

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)



**APLICACIÓN DE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
(RMN) AL ESTUDIO DE PROCESOS CATALÍTICOS
SOSTENIBLES: TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN Y
ACILACIÓN DE SUSTRATOS AROMÁTICOS**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

INÉS LEZCANO GONZÁLEZ

Dirigida por:

Dr. TERESA BLASCO LANZUELA

VALENCIA, 2011

**APLICACIÓN DE LA RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)
AL ESTUDIO DE PROCESOS CATALÍTICOS SOSTENIBLES:
TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN Y ACILACIÓN DE SUSTRATOS
AROMÁTICOS**

MEMORIA

Presentada por:
INÉS LEZCANO GONZÁLEZ

Dirigida por:
Dr. TERESA BLASCO LANZUELA

Para optar al título de:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO UNIVERSITARIO MIXTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA (UPV-CSIC)

VALENCIA, 2011

Agradecimientos

Tras cinco años de trabajo, no puedo dejar de agradecer a todas las personas que han hecho posible que llegue hasta aquí. Esta tesis no se habría podido realizar sin su ayuda, sus conocimientos y su apoyo.

En primer lugar, al Prof. Avelino Corma, director del ITQ, y a la Dra. Amparo Mifsud, gerente del mismo, por darme la oportunidad y facilitarme los medios para realizar este trabajo. Además, les quiero agradecer su confianza y disponibilidad.

Estoy especialmente agradecida a mi directora de tesis, la Dra. Teresa Blasco, por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección. Por encima de todo, debo destacar el apoyo, comprensión y consejos ofrecidos estos años.

Quiero extender un sincero agradecimiento a los Prof. Juan B. Montón y M^a Cruz Brugué, por la ayuda y consejos recibidos antes de comenzar esta tesis, así como a todo el personal investigador del ITQ, por su accesibilidad y ayuda durante la realización de este trabajo. A los Prof. Jaime Primo y Miguel Ángel Miranda, tutores de esta tesis en el Departamento de Química, a los Prof. Fernando Rey, José Manuel López Nieto y Vicente Fornés, y a los Dr. Ángel Cantín, Susana Valencia, M^a José Díaz, Cristina Martínez y Maite Navarro. A su vez, al personal de administración, taller y biblioteca, por haberme facilitado tanto el trabajo durante estos años.

Debo agradecer de manera especial al Dr. Alejandro Vidal y a la Dra. Mercedes Boronat su inestimable ayuda y participación en el desarrollo de esta tesis. Sin su colaboración, este trabajo no habría sido posible.

Quiero expresar también mi agradecimiento al Prof. Eurico Cabrita, de la Universidade Nova de Lisboa, por su amabilidad y disponibilidad durante mi estancia en Portugal. También quiero agradecer a Marta, Aldino, Mané y Esther por hacer tan agradable mi vida allí...*Muita obrigada por toda sua ajuda!*

Gracias también a todos mis compañeros y amigos del ITQ, que me ayudaron a llevar mucho mejor el día a día: Aroa, Eva Briz, Abde, José Gaona, Imma, Rut, Tomás, Marta Moreno, Victoria, Javi Navas, Raquel Juárez, Carmen, Pablo, Manolo Moliner, Violeta, Santi, Ernest, Andrés, David Fabuel, Javi Herrera, Fran Ivars, Carlos López, Yannick, Ángeles, Xesc, Aarón, Javi Da Costa, Gonzalo, Isabel Minuesa, Pedro, Isabel Millet, Cris Ibáñez, Víctor y Salva. En especial, quiero agradecer a mis compañeros de la planta baja, por su cariño y por lo buenos momentos que me han hecho pasar: M^a Jesús, Fani, Amparo, Adelina, Estrella, Maribel, Rosa y José Miguel.

Gracias con mucho cariño a mis chicas (y chicos), que me apoyaron y me permitieron entrar en sus vidas durante estos 5 años: Belén, Amparo M., Estefanía, Selene, Noemí, Carlos Muniesa, Elena, Teresa, Rebeca. Especialmente, quiero dar las gracias a Amparo F., mi compañera de viajes, y a Ángel, Dolo y Cris, por su cariño y ayuda hasta el último día. Mención especial para Manolo, porque no merece menos, y también para Tania, que llegó la primera y siempre ha estado a mi lado...*Sí, lo conseguimos!*

Muchas gracias también a mis amigos, por todo su afecto y comprensión estos últimos años. Con mucho cariño, a Mayte, Carmen, Cuca y Mar, que a pesar de esta tesis aún siguen ahí. Sois las mejores amigas que podría tener y os echo mucho de menos...*Mar, sigo viva!*

Finalmente, quiero dar mi más sincero agradecimiento a mi familia, que desde el primer día hasta hoy sigue animándome a terminar este trabajo. Muchas gracias por todo vuestro apoyo y cariño durante estos años...*Os echo de menos!*

Y por supuesto, mi mayor agradecimiento va para José. Sin su motivación, ayuda, comprensión y amor habría sido imposible comenzar nada. Muchas gracias por entender mis ausencias y malos momentos, y por hacerme tan feliz.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Aplicación de la RMN de sólidos <i>in situ</i> en catálisis heterogénea	3
1.2. Zeolitas como catalizadores ácidos	5
1.2.1. Centros activos en zeolitas y materiales mesoporosos	8
1.3. Reacción de acilación de Friedel-Crafts	10
1.3.1. Reacción de acilación de Friedel-Crafts en catalizadores sólidos microporosos	14
1.3.1.1. <i>Zeolitas</i>	15
1.3.2. Mecanismo de la reacción de acilación de Friedel-Crafts	18
1.4. Reacción de transposición de Beckmann	22
1.4.1. Reacción de transposición de Beckmann en catalizadores sólidos micro y mesoporosos	27
1.4.1.1. <i>Zeolitas</i>	27
1.4.1.2. <i>Materiales mesoporosos</i>	33
1.4.2. Mecanismo y paso determinante en la reacción de transposición de Beckmann	35
1.4.3. Reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos	38
1.5. Bibliografía	41
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	51
2.1. Reacción de acilación de sustratos aromáticos en fase heterogénea	53

2.2. Reacción de transposición de Beckmann	54
2.2.1. Transposición de Beckmann en fase heterogénea	54
2.2.2. Reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima en líquidos iónicos (LIs)	54
2.2.3. Efecto del agua en las interacciones intermoleculares en los LIs: 1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, y 1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato	55
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	57
3.1. Reactivos	59
3.1.1. Reacción de transposición de Beckmann	59
3.1.1.1. <i>Método general de síntesis de oximas</i>	62
3.1.2. Reacción de acilación de hidrocarburos aromáticos	65
3.2. Catalizadores	66
3.3. Técnicas de caracterización	69
3.3.1. Cromatografía de Gases (GC)	69
3.3.2. Espectrometría de masas (MS)	69
3.3.3. Valorador volumétrico Karl-Fischer	69
3.3.4. Análisis químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES)	70
3.3.5. Análisis elemental (AE)	70
3.3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	70
3.3.7. Adsorción de nitrógeno	71
3.3.8. Difracción de rayos X en polvo (DRX)	72
3.3.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	72
3.3.10. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)	72

3.3.11. RMN de líquidos	75
3.3.11.1. <i>Reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos</i>	75
3.3.11.2. <i>Estudio de las interacciones intermoleculares en líquidos iónicos</i>	77
3.3.12. RMN de sólidos	92
3.3.12.1. <i>Desacoplamiento dipolar heteronuclear</i>	93
3.3.12.2. <i>Giro al ángulo mágico (MAS)</i>	93
3.3.12.3. <i>Polarización cruzada (PC)</i>	94
3.3.12.4. <i>Secuencias de pulsos</i>	95
3.3.12.5. <i>Parámetros de adquisición de los espectros</i>	98
3.4. Caracterización catalizadores sólidos	101
3.4.1. Difracción de Rayos X	101
3.4.2. IR zona de tensión OH	104
3.4.3. Adsorción/Desorción de piridina	107
3.4.4. RMN de ²⁹ Si	107
3.4.5. RMN de ²⁷ Al	110
3.5. Procedimiento experimental para el estudio de la transposición de Beckmann y la reacción de acilación de aromáticos en catalizadores sólidos micro y mesoporosos	111
3.5.1. Reacción de acilación de aromáticos	112
3.5.2. Reacción de transposición de Beckmann en catalizadores sólidos	113
3.6. Procedimiento experimental general para el estudio de la reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos	113
3.6.1. RMN de líquidos	114
3.6.2. RMN de sólidos <i>in situ</i>	115

3.6.3. Estudio de la actividad catalítica	116
3.7. Cálculos teóricos	117
3.8. Bibliografía	119
CAPÍTULO 4. ACILACIÓN DE SUSTRATOS AROMÁTICOS EN FASE HETEROGÉNEA	123
4.1. Introducción	125
4.2. Estudio de la interacción del agente acilante con los centros ácidos Brønsted de la zeolita	126
4.2.1. Cálculos teóricos	126
4.2.2. RMN de sólidos <i>in situ</i>	131
4.3. Estudio de la interacción de anisol con los centros ácidos Brønsted de la zeolita	145
4.4. Estudio de la reacción de acilación de anisol	149
4.5. Conclusiones	162
4.6. Bibliografía	165
CAPÍTULO 5. REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN EN FASE HETEROGÉNEA	167
5.1. Introducción	169
5.2. Reacción de transposición de Beckmann en aluminosilicatos cristalinos micro y mesoporosos: centros ácidos Brønsted	170
5.2.1. Localización de la reacción	170
5.2.2. Influencia de la topología	181
5.2.3. Identificación de productos secundarios	184
5.2.4. Efecto del agua en la reacción	190
5.2.5. Efecto de la concentración de oxima	195

5.2.6. Conclusiones	199
5.3. Reacción de transposición de Beckmann en silicatos cristalinos micro y mesoporosos: grupos silanoles	201
5.3.1. Identificación de productos secundarios	213
5.3.2. Efecto de la presencia de agua en el medio de reacción	216
5.3.3. Efecto de la concentración de oxima	220
5.3.4. Conclusiones	222
5.4. Reacción de transposición de Beckmann en borosilicatos cristalinos microporosos	223
5.4.1. Cálculos teóricos	224
5.4.1.1. <i>Validación del modelo de clúster de zeolita</i>	224
5.4.1.2. <i>Estudio de la naturaleza de la interacción oxima/amida-centro ácido de boro</i>	230
5.4.2. RMN de sólidos <i>in situ</i>	232
5.4.2.1. <i>Acetofenona oxima</i>	232
5.4.2.2. <i>Ciclohexanona y ciclododecanona oximas</i>	236
5.4.3. Conclusiones	238
5.5. Bibliografía.	240
CAPÍTULO 6. REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN DE BECKMANN EN LÍQUIDOS IÓNICOS	243
6.1. Introducción.	245
6.2. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en líquidos iónicos	246
6.3. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima en líquidos iónicos	262
6.4. Conclusiones	264

6.5. Bibliografía	265
--------------------------	-----

CAPÍTULO 7. ESTUDIO DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES EN LÍQUIDOS IÓNICOS: INFLUENCIA DEL AGUA	267
---	-----

7.1. Introducción	269
--------------------------	-----

7.2. Estudio de las interacciones intermoleculares en 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato: influencia del agua	272
---	-----

