 90 h de reacción (~ 98 %), seguidos por el injerto ASM1 (82 %) y los materiales CSM2 (50 %) y HSM2 (23 %). Nuevamente se puede concluir que la actividad del composito CMO y el óxido mixto MAO es determinada más por las propiedades de fuerza básica, que por sus propiedades de textura (superficie específica o tamaño de poro).

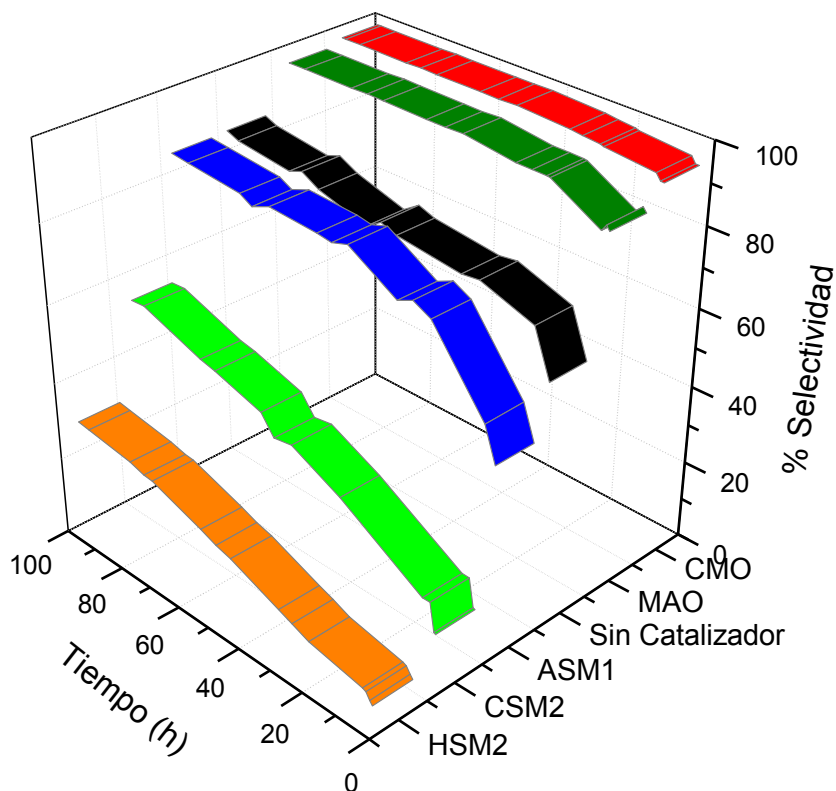


Figura 4.59. Selectividad a la chalcona de la reacción entre benzaldehído y 4-etilacetofenona sobre los materiales probados a 100°C.

Analizando los resultados obtenidos para las dos últimas reacción se hace notorio el efecto de las propiedades ácido-base, más que de las propiedades texturales de los materiales, ya que al parecer ninguno de estos tuvo problemas en la difusión de los reactivos y productos hacia dentro y fuera de los catalizadores, mostrando todos actividad en las reacciones, pero variando los porcentajes de rendimiento y selectividad de acuerdo a la naturaleza y fuerza ácido-básica de los materiales.

Nuevamente cabe comparar los resultados reportados en este trabajo, con aquéllos reportados en otros trabajos de investigación sobre la síntesis de cetonas α , β -insaturadas a partir de benzaldehídos y acetofenonas sustituidos, mediante condensación tipo Claisen-Schmidt en fase homogénea líquida. Por ejemplo, A. Hormaza y colaboradores llevaron a cabo la síntesis y caracterización de una serie chalconas, a partir de benzaldehídos y acetofenonas con diferentes grupos

sustituyentes (H, OCH₃ y NO₂), utilizando como catalizador hidróxido de sodio (NaOH) en solución de concentración 1.5 N y en porcentajes que variaron de 5% a 15%, respecto al volumen total de reactivos. Además, utilizaron etanol como solvente, obteniendo rendimientos de chalconas del orden de 67% a la temperatura de 60 °C y bajo condiciones de reflujo, con las inherentes complicaciones para la purificación de los productos, debido a la necesidad de separarlos de la solución del catalizador y del solvente [62].

4.2.5 Prueba catalítica en la reacción entre benzaldehído y acetoacetato de etilo.

La reacción de condensación de Knoevenagel es una importante reacción de formación de enlaces C-C, comúnmente usada para producción de químicos finos con aplicaciones farmacéuticas, esta reacción involucra la condensación de compuestos metilénicos con cetonas o aldehídos, tal como se representa en la ecuación de la Figura 4.60 para la condensación entre el benzaldehído y el acetoacetato de etilo [63, 64].

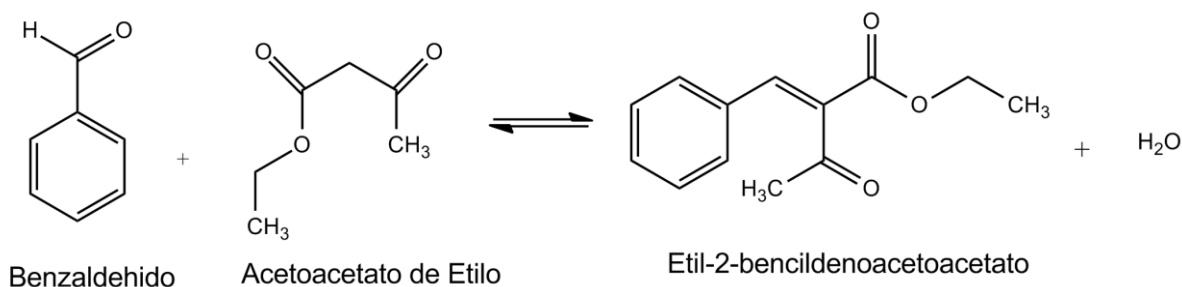


Figura 4.60. Reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo.