7.2.1. Evolución del desplazamiento químico con la concentración de agua	272
--	-----

7.2.2. ROESY.	275
---------------	-----

7.2.2.1. <i>Interacciones catión-catión</i>	275
---	-----

7.2.2.2. <i>Interacciones catión-agua</i>	279
---	-----

7.2.3. HOESY	281
--------------	-----

7.2.3.1. <i>Interacciones anion-catión/anion-agua</i>	281
---	-----

7.2.4. Difusión	284
-----------------	-----

7.2.5. Conclusiones	288
---------------------	-----

7.3. Estudio de las interacciones intermoleculares en 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato: influencia del agua	289
---	-----

7.3.1. ROESY	290
--------------	-----

7.3.1.1. <i>Interacciones catión-catión</i>	290
---	-----

7.3.1.2. <i>Interacciones catión-agua</i>	293
---	-----

7.3.2. HOESY	295
--------------	-----

7.3.2.1. <i>Interacciones anión-catión/anión-agua</i>	295
---	-----

7.3.3. Difusión	298
-----------------	-----

7.3.4. Conclusiones	300
---------------------	-----

7.4. Bibliografía	301
--------------------------	-----

CAPÍTULO 8. GENERAL REMARKS / CONCLUSIONES GENERALES	305
8.1. Friedel Crafts acylation of aromatics with acylating agents using zeolites as catalysts	307
8.2. Beckmann rearrangement reaction of oximes into amides	308
8.2.1. Beckmann rearrangement reaction of oximes into amides in heterogeneous phase	308
8.2.2. Beckmann rearrangement reaction of oximes into amides in ionic liquids	309
8.2.3. Effect of water on the internuclear reactions in ILs	310
8.1 Reacción de acilación de compuestos aromáticos en zeolitas	311
8.2. Reacción de transposición de Beckmann de oximas en amidas	312
8.2.1. Reacción de transposición de Beckmann en fase heterogénea	312
8.2.2. Reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos	313
8.2.3. Estudio de las interacciones intermoleculares en líquidos iónicos: influencia del agua	314
ANEXOS	315
ANEXO I. ÍNDICE DE FIGURAS	317
ANEXO II. ÍNDICE DE TABLAS	327
ANEXO III. ÍNDICE DE ESQUEMAS	333

1. Introducción

1.1. Aplicación de la RMN de sólidos *in situ* en catálisis heterogénea

El papel jugado por la catálisis heterogénea en la industria química y farmacéutica se ha acentuado notablemente durante los últimos años. No obstante, el progreso en este campo y, en particular, en la optimización de las propiedades catalíticas de los catalizadores existentes y en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis, se encuentra limitado por la falta de información sobre los mecanismos de reacción y la naturaleza de los centros activos. Así, el diseño racional de catalizadores sólidos no es posible si la optimización del comportamiento catalítico no viene acompañada por un conocimiento de las propiedades estructurales y físico-químicas del sólido, así como de los mecanismos de las reacciones químicas catalizadas por los mismos.¹⁻³

Todos los aspectos mencionados vienen reflejados en la figura 1.1 que se muestra a continuación, en la que se representan los diferentes niveles de estudio en catálisis heterogénea, así como las interconexiones existentes entre los mismos.

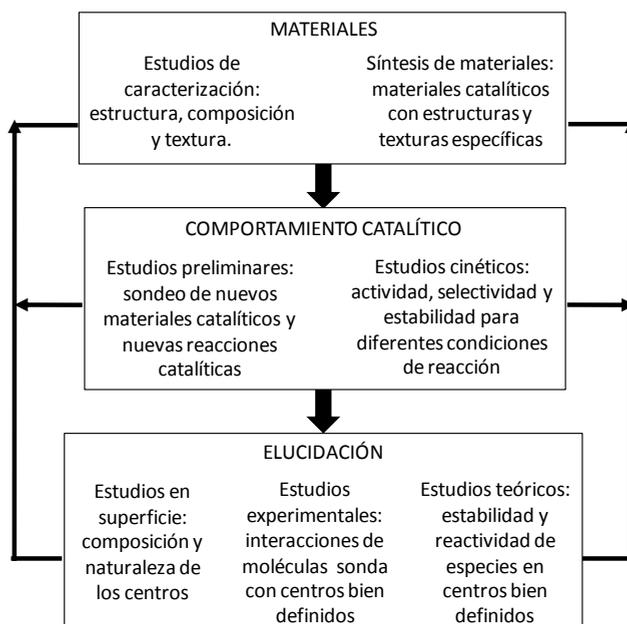


Figura 1.1. Niveles de estudio en investigación en catálisis heterogénea. Adaptado de ⁴

La elucidación de mecanismos de reacción en catálisis heterogénea es un proceso que implica la identificación y caracterización de los centros activos, los intermedios de reacción, los procesos de activación, las reacciones en superficie y el estudio de la desactivación del catalizador. Además de estudios cinéticos, se está extendiendo el uso de métodos espectroscópicos (FT-IR, UV-vis, ESR y RMN) *in situ* en la elucidación de mecanismos de reacción heterogéneos, estudiando la adsorción de los reactivos sobre los centros activos, identificando los intermedios de reacción y productos y su interacción con el sólido.¹⁻³

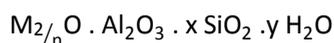
En los últimos años, la RMN de sólidos *in situ* ha sido ampliamente utilizada en el estudio de mecanismos de reacción en catálisis heterogénea, contribuyendo notablemente al conocimiento fundamental del comportamiento de los catalizadores y de los procesos catalíticos. Esta técnica ofrece la posibilidad de obtener resultados cuantitativos y, por tanto, permite estudiar *in situ* la cinética de la reacción y la desactivación del catalizador. Asimismo, permite llevar a cabo experimentos con reactivos marcados estratégicamente en ¹³C, ¹⁵N ó ²H, proporcionando información

única sobre el mecanismo de reacción.⁵⁻⁷ Entre los catalizadores más extensivamente estudiados mediante dicha técnica cabe destacar las zeolitas, utilizadas en procesos a gran escala en la industria petroquímica, en reacciones como craqueo catalítico, alquilación de Friedel-Crafts, isomerización, oligomerización o desproporcionación, entre otras.⁸⁻⁹ Estas aplicaciones están basadas en las propiedades ácidas de las zeolitas, su comportamiento de selectividad de forma y su elevada estabilidad química y térmica, que permite su completa regeneración. En el siguiente apartado profundizaremos en las propiedades de estos materiales, que presentan un potencial extraordinario para la catálisis. Respecto a las reacciones más investigadas utilizando la RMN de sólidos *in situ*, cabe destacar la conversión de olefinas y alcoholes,¹⁰ la conversión de alcanos sobre zeolitas ácidas monofuncionales y catalizadores bifuncionales,¹¹⁻¹² reacciones de compuestos aromáticos,¹³ compuestos carbonílicos y compuestos nitrogenados.¹⁴⁻¹⁵

1.2. Zeolitas como catalizadores ácidos

De acuerdo con las recomendaciones de la IUPAC, los materiales porosos se pueden clasificar, atendiendo a las dimensiones de sus poros, en tres categorías: i) materiales microporosos (diámetros de poro menores de 2 nm), ii) materiales mesoporosos (diámetros de poro en el rango de 2 a 50 nm), y iii) materiales macroporosos (diámetros de poro mayores de 50 nm).¹⁶

Dentro del rango de materiales microporosos, las zeolitas destacan por sus numerosas aplicaciones industriales y, en particular, en catálisis heterogénea. Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos con cavidades, canales y ventanas de dimensiones moleculares.¹⁷ Presentan una estructura basada en una red tridimensional de tetraedros del tipo $TO_{4/2}$, siendo T átomos de silicio o aluminio enlazados entre sí a través de oxígenos puente. La composición química de las zeolitas viene dada por la fórmula general:



donde M^{n+} representa un catión intercambiable de valencia n , generalmente de los grupos I o II, que compensa la carga negativa generada por la presencia de aluminio en la red. x representa la relación SiO_2/Al_2O_3 , que se encuentra entre 2 e infinito.

Además de Si y Al como átomo central del tetraedro, se pueden encontrar en la estructura de la zeolita otros heteroátomos como B, Sn, Zn, P o Ti, de tal manera que la definición del término zeolita se puede ampliar a cualquier material microporoso cristalino formado por una red de tetraedros $TO_{4/2}$, independientemente de su composición.

Hasta el momento, se han sintetizado y determinado estructuralmente aproximadamente 194 topologías,¹⁸ con una gran variedad de composiciones. La comisión de estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas (I.Z.A.) asigna un código de tres letras a cada topología de red aceptada, que es independiente de la composición y simetría del material.¹⁸

Atendiendo al número de tetraedros que conforman el anillo que da acceso a los canales, las zeolitas se pueden clasificar como: i) zeolitas de poro pequeño (8 $TO_{4/2}$), ii) zeolitas de poro medio (10 $TO_{4/2}$), iii) zeolitas de poro grande (12 $TO_{4/2}$), y iv) zeolitas de poro extra grande ($> 12 TO_{4/2}$). Asimismo, de acuerdo con la disposición de los canales, podemos encontrar: zeolitas monodimensionales, en las que los canales se dirigen en una única dirección del espacio; zeolitas bidimensionales, con canales dirigidos en dos direcciones; y zeolitas tridimensionales, con canales en las tres direcciones del espacio.¹⁹

La estructura microporosa de las zeolitas, unida a su composición, les confiere una serie de importantes propiedades: elevada área específica y capacidad de adsorción, capacidad de intercambio catiónico y propiedades ácido-base. Estas características, junto con la elevada estabilidad térmica e hidrotérmica, permiten la aplicación de estos materiales en un gran número de procesos industriales.²⁰ Entre las reacciones que cuentan actualmente con procesos comerciales en fase heterogénea se encuentran las dos reacciones objeto de estudio en esta tesis doctoral, la reacción

de transposición de Beckmann y la reacción de acilación de hidrocarburos aromáticos. En posteriores apartados se describirán los aspectos más relevantes de ambas reacciones, que presentan un gran interés tanto en la industria química como la farmacéutica.

Cuando se consideran procesos comerciales, las zeolitas presentan ventajas adicionales sobre otros sistemas más convencionales. Cloruros metálicos, como AlCl_3 , o ácidos Brønsted, como H_2SO_4 , además de presentar problemas de corrosión, no pueden ser fácilmente recuperados del medio de reacción y son generalmente responsables de la producción de grandes cantidades de subproductos. Este no es el caso de las zeolitas que, además, pueden ser empleadas en procesos en continuo.²¹

No obstante, dado el reducido tamaño de poro que presentan (<2 nm), sus aplicaciones como catalizadores sólidos en la conversión de moléculas de gran tamaño son relativamente limitadas. Por ello, se han realizado notables esfuerzos en la síntesis de materiales con mayor diámetro de poro. Este es el caso de los materiales mesoporosos, de alta área superficial y elevado volumen de poro, como los del tipo MCM-41 o SBA-15.²¹ Los materiales mesoporosos ordenados han supuesto un avance significativo tanto en la síntesis de materiales como en catálisis heterogénea. Pueden tener estructura hexagonal como la MCM-41, que es la más estudiada, cúbica como la MCM-48 o laminar como la MCM-50. Tienen la desventaja de que sus paredes no presentan orden a corta distancia y que los centros ácidos son más débiles que en las zeolitas. No obstante, desde su descubrimiento, se han obtenido buenos resultados en la aplicación de estos materiales como catalizadores ácidos en diferentes procesos. Más recientemente, se han sintetizado nuevas zeolitas de poro extragrande, como es el caso de la ITQ-33, que ha dado muy buenos resultados en reacciones de alquilación de compuestos aromáticos.²²⁻²³

1.2.1. Centros activos en zeolitas y materiales mesoporosos

Como se ha comentado anteriormente, una de las propiedades más destacadas de las zeolitas y materiales mesoporosos, requerida en catálisis heterogénea, es su comportamiento ácido-base.

La presencia de átomos trivalentes (Al, B, etc.) en la red del material sustituyendo isomórficamente al silicio, genera cargas negativas que son compensadas por cationes orgánicos o inorgánicos que, mediante procesos de intercambio con NH_4^+ y calcinación final, crean centros ácidos Brønsted (ver Figura 1.2). La fortaleza y el número de centros depende de la relación Si/T^{III} del material y de las características del catión T^{III}. En general, cuanto mayor es la relación Si/T^{III}, menor es el número de centros ácidos Brønsted y mayor la fortaleza de los mismos, estando la densidad de carga negativa más localizada en torno al centro ácido.²⁴ Por el contrario, si en lugar de protones el material contiene cationes inorgánicos, éste presenta propiedades básicas. La abundancia y fortaleza de los centros básicos también es función de la relación Si/T^{III}. Así, cuanto mayor es la cantidad de cationes y menor su relación carga/radio, mayor es su fortaleza básica.²⁵

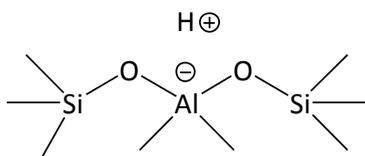


Figura 1.2. Centro ácido Brønsted.

Por otra parte, los materiales puramente silíceos contienen grupos silanoles terminales, asociados a la terminación de un cristal, o bien grupos silanoles generados por la creación de defectos en la red. Estos grupos presentan una acidez muy débil o prácticamente nula. En la Figura 1.3 se muestran los diferentes tipos de silanoles presentes en las zeolitas y materiales mesoporosos: silanoles terminales (internos y

externos), geminales, vecinales y “nests”. Los grupos silanoles “nests” son defectos estructurales formados por la eliminación de un centro tetraédrico de la estructura (ver Esquema 1.1), estabilizándose mediante una red de puentes de hidrógeno en la que cada grupo OH se encuentra interaccionando con el átomo de oxígeno de un grupo OH vecino. Presentan mayor acidez que los silanoles terminales externos, pero menor que los centros ácidos Brønsted.²⁶

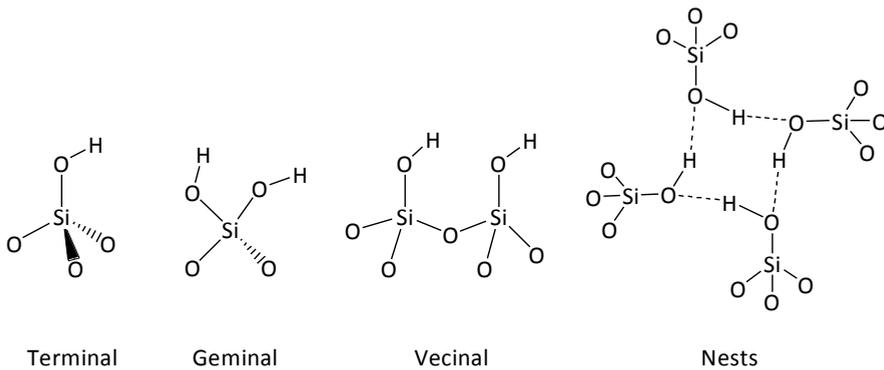
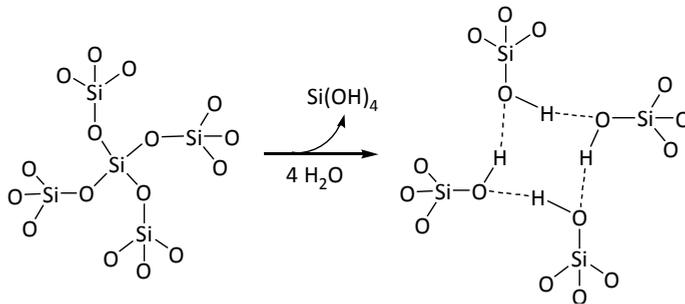


Figura 1.3. Grupos silanoles en zeolitas y materiales mesoporosos.



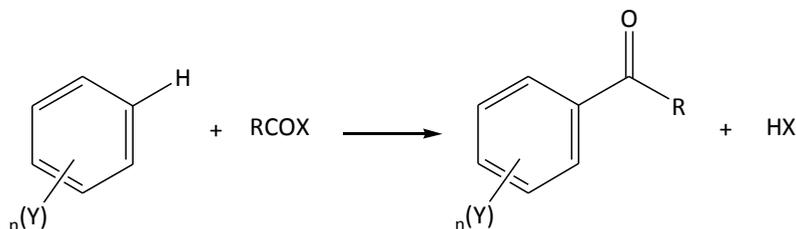
Esquema 1.1. Formación de un silanol “nests”. Adaptado de²⁷.

Las zeolitas y materiales mesoporosos también pueden contener centros ácidos Lewis, que son esencialmente centros electron-aceptores. Pueden ser cationes o bien diferentes especies de aluminio. Algunos autores asocian la acidez Lewis en zeolitas con átomos de Al de la estructura coordinados trigonalmente, originados por

la dehidroxilación térmica de un centro Brønsted.²⁸ Por el contrario, otros autores sugieren que los centros Lewis provienen de especies extrarred de Al, que han abandonado las posiciones de red de la estructura por tratamientos químicos o térmicos severos que inducen la desaluminización.²⁹⁻³¹

1.3. Reacción de acilación de Friedel-Crafts.

La reacción de acilación de hidrocarburos aromáticos fue descrita por primera vez en 1877 por Friedel y Crafts³² para la síntesis de cetonas aromáticas por reacción de un sustrato aromático con un agente acilante.³³



Esquema 1.2. Reacción de acilación de Friedel-Crafts.

Debido a sus importantes aplicaciones, la reacción de acilación es un proceso clave en la industria química y farmacéutica. Los productos de acilación, las cetonas aromáticas, son intermedios fundamentales en la producción de fragancias, pesticidas y medicamentos como, por ejemplo, ibuprofeno o (S)-Naproxeno.³⁴⁻³⁶ La tabla que se muestra a continuación recoge algunas de las aplicaciones de la reacción de acilación de Friedel-Crafts:

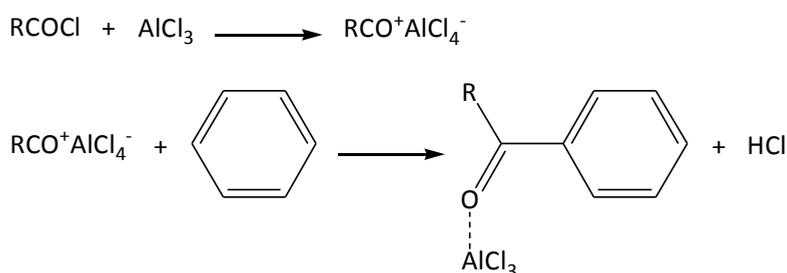
Tabla 1.1. Algunas aplicaciones de la reacción de acilación de Friedel-Crafts. Adaptada de ³⁵.

Sustrato/Agente acilante	Catalizador	Producto
Tolueno/Cloruro de acetilo	AlCl ₃	Traseolide
Benceno/Isobutano/Bromuro de acetilo	Al ₂ Br ₆	<i>p-t</i> -butilacetofenona
<i>p</i> -Xileno/Anhídrido benzoico	Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	2,5-dimetilbenzofenona
<i>p</i> -Xileno/Cloruro de benzoilo	Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	2,5-dimetilbenzofenona
<i>p</i> -Xileno/Ácido benzoico	Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	2,5-dimetilbenzofenona
Anisol/Anhídrido acético	LiClO ₄	4-metoxiacetofenona
2-metilimidazol/Anhídrido acético	B-ZSM-5	4-acetil-2-metilimidazol

Mientras que las reacciones de alquilación de Friedel-Crafts se llevan a cabo en unidades en continuo en presencia de catalizadores sólidos, las reacciones de acilación se realizan en discontinuo y consumen una cierta cantidad de catalizador.³⁵ Convencionalmente, la acilación de compuestos aromáticos activados como anisol, veratrol o 2-metoxinaftaleno se lleva a cabo empleando ácidos de Lewis (AlCl₃, ZnCl₂, FeCl₃, SnCl₄ o TiCl₄) o ácidos próticos fuertes (HF, H₂SO₄, etc.) como catalizadores. Los agentes acilantes más comúnmente utilizados son los haluros de acilo, aunque también existen procesos en los que se emplean anhídridos de ácido.

Estos procesos llevan asociada la producción de una elevada cantidad de residuos. En particular, cuando se utilizan ácidos de Lewis, la cetona aromática forma un fuerte complejo con el catalizador (ver Esquema 1.10), más estable que el formado por el agente acilante, de manera que durante el transcurso de la reacción el catalizador debe ser continuamente extraído del sistema. Por tanto, para alcanzar una conversión completa, es necesario el uso de cantidades de catalizador mayores que

las estequiométricas. Asimismo, la descomposición del complejo se realiza generalmente por hidrólisis con agua, lo que conlleva la total destrucción y pérdida del catalizador, así como la formación de importantes cantidades de productos inorgánicos no deseados, especialmente ácido clorhídrico.^{32,35,36} Por otra parte, el uso de haluros de acilo como agentes acilantes también conlleva la generación de ácido clorhídrico como subproducto, por lo que, desde el punto de vista medioambiental, resulta más atractivo el empleo de ácidos y/o anhídridos carboxílicos.



Esquema 1.3. Reacción de acilación de benceno empleando AlCl_3 como catalizador.

Así pues, el principal inconveniente del método convencional para la producción de cetonas aromáticas es la necesidad de utilizar cantidades de catalizador mayores que las estequiométricas en relación con la cetona formada, junto con la generación de importantes cantidades de productos no deseados. Por ello, es necesario el desarrollo de nuevos procesos que empleen catalizadores sólidos que puedan ser regenerados y agentes acilantes benignos para el medioambiente, evitando la generación de subproductos.^{20,37,38}

Rhodia Co. ha comercializado un proceso industrial en fase heterogénea para la reacción de acilación de anisol y veratrol con anhídrido acético. El proceso se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, empleando una zeolita como catalizador. El uso de

este tipo de reactor permite una considerable simplificación del proceso convencional (ver Figuras 1.4 y 1.5), un aumento de la selectividad y, por tanto, una considerable reducción de los costes de operación.³⁹

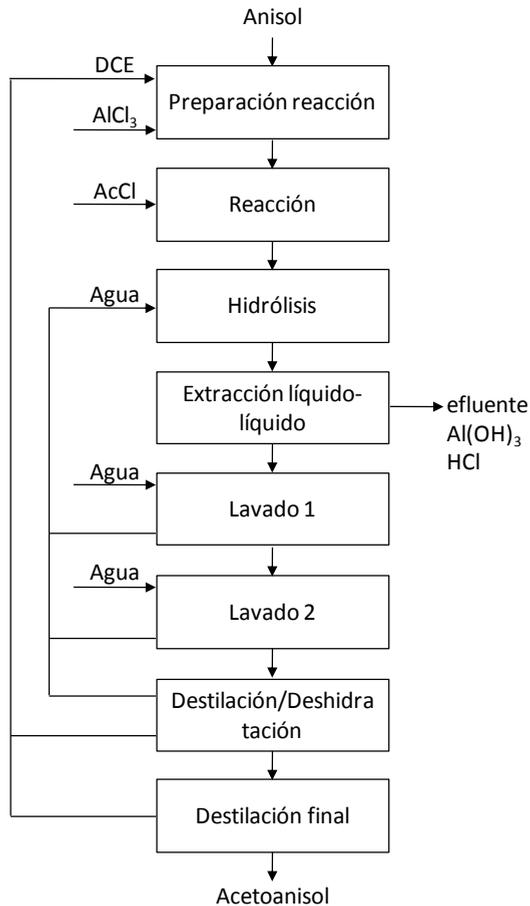


Figura 1.4. Diagrama de flujo del proceso convencional de acilación de hidrocarburos aromáticos comercializado por Rhodia. Adaptado de³⁶.