Esta reacción se llevó a cabo probando el grupo de materiales sintetizados como posibles catalizadores heterogéneos, en las mismas condiciones aplicadas a las reacciones Claisen-Schmidt antes discutidas. En la Figura 4.61 se presentan las curvas cinéticas de la formación del producto principal esperado (2-etil-bencilidenacetoacetato), sobre cada uno de los materiales probados.

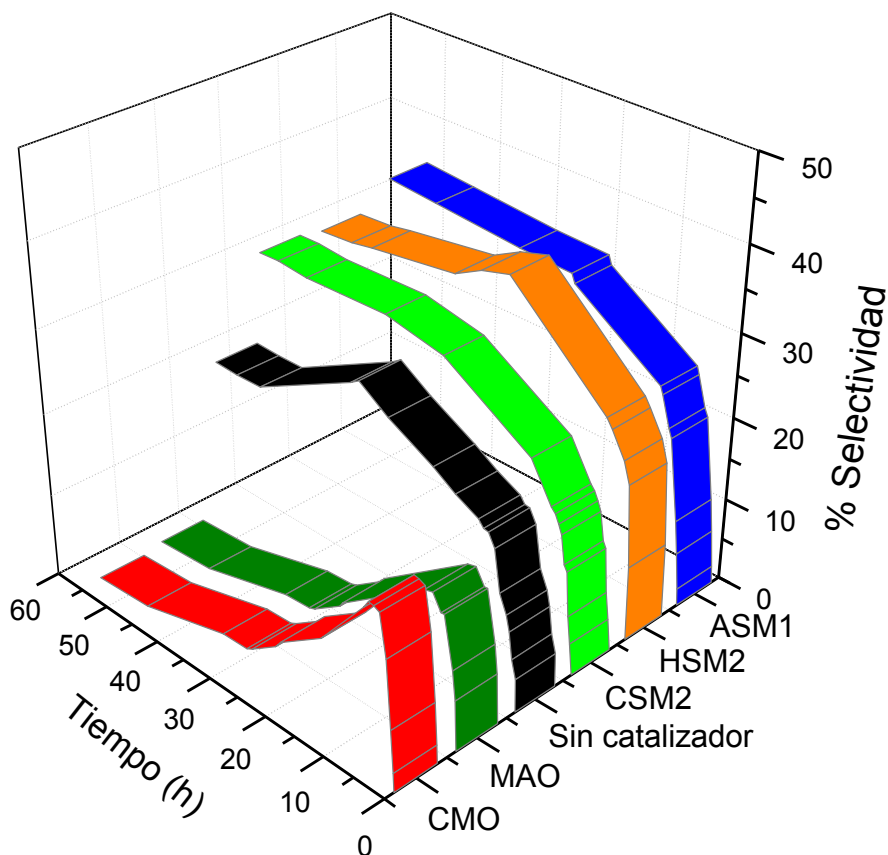


Figura 4.61. Rendimiento de 2-etil-bencilidenacetato en la reacción entre benzaldehído y acetoacetato de etilo a 100°C.

Los resultados mostrados en la Figura 4.61 contrastan con aquéllos obtenidos para las reacciones de condensación Claisen-Schmidt. Ahora los materiales más activos son ASM1, CSM2 y HSM2, solo que en el caso de los dos primeros el mayor rendimiento de 2-etil-bencilidenacetato se alcanza el equilibrio de la reacción a unas 20 h (~ 35 %), mientras que en el caso de HSM2 el rendimiento de este producto realmente alcanza un máximo (~ 40 %), que al disminuir posteriormente con el tiempo pone en evidencia que el 2-etil-bencilidenacetato sufre una reacción consecutiva que lo consume como reactivo y, por tanto, actúa como una especie intermedia.

La cinética de la reacción en ausencia de catalizador también exhibe este comportamiento, aunque el máximo rendimiento de 2-etil-bencilidenacetoacetato es menor (~ 35 %). El mismo tipo de reacción sucede en presencia de los materiales CMO y MAO, con la diferencia de que el máximo rendimiento de 2-etil-bencilidenacetoacetato es más pequeño (~ 20 %) y se alcanza rápidamente (en unos 5 min), para luego disminuye también rápidamente hasta casi 1 % cuando parece que la reacción alcanza su estado de equilibrio.

A la luz de estos hechos y de las características reactivas discutidas para cada material como catalizador en la reacción de condensación Claisen-Schmidt, parece claro que la reacción entre benzaldehído y acetoacetato de etilo ocurre sobre los mismos materiales por un mecanismo diferente, que a su vez permite clasificar a dichos materiales en dos grupos de catalizadores con reactividades químicas diferentes. Tomando en cuenta cómo ocurre la reacción de Knoevenagel en fase homogénea líquida (Sección 2.3 del Marco teórico), es lógico pensar que los catalizadores heterogéneos deben contar con sitios básicos Lewis o Brønsted, que sustraigan un hidrógeno metilénico ácido del etilacetoacetato, para que el nucleófilo formado ataque al carbono del grupo carbonilo en el benzaldehído y ocurra la adición entre las dos moléculas por un enlace C-C nuevo.