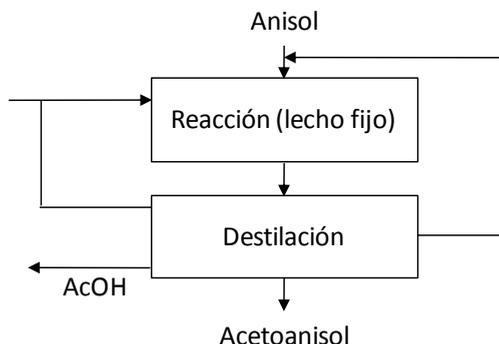


Figura 1.5. Diagrama de flujo del proceso de acilación de hidrocarburos aromáticos en fase heterogénea comercializado por Rhodia. Adaptado de ³⁶.

A pesar de las mejoras introducidas en este nuevo proceso catalítico, la aplicación industrial de zeolitas y otros catalizadores sólidos en la reacción de acilación está limitada por la baja selectividad obtenida, así como por problemas de desactivación del catalizador.

1.3.1. Reacción de acilación de Friedel-Crafts en catalizadores sólidos microporosos

La reacción de acilación de hidrocarburos aromáticos ha sido estudiada por numerosos autores con el fin de optimizar el catalizador y así, mejorar la selectividad del proceso, minimizar la formación de subproductos y prolongar la vida del catalizador. Con este objetivo, se han probado diferentes catalizadores heterogéneos, incluyendo arcillas pilareadas,⁴⁰ heteropoliácidos⁴¹, Nafión,⁴² Zircona sulfatada,^{40,43} grafito,⁴⁴ zeolitas⁴⁵⁻⁶⁵ y materiales mesoporosos,⁶⁶⁻⁶⁸ en la acilación de una gran variedad de sustratos aromáticos, empleando haluros de acilo, anhídridos y ácidos carboxílicos como agentes acilantes.

1.3.1.1. Zeolitas

Dentro del grupo de las zeolitas, los materiales más utilizados en el estudio de la acilación de hidrocarburos aromáticos han sido las zeolitas Beta,^{45-49,52-57,62-63,65} Y,^{45,50-51,57-61} mordenita,^{57,61} MCM-22^{46,47} y ZSM-5,^{58,61-62} siendo las zeolitas Beta e Y las más adecuadas. La actividad catalítica de la zeolita aumenta con el tamaño de poro y con la direccionalidad de los canales, obteniéndose los mejores resultados para zeolitas tridimensionales con tamaño de poro grande.⁴⁵ Las zeolitas de poro medio pueden fallar en catalizar la reacción por motivos estéricos, ya que se encuentran justo en el rango de tamaño del anillo benzoideo.⁴⁵ En este sentido, la zeolita ZSM-5 se ha empleado como catalizador en la acilación de moléculas aromáticas menos sustituidas, como benceno, fenol y tolueno, mientras que zeolitas con mayor tamaño de poro como las zeolitas Beta e Y se han utilizado en la acilación de éteres aromáticos como anisol o veratrol.

En lo que concierne al sustrato, se ha observado que la reactividad está principalmente gobernada por factores electrónicos, como la naturaleza del grupo sustituyente y el grado de sustitución del anillo, aunque la morfología de la zeolita también juega un papel importante.⁴⁶⁻⁴⁷

La mayor parte de los trabajos que existen sobre la reacción de acilación en zeolitas se centra fundamentalmente en el estudio de la actividad del catalizador y, en menor medida, en el estudio de la naturaleza de los centros activos que participan en la reacción. Algunos de estos trabajos asumen que la reacción tiene lugar sobre los centros Brønsted de la zeolita. Sin embargo, las conclusiones obtenidas difieren en cuanto a la fortaleza de los centros (relación Si/Al) y en la influencia de la hidrofobicidad de la zeolita.

Los resultados obtenidos utilizando zeolitas Y con diferentes niveles de intercambio con Na^+ ⁴⁵, y zeolita Beta⁴⁸ con diferentes relaciones Si/Al sugieren que la actividad catalítica de las zeolitas es independiente de su distribución de fuerza ácida. No obstante, se observa una dependencia lineal entre el nivel de intercambio de Na^+ y

la velocidad inicial de formación del producto (ver Figura 1.6), así como un pequeño incremento en los valores del TON al aumentar la relación Si/Al. Así, a pesar de que no es necesario un catalizador con centros ácidos muy fuertes para obtener una buena actividad, resulta más adecuado emplear zeolitas con relaciones Si/Al elevadas, ya que presentan una mayor hidrofobicidad y por tanto menor polaridad, lo que podría permitir que el sustrato difundiese y se adsorbiese más fácilmente lo que, a su vez, ayudaría a la desorción del producto. En este sentido, existe un trabajo en el que se discute la influencia de la polaridad de la zeolita en la adsorción de los reactivos y productos de la acilación de tolueno con anhídrido acético, utilizando una zeolita Beta con diferentes relaciones Si/Al.⁴⁹

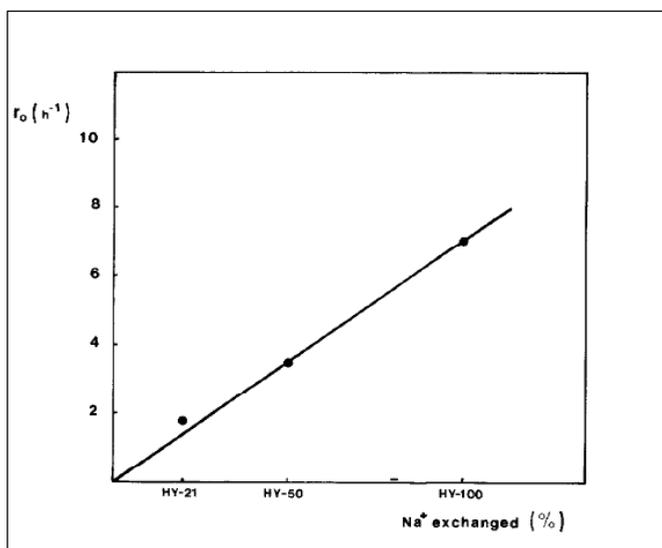


Figura 1.6. Influencia del porcentaje de Na⁺ intercambiado en la velocidad inicial de formación de 1-(4-metoxifenil)-2-feniletanona. Adaptado de ⁴⁵.

También se han utilizado como catalizadores zeolitas Y con diferentes porcentajes de La intercambiado.⁵⁰ La actividad catalítica y la selectividad aumentan con el contenido en La de la zeolita, lo que se atribuye a la formación de centros Brønsted de acidez fuerte durante el proceso de calcinación. Una tendencia similar se

advirtió en la acilación de tolueno con ácido octanoico en una zeolita Y con diferentes niveles de Ce intercambiado.⁵¹ Contrariamente, en la acilación de tolueno con anhídrido acético en zeolita Beta la actividad catalítica disminuye al aumentar la relación Si/Al del catalizador, lo que sugiere que ni una mayor hidrofobicidad ni una mayor acidez producen una mejora en la actividad catalítica para esta reacción.⁵²

Las zeolitas desaluminizadas por tratamiento con vapor o lavado con ácido son más activas en la reacción de acilación,⁵³⁻⁵⁷ lo que se atribuye al mayor número de centros accesibles por la eliminación de Al extrarred en los tratamientos⁵⁴⁻⁵⁶ o bien a la generación de mesoporos durante la desaluminización, lo que facilitaría la difusión de reactivos y productos.⁵⁷

Así pues, no existe una conclusión definitiva acerca de la influencia de la relación Si/Al en la reacción de acilación de hidrocarburos aromáticos, aunque los resultados obtenidos sugieren que zeolitas más hidrófobas son más adecuadas para llevar a cabo la reacción, al favorecer la difusión y adsorción de reactivos y la desorción de productos.

Por otra parte, aunque se sabe que en zeolitas ácidas la coexistencia de centros ácidos Lewis y centros ácidos Brønsted es generalmente inevitable, existen pocos estudios que tengan en cuenta el papel jugado por los centros Lewis de la zeolita en la reacción de acilación.⁵⁸⁻⁶¹ Estudios realizados utilizando zeolitas Y con diferente proporción de centros ácidos Brønsted y Lewis indican que los centros ácidos Lewis son más activos y selectivos que los centros Brønsted, siendo el orden de actividad coherente con el orden de fuerza ácida de los sitios Lewis y opuesta al de los centros Brønsted.⁵⁸ Asimismo, trabajos realizados utilizando zeolitas Y fuertemente desaluminizadas sugieren que las especies de aluminio de fuera de red influyen considerablemente en la actividad catalítica, debido a su interacción con el HCl o bien el agente acilante.⁵⁹ Contrariamente, otros estudios indican que la reacción requiere de un minucioso balance entre la población de ambos tipos de centros, existiendo una relación óptima entre acidez Brønsted y Lewis para la reacción.⁶⁰

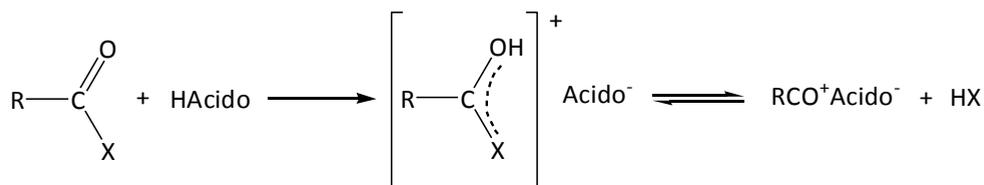
Como se ha comentado anteriormente, la desactivación del catalizador es uno de los principales problemas de la reacción de acilación en fase heterogénea, especialmente cuando la reacción se lleva a cabo en fase líquida y en discontinuo. La desactivación de zeolitas de poro grande como Beta e Y se ha atribuido a la formación de dos tipos de residuos orgánicos pesados (extraíble y no extraíble) en el sistema de canales y/o en la superficie externa de la zeolita.⁶² No obstante, otros trabajos atribuyen la desactivación de la zeolita a la formación de moléculas grandes por poliacetilación del anisol y a la retención del producto de reacción, p-metoxiacetofenona, en los mesoporos del catalizador,⁶³ así como a la extracción de aluminio de la red por los ácidos generados durante la reacción.⁶⁴

Con el propósito de determinar el origen de la desactivación del catalizador en la reacción de acilación, se realizó un estudio cinético de la acilación de anisol con anhídrido acético en zeolita Beta.⁶⁵ Los autores concluyen que la desactivación de la zeolita ocurre por la desaluminización generada por la producción de ácido acético durante la reacción y, especialmente a la adsorción del producto de reacción en los microporos de la zeolita, siendo esta última reversible.⁶⁵

1.3.2. Mecanismo de la reacción de acilación de Friedel-Crafts.

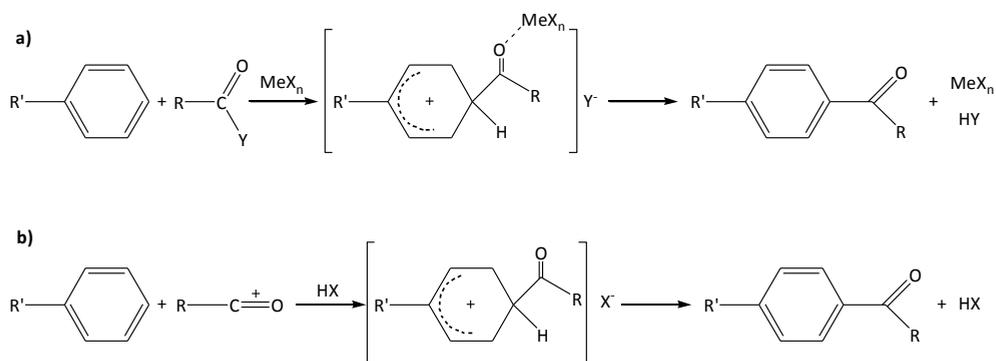
Cuando se emplean como catalizadores ácidos de Lewis (AlCl_3 , TiCl_4 ...), el agente acilante forma un aducto con el catalizador a través del átomo de oxígeno del grupo carbonilo. Como resultado, el enlace del carbonilo se polariza fuertemente, y el átomo de carbono resulta suficientemente electrofílico como para interactuar con el anillo aromático, dando lugar a la reacción de acilación.