Esta explicación puede ser esgrimida en el caso de los materiales CMO y MAO, para los cuales se comprobó experimentalmente que poseen en su superficie poblaciones preponderantes de sitios básicos fuertes, incluso en el caso de CSM2 para el que se detectó una población bastante menor de estos sitios. De acuerdo con la composición y estructura química planeadas para los materiales ASM1 y HSM2, se esperaba que resultaran materiales de naturaleza esencialmente ácida, por lo que sólo se realizó el análisis DTP-NH₃ para confirmarla y evaluarla.

Con el mismo fin, también se realizó una valoración por medio de la conversión de 2-propanol como reacción de prueba, encontrándose que ASM1 y HSM2 no mostraron actividad para la reacción de deshidrogenación, la cual requiere de sitios básicos para llevarse a cabo (Figuras 4.39-4.42). Sin embargo, el hecho de que no se haya detectado acetona como producto de la deshidrogenación sobre estos materiales, no significa que en su superficie no haya centros de carácter básico.

La estructura típica de los óxidos sólidos consiste de enlaces químicos alternados -M-O-, donde el metal se une a cierto número de átomos de oxígeno

según su orden de enlace en ese óxido. Dependiendo de la diferencia de electronegatividades entre el metal (o metales) y el oxígeno, se define la naturaleza polar o no polar de los enlaces y, con ello, la capacidad de M y de O en el óxido para actuar como electrófilo o nucleófilo (como ácido o base Lewis), respectivamente. Estas características de la estructura superficial de los óxidos sólidos también determinan que se corone con protones o grupos –OH (incluso moléculas de agua adsorbida), que además de neutralizar los centros de carga positiva o negativa, generan sitios que pueden actuar como ácidos o bases Brönsted. La cantidad de estos grupos –OH define el grado de hidroxilación superficial en el sólido y dependiendo de la electronegatividad (o electropositividad) de los centros M a los que se enlazan, esos mismos grupos pueden actuar sitios ácidos o básicos Brönsted.

De acuerdo con las ideas antes expuestas, aun en los materiales ASM1 y HSM2 (para los que no se realizó el análisis DTP-CO₂) los átomos de oxígeno deben comportarse como centros básicos Lewis, dada la diferencia de electronegatividades entre ellos y cualquiera de los metales involucrados en la estructura de los materiales estudiados, los cuales deberán actuar como centros ácidos Lewis; en la escala de Pauling, la electronegatividad de los elementos involucrados en los materiales estudiados se incrementa en el siguiente orden: Cs (0.7), Mg (1.2), W (1.7), Al (1.5), Si (1.8), P (2.1) y O (3.5).

Asumiendo la presencia de acidez y basicidad Lewis en la superficie de los materiales estudiados, así como cierto grado de hidroxilación superficial (que no fue medido), en la Figura 4.62 se representa una propuesta de mecanismos alternativos que pueden explicar la formación de 2-etil-bencilidenacetoacetato, a partir de la reacción entre benzaldehído y acetoacetato de etilo. En la práctica, antes de cada prueba catalítica todos los materiales fueron reactivados a 450 °C en flujo de aire, condiciones bajo las cuales usualmente se acepta que la superficie de los óxidos sólidos quedan prácticamente deshidroxiladas; como excepción, el material HSM2 fue reactivado a 300 °C para proteger la estructura del ácido fosfotúngstico y preservar sus propiedades.