Asimismo, cuando se utilizan ácidos Brønsted (H_2SO_4 , HF ...) como catalizadores, se produce la protonación del carbonilo del agente acilante. El complejo resultante es el agente acilante o bien un cation acilio (ver Esquema 1.4).



Esquema 1.4. Esquema de reacción de un agente acilante con un ácido de Brønsted.

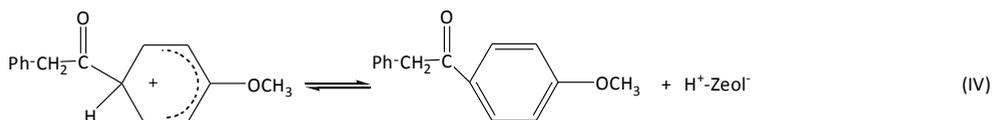
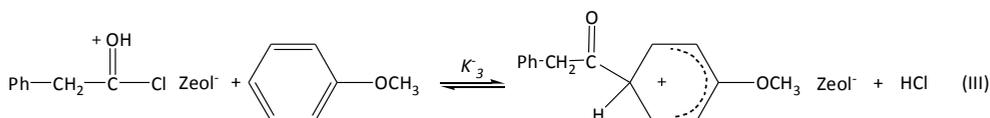
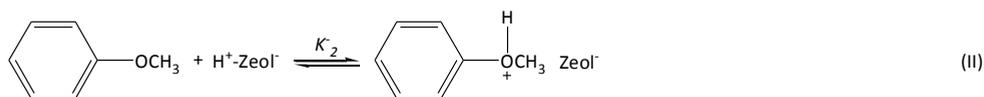
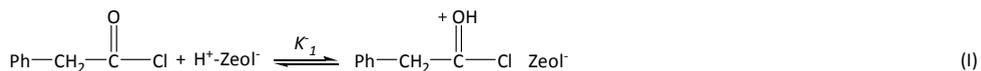
El mecanismo de reacción generalmente aceptado,⁶⁹ formulado por Olah en 1963, se muestra en el esquema 1.5:



Esquema 1.5. Mecanismo de la reacción de acilación en fase homogénea utilizando como catalizadores ácidos de Lewis (a) y ácidos de Brønsted (b). Adaptado de ³⁵.

De acuerdo con el autor, se trata de un mecanismo en dos etapas, con un catión ciclohexadienilo como intermedio de reacción. El ataque del agente acilante puede dar lugar tanto a un complejo π como a un complejo σ con el anillo aromático, en función de la electrofilicidad de los reactivos. Comúnmente, se asume que inicialmente se forma el complejo π que, posteriormente, se convierte en un complejo σ (ión arenio). La estabilidad del complejo π no depende de la naturaleza del sustrato aromático, mientras que para el complejo σ cambia considerablemente con el sustrato empleado.

En catálisis heterogénea se asume que mecanismos similares juegan un papel en la activación del agente acilante. En 1989, Corma *et al.* propusieron el mecanismo del esquema 1.6, que es el que se aceptada generalmente para la acilación de Friedel-Crafts en zeolitas.⁴⁵



Esquema 1.6. Mecanismo de la reacción de acilación en zeolitas. Adaptado de⁴⁵.

Los centros ácidos Brønsted protonan el átomo de oxígeno del grupo carbonilo del agente acilante, produciéndose un catión acilo que compensa la carga negativa de la red de la zeolita. En una etapa posterior, las especies electrofílicas generadas a través de esta interacción atacan el anillo aromático, formando un complejo metaestable que, tras la eliminación de un protón, se transforma en el producto acilado. La naturaleza de este producto dependerá de la posición del anillo que ataque el electrófilo.⁴⁵ Este mecanismo fue posteriormente validado por otros autores que, aplicando la DFT (del acrónimo inglés, *Density Functional Theory*), estudiaron la interacción de las moléculas de reactivos y productos con la red de la zeolita.⁷⁰

Además de cálculos teóricos, se han realizado estudios por RMN de sólidos para determinar el tipo de interacción del agente acilante con la red de la zeolita.⁷¹ La

interpretación de los espectros de ^{13}C MAS NMR del cloruro de acetilo adsorbido en zeolitas ácidas e intercambiadas con metales del tipo FAU y MFI sugiere la presencia de moléculas de agente acilante complejadas con contracaciones, así como especies acetato-zeolita en las que el grupo acetilo podría estar covalentemente enlazado al átomo de oxígeno de la red. En algunos casos, se observa, además, la presencia de cationes acilio libres, aunque la naturaleza de las especies reactivas no se encuentra claramente establecida.⁷¹

La RMN de sólidos *in situ* también se ha aplicado en el estudio de la adsorción de cloruro de acetilo sobre AlCl_3 .⁷² Los resultados obtenidos indican la formación de cationes acilio, en concordancia con observaciones realizadas previamente en disoluciones superácidas.⁷³⁻⁷⁴ Asimismo, dicha técnica se ha utilizado para estudiar la reactividad de los grupos metoxi con monóxido de carbono sobre ácido 12-tungstofosfórico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).⁷⁵ Los resultados obtenidos demuestran que los grupos metoxi, formados en la superficie de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a 293-423 K a partir de metanol, reaccionan cuantitativamente con el monóxido de carbono a 473 K, dando lugar a la formación de un grupo acetilo enlazado al anión Keggin. La interacción con el agua producida en la deshidratación del metanol para formar el metoxi, convierte el grupo acetilo en ácido acético.

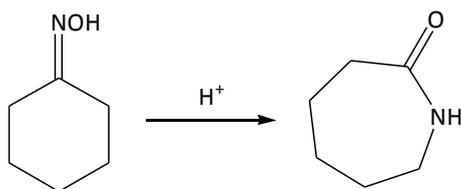
Por otra parte, se ha sugerido que el intermedio formado depende del tipo de agente empleado, así como del tipo de centro activo presente en la zeolita.⁵⁸ Mientras que el anhídrido debería ser transformado en un catión acilo, el ácido carboxílico se protonaría sobre los centros Brønsted o se coordinaría a los Lewis. El ácido carboxílico protonado daría lugar a la formación de un éster, mientras que el coordinado y el catión acilo reaccionarían con el anillo aromático produciendo el producto acilado. Se asume que la etapa determinante de la reacción es el ataque al anillo aromático.⁵⁸

Pese a la elevada cantidad de trabajos realizados, la naturaleza de los centros implicados en la reacción de acilación en fase heterogénea no está claramente

establecida. No se ha determinado el papel jugado por los centros Bronsted y Lewis, presentes en materiales micro- y mesoporosos, en la reacción, y cuando se consideran los centros Bronsted como posibles responsables, las conclusiones obtenidas difieren en cuanto a cuál es la fuerza ácida requerida para la reacción. El origen de la desactivación del catalizador tampoco se ha esclarecido completamente, al igual que el mecanismo y el paso determinante de la reacción.

1.4. Reacción de transposición de Beckmann

La reacción de transposición de Beckmann fue descubierta en 1886 por E. Beckmann,⁷⁶ quien describió la reacción de isomerización de una oxima en su correspondiente amida. Esta reacción resulta de gran interés tanto en síntesis orgánica como en la industria química, siendo ampliamente utilizada en la preparación de un elevado número de amidas.

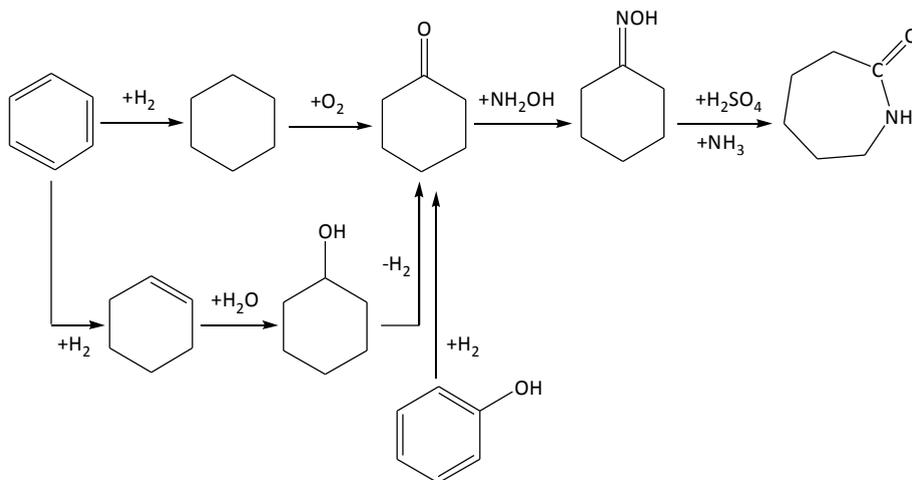


Esquema 1.7. Reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima en ϵ -caprolactama.

Entre las principales aplicaciones de la reacción de transposición de Beckmann se encuentran la transformación de ciclohexanona oxima en ϵ -caprolactama y de ciclododecanona oxima en ω -lauro lactama, precursores en la fabricación de Nylon-6 y 12, respectivamente.⁷⁷⁻⁷⁹ Prácticamente toda la ϵ -caprolactama producida industrialmente se emplea como precursor en la fabricación de Nylon-6. Así, en el año 2008, la producción y consumo global de ϵ -

caprolactama fue de aproximadamente 3,9 millones de toneladas, empleándose un 80% de la misma en la producción de Nylon-6.⁸⁰

El proceso clásico industrial de síntesis de ϵ -caprolactama se lleva a cabo en fase líquida empleando ácido sulfúrico concentrado u óleum como catalizador. La ruta típica de producción consta de tres etapas (ver esquema 1.8): (i) síntesis de ciclohexanona, (ii) amoximación de ciclohexanona a ciclohexanona oxima, y (iii) transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama.^{79,81}

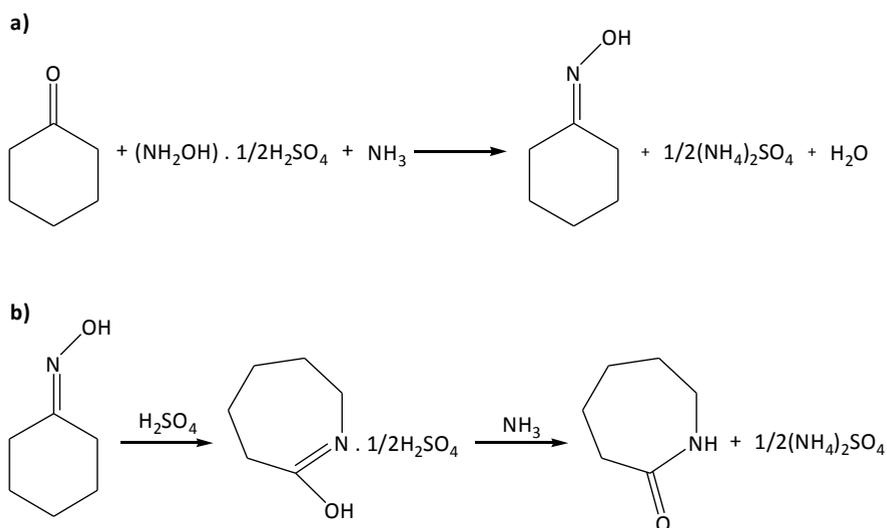


Esquema 1.8. Proceso clásico de producción de ϵ -caprolactama. Adaptado de ⁸¹.

Actualmente, la mayor parte de los procesos comerciales utilizados en la producción de ϵ -caprolactama emplean benceno como material de partida (ver Esquema 1.8). La ciclohexanona se sintetiza mediante la oxidación de ciclohexano o bien por hidrogenación de fenol, la oxima se produce por reacción de ciclohexanona e hidroxilamina (con la excepción del proceso Toray PNC), y la lactama se produce mediante la transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima.^{79,81}

De acuerdo con el esquema 1.9, en la etapa de amoximación se emplea hidroxilamina en forma de sulfato (fosfato en el proceso HPO desarrollado por DSM),

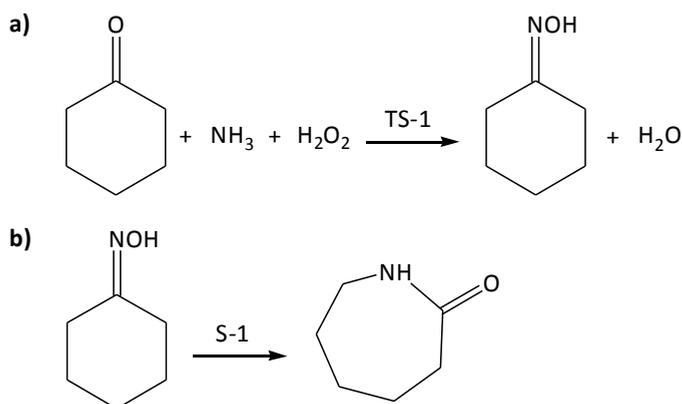
mientras que en la reacción de transposición se utiliza ácido sulfúrico concentrado u óleum como catalizador. Así pues, es necesario el uso de amoníaco en ambos procesos para neutralizar la mezcla de reacción y para separar la lactama, lo que conlleva la formación de grandes cantidades de sulfato amónico como subproducto. El volumen de sulfato amónico generado dependerá del proceso empleado, estimándose una producción de, aproximadamente, 1.6-4.4 kg por kg de lactama producida.^{79,81-82}



Esquema 1.9. Etapas de amoximación (a) y transposición de Beckmann (b) en fase homogénea. Adaptado de⁸¹⁻⁸².

Así pues, aunque el método clásico es muy adecuado desde el punto de vista químico, la generación de sulfato amónico como subproducto junto con los problemas de corrosión derivados del empleo de un ácido fuerte en cantidades estequiométricas, hacen que el proceso sea poco adecuado desde el punto de vista medioambiental. Por todo ello, se han realizado numerosas investigaciones para desarrollar un catalizador sólido adecuado que sustituya al ácido sulfúrico y que, a su

vez, sea económicamente rentable. En este sentido, desde el año 2003 se encuentra operativo en Japón un proceso de producción de ϵ -caprolactama en fase heterogénea, implantado por Sumitomo Chemical Company Ltd. En este nuevo proceso, que combina las etapas de amoxicación de ciclohexanona y transposición de Beckmann en fase gas, se produce ϵ -caprolactama generando únicamente agua como subproducto, tal y como se muestra en el esquema 1.10.⁸¹⁻⁸²



Esquema 1.10. Proceso combinado de amoxicación (a) y transposición de Beckmann en fase gas (b) aplicado por Sumitomo Chemical Co. Ltd Adaptado de⁸¹.

De acuerdo con el esquema 1.10.a, la primera etapa del proceso implantado por Sumitomo consiste en la reacción de amoxicación de ciclohexanona. Esta etapa fue desarrollada en Italia por EniChem SpA y se lleva a cabo por reacción directa de ciclohexanona con amoníaco y peróxido de hidrógeno utilizando como catalizador Ti-silicalita.⁸³ En base al esquema de reacción, se cree que el peróxido de hidrógeno oxida el amoníaco a hidroxilamina sobre el catalizador. Posteriormente, la hidroxilamina formada reacciona con la ciclohexanona para dar ciclohexanona oxima.⁸⁴

La segunda etapa del proceso es la transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima en fase gas, desarrollada por Sumitomo Chemical Company Ltd. En esta etapa (ver esquema 1.10.b), la ciclohexanona oxima se transforma en ϵ -caprolactama utilizando como catalizador una zeolita del tipo MFI con elevado contenido en sílice, a una temperatura entre 623 y 673 K y a presión atmosférica.⁸⁵

A pesar de las ventajas que presenta este nuevo proceso catalítico, la elevada temperatura requerida en la reacción de transposición tiene varios efectos negativos. Por una parte, disminuye la selectividad hacia la lactama y produce una rápida desactivación por deposición de coke. Por otra parte, no se pueden utilizar compuestos que sean inestables a estas temperaturas, por lo que no sería posible su aplicación a ciertos sustratos.^{79,86-94} Una buena alternativa sería llevar a cabo este proceso en fase líquida a temperaturas moderadas, empleando un catalizador que permita obtener una selectividad máxima a la lactama, minimizando la adsorción de productos sobre la superficie del catalizador y, por lo tanto, el envenenamiento del mismo.^{95,96} A pesar de ello, la gran mayoría de los estudios realizados sobre la reacción de transposición son en fase gas, existiendo únicamente unos pocos en fase líquida.⁹⁵⁻⁹⁸ En ellos, se utilizan la forma ácida y puramente silícea de zeolitas Y, Beta y MFI como catalizadores, obteniéndose, en general, una menor desactivación del catalizador.

Por otra parte, se han desarrollado alternativas tanto para la etapa de amoximación como para el proceso combinado, aunque actualmente no se están aplicando a nivel industrial. Así, existe un método que permite obtener ciclohexanona oxima a partir de 1-nitro-1-ciclohexeno empleando como catalizador Au/TiO₂.⁹⁹ Del mismo modo, encontramos un proceso de producción de ϵ -caprolactama que lleva a cabo la amoximación de ciclohexanona y la transposición de Beckmann en una única etapa. Este nuevo método de síntesis se lleva a cabo a 353 K, utilizando como catalizador un aluminofosfato microporoso con propiedades ácidas y redox.¹⁰⁰

Entre las nuevas metodologías sintéticas recientemente estudiadas, cabe destacar aquellas que utilizan líquidos iónicos. En los últimos años, se ha descrito en la bibliografía el uso de los líquidos iónicos como disolventes y/o catalizadores en la reacción de transposición de Beckmann, obteniéndose por lo general altos niveles de conversión y selectividad.¹⁰¹⁻¹¹¹

1.4.1. Reacción de transposición de Beckmann en catalizadores sólidos micro y mesoporosos

La reacción de transposición de Beckmann ha sido estudiada utilizando una gran variedad de catalizadores heterogéneos, incluyendo sílices,¹¹² alúminas,¹¹³ sílice-alúminas,¹¹⁴ óxidos de boro soportados,^{86,90,113} óxidos de tantalio soportados,¹¹⁵ titanio silicalitas,¹¹⁶ zeolitas Y,^{87,95,117} Beta,^{89,96,118}, ZSM-5,^{81,88,90,119-130} y materiales mesoporosos,¹³¹⁻¹⁴² con acidez de distinta naturaleza y fuerza. Sin embargo, las conclusiones obtenidas en los distintos trabajos difieren en cuanto a cuál es la fuerza ácida requerida para la producción de la lactama: acidez débil, fuerte o intermedia. Inicialmente, se sugirió que para la formación de la lactama era necesaria la presencia de centros de acidez Brønsted media o fuerte.^{87,96,114,117,143} Posteriormente se demostró que éstos favorecían la formación de productos no deseados en reacciones secundarias,¹⁴⁴ por lo que disminuía la selectividad hacia la lactama. Más recientemente, se ha sugerido que los centros de acidez muy débil o neutra son los más adecuados para la reacción, obteniéndose altos niveles de conversión y selectividad junto con una larga vida media del catalizador.^{77,88,90,118,120,121,123,125,126,145}

1.4.1.1. Zeolitas

Dentro del grupo de las zeolitas, el material tipo MFI (zeolita ZSM-5 y Silicalita-1) ha sido el catalizador más utilizado en el estudio de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima. A continuación se realizará un repaso de los resultados más relevantes obtenidos al utilizar las zeolitas como catalizadores heterogéneos en el estudio de la reacción.

Naturaleza de los centros activos

De acuerdo con el uso de ácidos como catalizadores homogéneos en el proceso clásico de síntesis de ϵ -caprolactama, inicialmente se probaron zeolitas con centros de acidez Brønsted media o fuerte. En 1986, Sato *et al.* estudiaron la reacción de transposición en fase gas empleando como catalizador óxido de boro soportado sobre sílice (B_2O_3/SiO_2) y concluyeron que los centros de acidez fuerte eran activos en la reacción.¹¹² Al mismo tiempo, Aucejo *et al.* investigaron la influencia en la reacción de transposición del nivel de intercambio de Na^+ en una zeolita HNaY, y propusieron como centros activos los sitios Brønsted de acidez fuerte o intermedia localizados en las supercavidades de la zeolita.⁸⁷ Sin embargo, trabajos realizados posteriormente utilizando zeolitas X, Y, Beta, mordenita y ZSM-5 demostraron que, aunque los centros de acidez Brønsted fuerte son activos en la reacción de transposición,^{117,146} a altas temperaturas pueden dar reacciones secundarias como apertura de anillos, descomposición o polimerización, disminuyendo la selectividad a la lactama^{122,127} y produciendo la desactivación del catalizador, por deposición de coke¹²⁸ o bien por la formación de residuos en la superficie del catalizador.¹²⁷

En este sentido, estudios realizados empleando como catalizadores zeolitas del tipo MFI con diferentes relaciones Si/Al mostraron que la actividad catalítica y la selectividad hacia la lactama aumentan con la relación Si/Al y la cristalinidad del catalizador,⁸⁸ obteniéndose los rendimientos más altos con relaciones Si/Al cercanas a 100000 (ver Figura 1.7).^{77,120-121} Estos resultados sugieren que los centros activos no son los sitios Brønsted como se considera generalmente, y que una acidez débil es suficiente para dar la elevada actividad y selectividad, proponiendo los grupos silanoles como centros activos para la transposición.^{77,121}

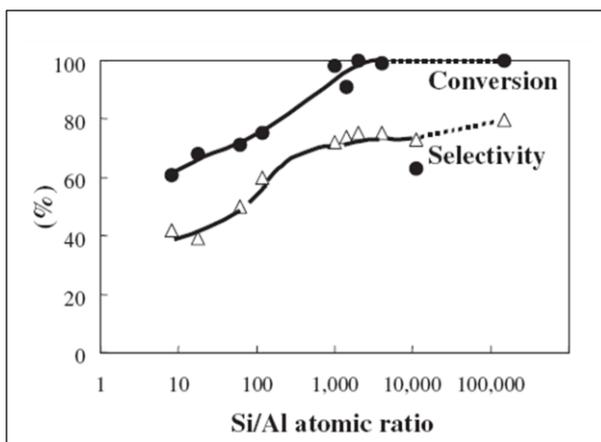


Figura 1.7. Influencia de la relación Si/Al de la zeolita ZSM-5 en la reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima en fase gas. Adaptada de⁷⁷.