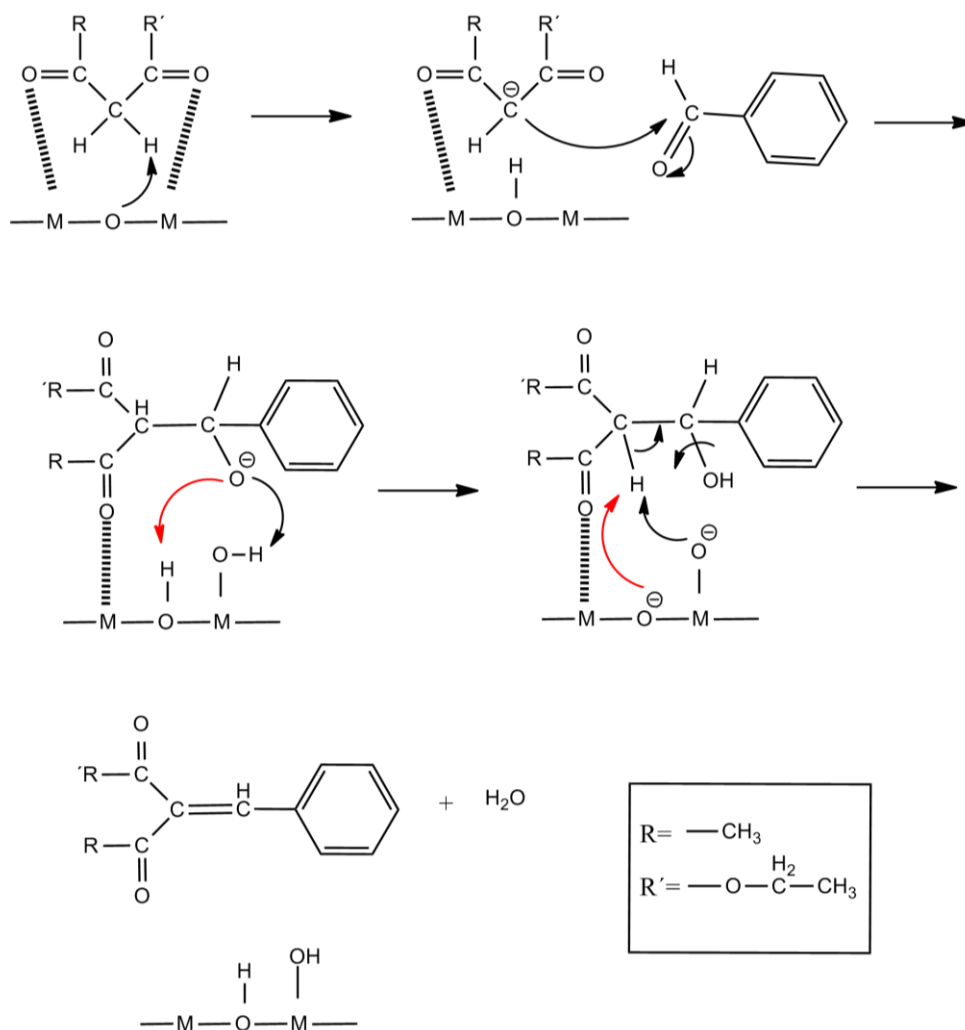


Figura 4.62. Condensación de Knoevenagel entre benzaldehído y etilacetoacetato de etilo, en fase heterogénea.

La identidad del producto principal de la reacción entre benzaldehído y etilacetoacetato fue confirmada también mediante análisis GC-MS de las mezclas de reacción correspondientes. En la Figura 4.63 se muestra el espectro de masas experimental para el pico cromatográfico con tiempo de retención 8.8 min (en las condiciones del análisis GC), comparado con el de un patrón de 2-etilbencilidenacetoacetato registrado en la base de datos del equipo GC-MS utilizado (probabilidad de coincidencia, 95 %).

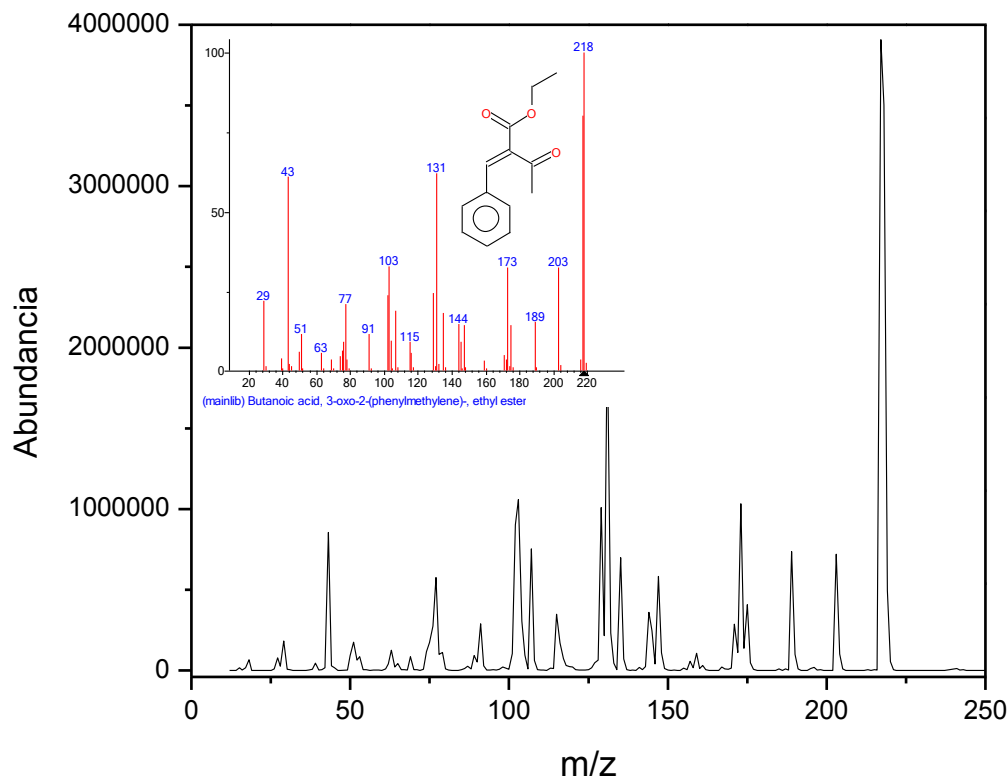


Figura 4.63. Espectro de masas experimental que confirma la producción de 2-etil-bencilidenacetato.

Como se describió anteriormente, se observó que en presencia de los materiales HSM2, CMO y MAO, el rendimiento de 2-etil-bencilidenacetato alcanza un máximo y luego disminuye, evidenciando su consumo en una reacción consecutiva que teóricamente puede dar lugar a productos finales más simples o más complejos, ya sea porque se descompone o porque reacciona entre sí o con el otro reactivo inicial. Lau W.N. y colaboradores [51] han reportado resultados similares para la reacción entre etilacetato y benzaldehído en presencia de una zeolita intercambiada con Cs. En dicha experiencia se identificó 2-etil-bencilidenacetato como producto de la reacción de Knoevenagel entre los reactivos iniciales y dos productos cuya identidad sólo puede ser explicada por la descomposición del primero, según se representa en la ecuación de la Figura 4.64.

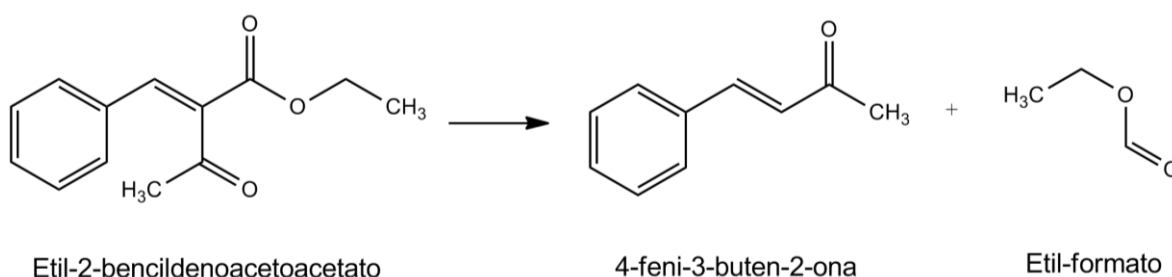


Figura 4.64. Descarboxiación del producto de Knoevenagel.

En nuestras experiencias se identificó plenamente el producto de la reacción de Knoevenagel entre benzaldehído y acetoacetato de etilo, con rendimientos que variaron entre 20 % y 40 %, según el material usado como catalizador. Además se identificó la producción de benzalacetona (4-fenil-3-buten-2-ona) con rendimientos no mayores a 14 % y la de otros 5 productos que no fueron identificados con seguridad; ninguno de ellos correspondió al etilformato reportado por Lau W. N. y colaboradores [51].

En la Figura 4.65 se muestran los rendimientos de benzalacetona ($t_R = 6.09$ min) como función del tiempo y en la Tabla 4.16 se resumen los rendimientos porcentuales de todos los componentes separados de las mezclas de reacción mediante el análisis cromatográfico (incluyendo aquellos con t_R igual a 9.5 min, 13.34 min, 13.77 min y 24.4 min).

Tabla 4.16. Rendimiento (%) de productos formados en la reacción entre benzaldehído y acetoacetato de etilo.

Productos	CMO	MAO	ASM1	Sin		
				catalizador	CSM2	HSM2
2-etil-benzilidenacetoacetato	1.88	2.85	34.1	21.53	30.7	29.44
Ácido benzoico	3.34	2.24	3.53	27.89	6.40	29.76
Benzalacetona	5.50	8.12	11.65	8.12	10.62	3.57
Desconocido 1 (9.5)	8.55	8.6	0.91	2.90	1.70	0.70
Desconocido 2 (13.34)	43.96	35.79	3.03	8.92	4.53	0.77
Desconocido 3 (13.77)	15.0	11.57	0.83	4.57	1.27	0.62
Desconocido 4 (24.4)	5.88	3.43	4.57	3.53	3.35	3.5
Rendimiento						
Total	84.11	72.6	58.62	77.46	59.57	68.36

Los valores entre paréntesis son tiempos de retención en minutos.

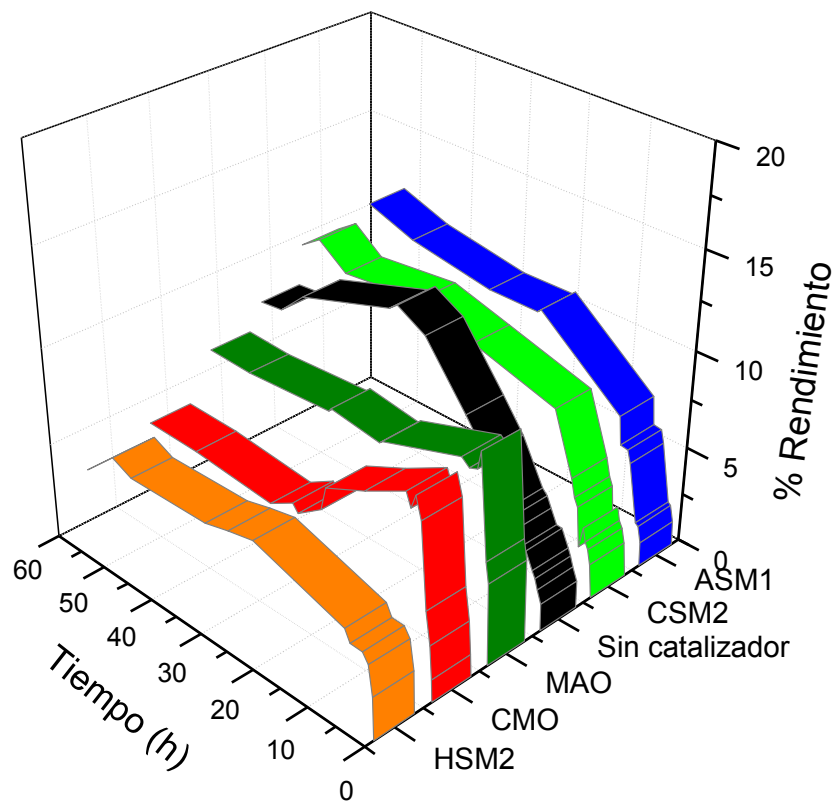


Figura 4.65. Cinética de reacción hacia la producción de benzalacetona.