Posteriormente, se investigó la reacción de transposición empleando como catalizadores sílice amorfa, B-ZSM-5 y Silicalita modificadas químicamente, con el fin de determinar la contribución de los diferentes tipos de grupos hidroxilo en la actividad catalítica y la selectividad hacia la lactama. Los resultados obtenidos mediante espectroscopía de FT-IR sugieren que los grupos silanoles “nests” y grupos hidroxilos vecinales enlazados por puentes de hidrógeno son más adecuados para la reacción que los grupos silanoles terminales.^{26,118,123,126}

Estos mismos autores investigaron los efectos de diferentes tratamientos en zeolitas del tipo BEA con aluminio y boro.¹¹⁸ Así, con el objetivo de aumentar la concentración de grupos hidroxilo en la superficie de las zeolitas, se aplicaron una serie de calcinaciones y tratamientos ácidos, no produciéndose mejoras significativas en la actividad catalítica. Por tanto, se concluyó que los grupos hidroxilo enlazados por puentes de hidrógeno presentes en la zeolita Al-Beta original tienen una acidez adecuada para la transposición. En el caso de la zeolita B-Beta, se concluye que los centros activos para la reacción son grupos silanoles vecinales o defectos estructurales generados por la extracción del boro de la red durante el proceso de

calcinación.¹¹⁸ No obstante, trabajos realizados posteriormente utilizando RMN de sólidos *in situ* muestran que la ciclohexanona oxima N-protonada se forma a temperatura ambiente sobre la zeolita B-ZSM-5, del mismo modo que ocurría en aluminosilicatos micro y mesoporosos, con centros ácidos Brønsted como centros activos.¹⁴⁷

En los últimos años, se ha investigado la naturaleza de los centros activos para la reacción de transposición empleando métodos espectroscópicos *in situ*. Los resultados obtenidos mediante FT-IR indican que los centros ácidos Brønsted, grupos silanoles enlazados por puentes de hidrógeno y silanoles “nests”, localizados en los poros de las zeolitas y en el mesoporoso MCM-41, son activos en la reacción.¹⁴⁸

Actualmente, se admite que los grupos silanoles “nests” son los centros activos más favorables para la reacción de transposición de Beckmann, disminuyen la formación de productos no deseados y prolongan la vida del catalizador. No obstante, requieren temperaturas de reacción más elevadas que los centros ácidos Brønsted.

Localización de los centros activos

Otro aspecto interesante en el estudio de la reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima cuando se emplean como catalizadores zeolitas del tipo MFI es si la reacción tiene lugar en el interior de los poros o en la superficie externa de los cristales de la zeolita.

Algunos de los estudios publicados sobre la reacción de transposición de ciclohexanona oxima sobre zeolitas del tipo MFI, basándose en medidas de adsorción y modelos moleculares, indican que la ϵ -caprolactama (anillo de 7 miembros) no puede penetrar en los microporos de la zeolita y concluyen que la reacción tiene lugar en la superficie del cristal.^{81,88,122,125,127,129} Además, se indica que la selectividad hacia la lactama aumenta con la superficie externa del cristal (ver Figura 1.8), lo que sugiere que la superficie externa de la zeolita juega un papel fundamental en la reacción de transposición.^{81,88,125,129} Asimismo, se sugiere que parte de la oxima podría penetrar

en el interior de los poros, atribuyéndose los valores de selectividad menores del 100% a las posibles reacciones secundarias acontecidas tras la adsorción de la oxima.¹²⁵

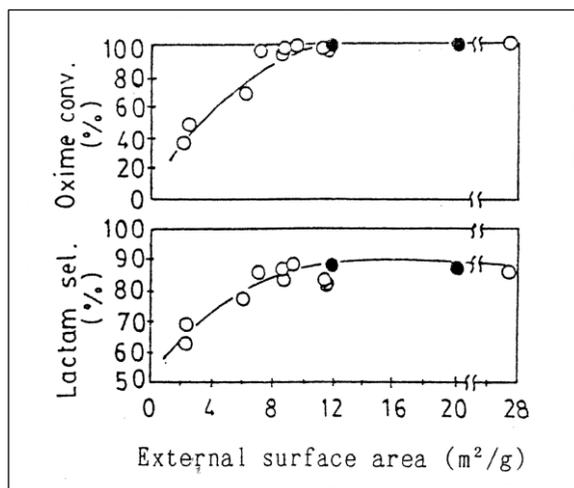


Figura 1.8. Efecto del área de la superficie externa de la zeolita ZSM-5 ácida en la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima. Relación Si/Al = 2000-3000, ● Si/Al = 30000, 8% de oxima en benceno, 623 K. Adaptado de ⁸⁸.

Con el propósito de investigar la influencia del tamaño de poro y de los centros activos superficiales en la selectividad hacia la lactama, se ha estudiado la reacción de transposición de ciclohexanona oxima empleando como catalizadores zeolitas como H-ZSM-5, H-Ferrierita, Silicalita, H-Mordenita o H-Y.^{122,127,129,149} Mientras que los catalizadores con tamaño de poro menor que el tamaño molecular de la oxima (H-ferrierita) mostraron los valores más altos de selectividad, aquellos que poseían un tamaño de poro mayor daban lugar a selectividades más bajas, por lo que los autores concluyeron que la formación selectiva de la lactama tenía lugar en la superficie externa del catalizador.^{122,127,129,149} Así pues, los resultados obtenidos indican que los catalizadores de tamaño de poro medio (H-mordenita) favorecen la formación de productos no deseados, probablemente por la limitación de la difusión

de la lactama a través de los poros y al impedimento estérico del estado de transición.^{122,127,129,149} Cuando se emplean zeolitas de poro grande como catalizadores (H-Y),¹⁵⁰ la oxima es capaz de penetrar en el interior de los canales y reaccionar en los centros ácidos Brønsted para dar la lactama, que se readsorbe y da lugar a la formación de productos secundarios y coke.¹⁵⁰

Sin embargo, otros trabajos publicados sobre esta misma reacción indican que tanto la ciclohexanona oxima como la ϵ -caprolactama son capaces de difundir a través de los canales de las zeolitas del tipo MFI¹²⁸ y que la reacción ocurre, al menos en parte, dentro de los poros¹²⁸ o bien en las proximidades de la boca de poro.²⁷ El aumento de selectividad al disminuir el tamaño de cristal, observada en trabajos anteriores, se explica por la menor longitud de los caminos de difusión en cristales más pequeños.¹²⁸ De hecho, se ha observado que la desactivación de zeolitas del tipo BEA se produce como consecuencia de reacciones secundarias de polimerización que tienen lugar en el interior de los poros, favorecidas por la limitada desorción de la lactama.¹¹⁸

Estudios realizados utilizando zeolitas beta sugieren que la formación de la ϵ -caprolactama tiene lugar en el interior de los poros de esta zeolita.¹¹⁸ No obstante, debido a que la desorción de la lactama está limitada, se producen reacciones poliméricas en el interior de los poros, favoreciendo una rápida desactivación del catalizador. Estos resultados sugieren que la reacción de transposición debe producirse mayoritariamente en la superficie externa, posiblemente en una pequeña parte cristalina de la zeolita.¹¹⁸

Recientemente, se ha publicado un estudio sobre la reacción de transposición de Beckmann de oximas con distinto tamaño molecular sobre sólidos micro y mesoporosos puramente silíceos y conteniendo aluminio, utilizando la espectroscopia infrarroja¹⁴⁸ y la RMN de sólidos *in situ* combinada con cálculos teóricos.¹⁵¹ La combinación de cálculos teóricos y la espectroscopia de RMN de sólidos *in situ*

permite concluir que la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama ocurre, al menos en parte, en el interior de los poros de las zeolitas MFI.¹⁵¹ Los centros ácidos Brønsted situados en la superficie externa de los cristales, probablemente en la boca de poro, son también activos en la reacción pero menos selectivos que los situados en el interior de los poros.¹⁵¹ Los grupos silanoles localizados en la superficie externa de la zeolita son menos activos y menos selectivos a la lactama que los enlazados por puentes de hidrógeno en el interior de los poros de la zeolita.^{148,151}

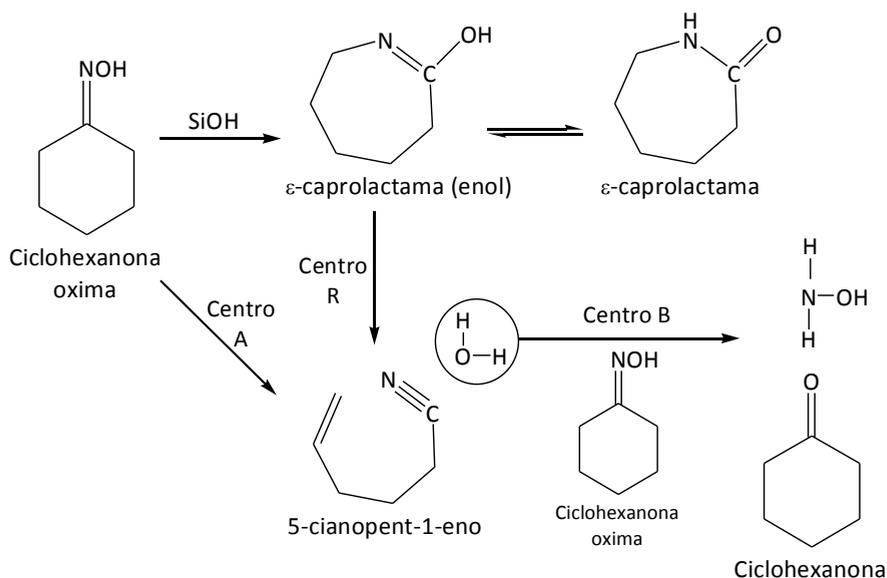
1.4.1.2. *Materiales mesoporosos*

La reacción de transposición de Beckmann en fase gas ha sido estudiada utilizando como catalizadores materiales mesoporosos con diferentes propiedades ácidas incluyendo materiales del tipo MCM-41,¹³¹⁻¹³⁷ silicoaluminofosfatos mesoporosos,¹³⁸ FSM-16,^{131,139-140} MCM-48¹⁴¹ y SBA-15.^{134,142}

Contrariamente a los resultados obtenidos sobre zeolitas del tipo MFI,^{92,124} la mayoría de los trabajos realizados sobre la reacción de transposición en materiales mesoporosos concluyen que la selectividad hacia la lactama aumenta proporcionalmente con el contenido en aluminio.¹³¹⁻¹³⁴ Los autores atribuyen este comportamiento a la diferente fortaleza ácida de los centros activos presentes en ambos catalizadores.