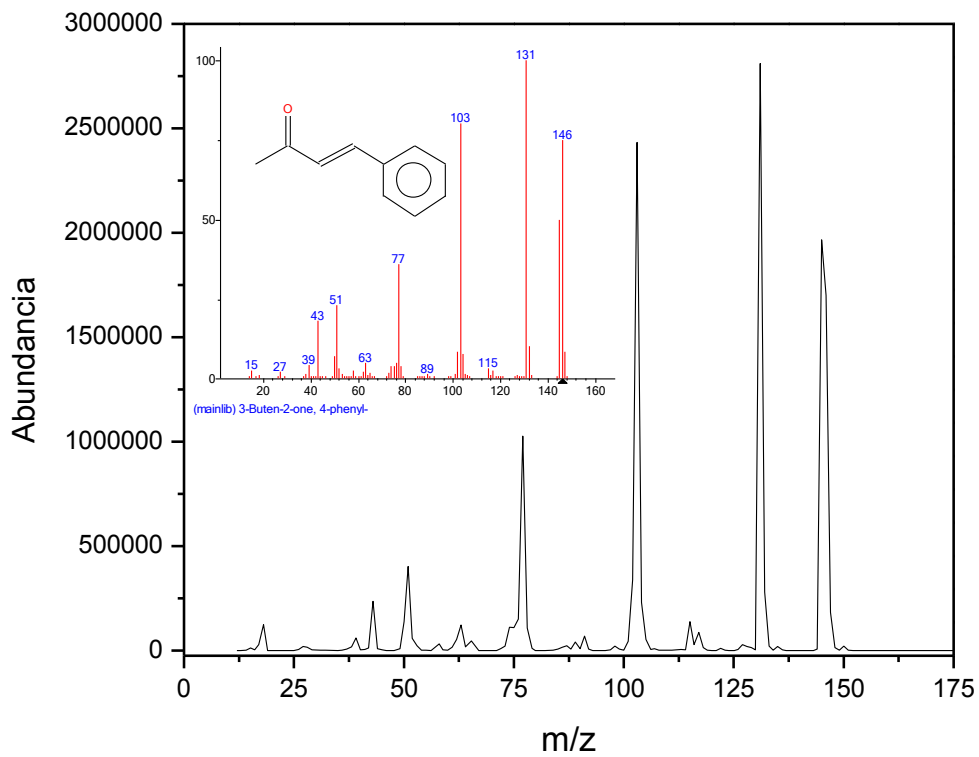


Figura 4.66. Espectro de masas experimental de 4-fenil-3-buten-2-ona (benzalacetona).

Como puede observarse, la reacción entre benzaldehído y acetoacetato de etilo en presencia de los materiales estudiados, ocurrió de manera compleja y menos selectiva que las reacciones entre benzaldehído y cetonas aromáticas sustituidas, ya que incluso la benzalacetona también parece haber sufrido una reacción consecutiva. En general, los patrones de actividad y selectividad exhibidos por esta reacción son función de la naturaleza ácido-básica de los materiales y de la fuerza de sus sitios activos.

CONCLUSIONES

5.1. Los procedimientos de síntesis implementados permitieron obtener materiales esencialmente mesoporosos con áreas superficiales desarrolladas, cualidades texturales deseables para aplicaciones catalíticas.

5.2. En el caso particular de la síntesis de óxido de magnesio mesoporoso, el tratamiento térmico aplicado no solo impidió la generación de porosidad cristalizando la fase inorgánica, sino que la contaminó al no eliminar completamente el agente moldeante mesoporoso (aerogel de carbono).

5.3. La contaminación provocada en la síntesis de óxido de magnesio, provocó la formación de un material compuesto (composito) con propiedades fuertemente básicas, que exhibió un comportamiento catalítico notable a pesar de su reducida superficie específica y una pobre porosidad.

5.4. Las pruebas catalíticas permitieron detectar dos tipos de comportamiento catalítico entre los materiales estudiados, CMO, MAO y ASM1 que promovieron la velocidad de la reacción de condensación entre benzaldehído y acetofenonas, mientras que CSM2 y HSM2 la inhibieron debido a un probable fenómeno de relajación de primer orden en la interface sólido-líquido.

5.5. Los resultados de las pruebas catalíticas con las reacciones de condensación aldólica entre benzaldehído y acetofenonas sustituidas, son evidencia de que dichas reacciones heterogéneas proceden por mecanismos aniónicos muy selectivos.

5.6. Contrario a lo reportado usualmente para reacciones de condensación aldólica catalizadas en fase homogénea, en los procesos catalíticos heterogéneos estudiados los rendimientos más altos de chalconas (80-95 %) se obtuvieron con los sólidos más fuertemente básicos (CMO, MAO).

5.7. Los rendimientos de chalconas (materia prima para obtener flavanonas y flavonoides) obtenidos mediante catálisis heterogénea, compiten con aquellos obtenidos mediante procesos de catálisis homogénea.

5.8. Los materiales probados como catalizadores en la reacción entre benzaldehído y cetonas aromáticas, son ecológicamente amigables, pueden ser fácilmente recuperados y reutilizados.

5.9. El producto identificado para la reacción entre benzaldehído y 2-etil-acetoacetato en presencia de los materiales estudiados, es prueba de que sobre la superficie de dichos materiales pueden ocurrir diversos tipos de reacciones de síntesis que involucran la formación de nuevos enlaces carbono-carbono.

5.10. Los resultados de la reacción entre benzaldehído y etilacetoacetato, son evidencia de que los sitios básicos presentes en la superficie de los materiales estudiados tienen la fuerza necesaria para sustraer hidrógenos metilénicos y promover reacciones de condensación de Knoevenagel y adiciones tipo Michel.

5.11. Los resultados de las pruebas catalíticas realizadas muestran que las propiedades de actividad y selectividad catalíticas, dependen con mucho de la fuerza de sitios ácidos o básicos, más que de la acidez o basicidad, o de la magnitud de las propiedades texturales.

Perspectiva de este trabajo:

Es factible controlar las propiedades ácido-base de óxidos sólidos desde su síntesis, así también influir en la actividad y selectividad de reacciones de la clase ácido-base. Por tanto, es factible remplazar catalizadores homogéneos no ecológicos y escalar los procesos catalíticos heterogéneos para la producción de químicos finos como chalconas, flavanonas y flavonoides, de importancia para la industria farmacéutica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Li, G.L. Kenyon, F.E. Cohen, X. Chen, B. Gong, J.N. Dominguez, E. Davison, G. Kurzban, R.E. Miller, E.O. Nuzman, *J. Med. Chem.* 38, **1995**, 5031.
- [2] J.F. Ballesteros, M.J. Sanz, A. Ubeda, M.A. Miranda, S. Iborra, M. Paya, M.J. Alcaraz, *J. Med. Chem.* 38, **1995**, 2794.
- [3] D.N. Dhar, *Chemistry of Chalcones and Related Compounds*, 1^a ed. Wiley & sons, New York, **1981**; J.B. Harbone, T.J. Mabry, *The Flavonoids: Advances in Research*, 1^a ed. Chapman & Hall, New York, 1982; Qiong Xu, Zhigao Yang, Dulin Yin, Feng Zhang, *Catal. Commun.* 9, **2008**, 1579.
- [4] Barrault, J., Pouilloux, Y., Clacens, J. M., Vanhove, C. y Bancquart, S. *Catalysis and fine chemistry, Catal. Today*, 75, **2002**, 177.
- [5] N. Susuki, H. Asami, T. Nakamura, T. Hunhn, A Fukuoka, M. Ichikawa, M. Saburi, Y. Wakatsuki, *Catal Lett.* 4, **1999**, 341; V. Kandavelu, M. R. Dhananjeyan, R. Renganathan, S. K. Badamall, P. Selvam, *J. Mol. Catal.* 157, **2000**, 189.
- [6] G. J. Kim, J. H. Shin, *Catal. Lett.* 63, **1999**, 205; S. K. Badamall, Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Lett.* 65, **2000**, 153; Sakthivel, S. K. Badamall, P. Selvam, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39, **2000**, 457; A. Corma, V. Fornes, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* 148, **1994**, 569.
- [7] R. Mokaya, W. Jones, *J. Mater. Chem.* 9, **1999**, 555.
- [8] R. Mokaya, W. Jones; Z. Luan, M. D. Alba, J. Klinowski, *Catal. Lett.* 37, **1996** 113.
- [9] C. Y. Chen, H-X Li, M. E. Davis, *Micropor. Mater.* 2, **1993**, 17.
- [10] S. K. Badamall, Sakthivel, P. Selvam, *Catal. Lett.* 65, **2000**, 153; Sakthivel, S. K. Badamall, P. Selvam, *Micropor. Mesopor. Mater.* 39, **2000**, 457.
- [11] I. Rodríguez, S. Iborra, A. Corma, F. Rey, J. L. Jordá, *Chem. Commun.* **1999**, 593.
- [12] F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11, **1991**, 173; M. J. Climent, *J. Catal.* 221, **2004**, 117; K. K. Rao, *J. Catal.* 173, **1998**, 115.

- [13] J. Lee, S. Han, T. Hyeon, *J. Mater. Chem.* **14**, **2004**, 478; R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* **13**, **2001**, 677; F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **113**, **2003**, 3730; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, **2003**, 3604.
- [14] M. Boyapati, L. K. Mannepilli, V. S. Ranganath, K. Mahendar, and B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, **2004**, 3396.
- [15] M.T. Drexler, M.D. Amiridis, *Catal. Lett.* **79**, **2002**, 175.
- [16] S. Sebti, A. Solhy, R. Tahir, S. Boulaajaj, J. A Mayoral, J. M. Fraile, A. Kossir, H. Oumimoun, *Tetrahedron Lett.* **42**, **2001**, 795; S. Sebti, A. Solhy, R. Tahir, S. Abdellatif, S. Boulaajaj, J. A. Mayoral, J. I. García, J. M. Fraile, A. Kossir, H. Oumimoun, *J. Catal.* **213**, **2003**, 1.
- [17] S. Sebti, A. Solhy, S. Abdellatif, A. Kossir, H. Oumimoun, *Cat. Commun.* **3**, **2002**, 335.
- [18] D. J. Macquarrie, R. Nazih, S. Sebti, *Green Chem.* **4**, **2002**, 56.
- [19] M. T. Drexler, M.D. Amiridis, *J. Catal.* **214**, **2003**, 136.
- [20] K. Tanaka and F. Toda, *Chem. Rev.* **100**, **2000**, 1025.
- [21] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **151**, **1995**, 60.
- [22] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, and A. Velty, *J. Catal.* **221**, **2004**, 474.
- [23] Morrison y Boyd, *Química Orgánica*, 2ª ed. Fondo Educativo Interamericano, New York, **1985**.
- [24] J. E. Rekoske, M. A. Barteau, *J. Catal.* **165**, **1997**, 57.
- [25] A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Catal. Lett.* **43**, **1997**, 219.
- [26] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, *Chem. Mater.* **6**, **1994**, 1816.
- [27] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, **1992**, 710; J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T.

Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* 114, **1992**, 10834.

[28] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nature Mater.* 2, **2003**, 801; A. E. Garcia-Bennett, O. Terasaki, S. Che, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* 16, **2004**, 813.

[29] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petro, G. D. Stucky, *Science*, 268, **1995**, 1324; Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* 6, **1994**, 1176.

[30] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267, **1995**, 865; S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269, **1995**, 1242.

[31] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, **1990**, 988; S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 680.

[32] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*, 267, **1995**, 865.

[33] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science*, 269, **1995**, 1242.

[34] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 120, **1998**, 6024; D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279, **1998**, 548.

[35] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem.* 101, **1997**, 6525.

[36] A. Galarneau, D. Desplandier-Giscard, F. di Renzo, F. Fajula, *Catal. Today*, 68, **2001**, 191; M. F. Ottaviani, A. Galarneau, D. Desplandiers-Giscard, F. Di Renzo, F. Fajula, *Micropor. Mesopor. Mater.* 1, **2001**, 44.

[37] A. Corma, *Chem. Rev.* 97, **1997**, 2373.

[38] E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M. T. Navarro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 519.

[39] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. C. Navarro, J. Primo, *J. Catal.* 161, **1996**, 783.

- [40] M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-Lopez, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* 175, **1998**, 70.
- [41] M. Iwamoto, Y. Tanaka, N. Sawamura, S. Namba, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 13032.
- [42] A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, *J. Catal.* 173, **1998**, 315.
- [43] J. M. Clacens, Y. Pouilloux, J. Barrault, *Appl. Catal. A: Gen.* 227, **2002**, 181.
- [44] S. C. Laha, P. Mukherjee, S. R. Sainkar, R. Kumar, *J. Catal.* 207, **2002**, 213.
- [45] Y. V. Subba Rao, D. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 36, **1997**, 2661.
- [46] I. Rodríguez, S. Iborra, F. Rey, A. Corma, *Appl. Catal. A*, 214, **2000**, 194.
- [47] K. R. Kloetstra, H. Van Bekkum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1005.
- [48] I. Rodríguez, G. Sastre, A. Corma, S. Iborra, *J. Catal.* 183, **1999**, 14; A. Corma, S. Iborra, I. Rodríguez, F. Sánchez, *J. Catal.* 211, **2002**, 208.
- [49] J. Yu, J. L. Shi, L. Z. Wang, M. L. Ruan, D. S. Yan, *Mater. Lett.* 48, **2001**, 112.
- [50] H. P. Lin, Ch. Y. Mou, *Micropor. Mesopor. Mater.* 55, **2002**, 69.
- [51] W. N. Lau, K. L. Yeung, R. Martin-Aranda, *Microp. Mesop. Mat.* 115, **2008**, 156.
- [52] J. M. M. Martínez, “*Adsorción física de gases y vapores por carbones*”, 1ª ed. Universidad de Alicante, Alicante, **1990**.
- [53] D. H. Everett, E. A. Flood, “*The Solid-Gas Interface*”, 1ª ed. Marcel Dekker: Nueva York, **1967**.
- [54] J. C. Arnell, H. L. McDermott, “*Surface Activity*”. 1ª ed. Vol. 2, Butterworth, London, **1957**.
- [55] B. McEnaney, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.1* 70, **1974**, 84.

- [56] S. C. Shen, S. Kawi, *Langmuir*, 18, **2002**, 4720.
- [57] P. M. Rao, A. Wolfson, S. Kababya , S. Vega, M. V. Landaua, *J. Catal.* 232, **2005**, 210-225.
- [58] J. de A. Galo, A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, *Chem. Rev.* 102, 2002, 4093-4138.
- [59] P. M. Rao, M. V. Landau, A. Wolfson, A. M. Shapira-Tchelet, M. Herskowitz, *Micropor. Mesopor. Mater.* 80, **2005**, 43-55.
- [60] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stocker, and H. Ellestad, *J. Chem. Soc.* **1994**, 1493.
- [61] F. Dong, C. Jian, F. Zhenghao, G. Kai, L. Zuliang, *Catal. Commun.* 9. **2008**, 1924.
- [62] A. Hormaza, O. F. Arbelaez, N. Montes, *Scientia at Technica*, 43, 2009, 316.
- [63] J. L. Scott, C. L. Raston, *Green Chem.* 2, **2000**, 245.
- [64] A. Ramani, B. M. Chanda, S. Velu, S. Sivasanker, *Green Chem.* 3, **1999**, 163.