Por otra parte, algunos de los trabajos que existen sobre la transposición de Beckmann en materiales mesoporosos se centran en el estudio de la influencia de la incorporación de boro en la actividad catalítica de materiales del tipo MCM-41.^{136,137} Los resultados obtenidos muestran como la actividad catalítica y la selectividad hacia la lactama aumentan con el contenido de boro, lo que va acompañado con una desactivación más rápida en los catalizadores con mayor contenido en boro, sugiriendo una mayor interacción entre los productos de reacción y los centros activos del catalizador.

Otro material mesoporoso muy utilizado en el estudio de la transposición de Beckmann es el FSM-16.^{139,140} Estudios de desorción termoprogramada y de la reacción de caprolactama, ciclohexanona oxima y diferentes productos secundarios sobre la forma puramente silíceo de este material sugieren la existencia de cuatro clases de centros activos (ver Esquema 1.11): dos centros para la formación de nitrilos (centros A y R), uno para la formación de ciclohexanona (centro B) y un centro para la adsorción de nitrilo (centro α).¹³⁹



Esquema 1.11. Mecanismo de reacción de la ciclohexanona oxima sobre el mesoporoso FSM-16. Adaptado de ¹³⁹.

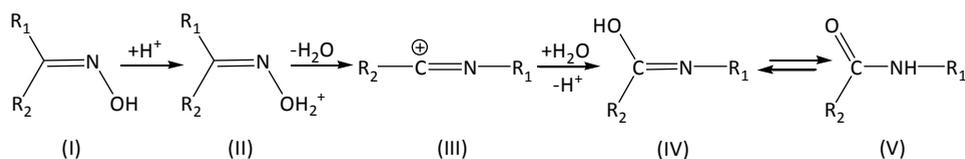
El material mesoporoso SBA-15 puramente silíceo, modificado con H_2SO_4 y tratado posteriormente con un agente trimetilsililante es otro de los catalizadores utilizados para el estudio de la reacción de transposición.¹⁴² El SBA-15 se caracteriza por la combinación de un sistema de micro y mesoporos, por lo que su tratamiento con H_2SO_4 genera grupos silanoles tanto en los mesoporos como en los microporos del material. Los resultados obtenidos sugieren que los grupos silanoles de acidez media situados en los mesoporos presentan mayor actividad que los grupos silanoles

localizados en los microporos del catalizador, aunque ambos son activos en la reacción de transposición.¹⁴²

1.4.2. Mecanismo y paso determinante en la reacción de transposición de Beckmann

A pesar de la gran cantidad de artículos publicados en las últimas décadas y el desarrollo de aplicaciones industriales, el mecanismo y el paso determinante de la reacción de transposición de Beckmann no están claramente establecidos.

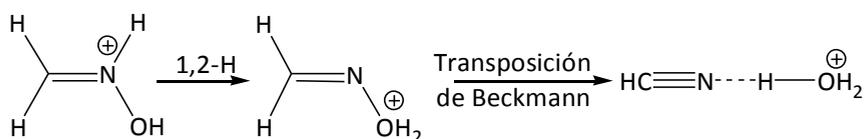
En 1966, Landis y Venuto estudiaron la transposición de acetofenona oxima sobre zeolitas X, Y y mordenita y propusieron el mecanismo de reacción mostrado en el esquema 1.12.¹¹⁷ De acuerdo con estos autores, la reacción de transposición se inicia con la protonación de la oxima (I) en el átomo de oxígeno, formándose un catión oxonio (II). En la siguiente etapa, se produce la migración del grupo en posición *anti* al OH de la oxima y la liberación de una molécula de agua para formar un catión nitrilo (III), que se hidroliza a (IV) y finalmente tautomeriza a la correspondiente amida (V). Asimismo, basándose en que los isómeros acetanilida y *N*-metil benzamida se obtienen en una relación 19:1, los autores concluyen que la reacción es altamente estereoespecífica, produciéndose siempre la migración del grupo que está en posición *anti* al hidroxilo de la oxima. La pequeña cantidad de *N*-metil benzamida formada se atribuye a la isomerización de la oxima antes de la transposición.



Esquema 1.12. Esquema de reacción de la conversión de oxima (I) en amida o lactama (V). Adaptado de¹¹⁷.

Posteriormente, Nguyen *et al.* estudiaron mediante cálculos teóricos *ab initio* la transposición de formaldehído oxima en fase gas y propusieron un mecanismo de reacción diferente al descrito anteriormente (ver Esquema 1.13).¹⁵²⁻¹⁵³ Los cálculos

realizados muestran una diferencia de energía de aproximadamente 77 kJ/mol entre las formas N- y O-protonadas de la oxima, siendo la forma N-protonada la más favorecida energéticamente. Asimismo, las barreras de energía de activación calculadas para el desplazamiento 1,2-H desde el átomo de nitrógeno al átomo de oxígeno de la oxima y su posterior transposición fueron 225 y 44 kJ/mol, respectivamente. De acuerdo con estos resultados, el paso inicial preferente es la protonación de la oxima en el átomo de nitrógeno, mientras que el desplazamiento 1,2-H es el paso determinante de la reacción de transposición en fase gas.¹⁵²⁻¹⁵³



Esquema 1.13. Ruta de la reacción de transposición de Beckmann más favorecida energéticamente. Adaptado de¹⁵²⁻¹⁵³.

La aplicación de métodos químico-cuánticos en el estudio del mecanismo de la reacción de transposición en fase gas de ciclohexanona oxima sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ZnO ,¹⁵⁴ indica que los centros ácidos de estos materiales interaccionan muy débilmente con los átomos de N o de O de la oxima, no produciéndose la protonación de la misma. Estos resultados sugieren que el paso determinante de la reacción en fase gas sobre óxidos no es el desplazamiento 1,2-H, como indicaron Nguyen *et al.*, sino la transferencia del grupo alquilo y la eliminación del grupo OH de la oxima en forma de agua, que se producen simultáneamente. Asimismo, cuando los cálculos se realizan sobre una zeolita del tipo MFI con elevado contenido en sílice, se observa una prolongación del enlace N-OH de la oxima únicamente cuando se coordinan una o más moléculas de agua con el átomo de O.¹⁵⁵ Estos resultados sugieren que existe un proceso de activación de la oxima previo a la transposición de Beckmann, en el que el átomo de oxígeno de la oxima interacciona mediante puentes de hidrógeno con los grupos OH de los silanoles “nests”.

Más recientemente se han empleado técnicas *ab initio* para el estudio del mecanismo de la reacción de transposición en fase gas utilizando la zeolita mordenita, considerando como posibles centros activos los centros ácidos Brønsted, los grupos silanoles “nests” y grupos silanoles externos.¹⁵⁶ Los resultados obtenidos indican que la protonación de la oxima en el átomo de nitrógeno se produce en los centros ácidos Brønsted y en los silanoles “nests”, mientras que los grupos silanoles de la superficie no son capaces de protonar la oxima. Asimismo, en concordancia con los resultados obtenidos por Nguyen *et al.* para la reacción de transposición de formaldehído oxima en fase gas,¹⁵²⁻¹⁵³ en este trabajo se concluye que el paso determinante de la reacción es el desplazamiento 1,2-H. Si se comparan las energías de activación obtenidas, se observa el siguiente orden: centro ácido Brønsted < grupos silanoles “nests” < grupos silanoles enlazados por puentes de H < grupos silanoles aislados.

Posteriormente, Sirijaraense *et al.* llevaron a cabo un estudio sobre el mecanismo de la reacción de transposición de la formaldehído oxima sobre la zeolita ácida ZSM-5.¹⁵⁷ De acuerdo con los cálculos realizados, el paso inicial de la reacción es la formación de la oxima N-protonada y el paso determinante de la reacción es la tautomerización de la forma enólica a la correspondiente amida. Estos resultados difieren de los obtenidos en fase gas, lo que sugiere que la red zeolítica tiene un gran efecto en el mecanismo de reacción y diagrama energético de la reacción de transposición de Beckmann. Asimismo, con el propósito de determinar el efecto de los sustituyentes y la estructura zeolítica o, más concretamente, del potencial de Madelung, en el mecanismo de reacción y diagrama energético de la transposición, estos mismos autores investigaron el mecanismo de reacción sobre zeolita Y, utilizando oximas de diferente tamaño molecular.¹⁵⁸ Los resultados obtenidos indican que el paso determinante de la reacción varía de una oxima a otra debido a que el potencial de Madelung posee un efecto importante en la reducción de las barreras energéticas.

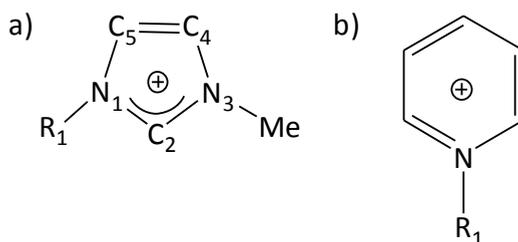
En los últimos años, la combinación de métodos espectroscópicos *in situ* con cálculos teóricos ha permitido demostrar la identidad de los intermedios de reacción formados en las etapas iniciales de la transposición de Beckmann sobre catalizadores sólidos.¹⁵⁹ La combinación de cálculos teóricos y experimentales indican que la N-protonación ocurre sobre los centros de acidez Brønsted, mientras que los grupos silanoles de las zeolitas no son suficientemente ácidos para protonar la oxima. Recientemente, se ha publicado un estudio de la reacción de transposición de la ciclohexanona oxima sobre las zeolitas Silicalita, Al-ZSM-5 y B-ZSM-5, utilizando la RMN de sólidos, y se han obtenido resultados muy similares a los publicados anteriormente por nuestro grupo en cuanto a la formación de la especie oxima N-protonada sobre centros ácidos Brønsted.¹⁴⁷

1.4.3. Reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos

Los líquidos iónicos pueden definirse como sales cuyo punto de fusión es inferior a 373 K. Se componen de cationes orgánicos voluminosos compensados por aniones orgánicos o inorgánicos, con la peculiaridad de que muchos de ellos son líquidos a temperatura ambiente.¹⁶⁰ Se caracterizan principalmente por su baja presión de vapor, gran estabilidad térmica y relativamente buena conductividad eléctrica.¹⁶¹ Sus propiedades únicas favorecen su aplicación en diversos campos como síntesis, catálisis, biocatálisis, tecnologías de separación, electroquímica, química analítica y nanotecnología.¹⁶⁰⁻¹⁶² Debido a su baja volatilidad y fácil reutilización, se han estudiado como sustitutos “verdes” de los disolventes orgánicos volátiles, utilizados frecuentemente en la industria química.¹⁶³ En el campo de la catálisis, se emplean habitualmente como disolventes. Sin embargo, tras una apropiada funcionalización, también han podido ser utilizados como catalizadores en diferentes procesos.¹⁶⁴⁻¹⁶⁵

Los líquidos iónicos se pueden sintetizar mediante cuaternización directa de la correspondiente amina o fosfina. Asimismo, diferentes aniones pueden ser posteriormente introducidos por intercambio químico. Los líquidos iónicos más

habitualmente estudiados se componen de cationes del tipo 1-alkil-3-metilimidazolio o *N*-alkilpiridinio y de aniones como haluros, hexafluorofosfato o tetrafluoroborato, entre otros. A pesar de la elevada estabilidad térmica y química que presentan, se ha demostrado que los aniones hexafluorofosfato y tetrafluoroborato pueden ser hidrolizados en presencia de agua, dando lugar a la formación de ácido fluorhídrico.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸



Esquema 1.14. Cationes 1-alkil-3-metilimidazolio (a) y *N*-alkilpiridinio (b).

Si bien los líquidos iónicos son comúnmente considerados como disolventes “homogéneos”, sus propiedades físico-químicas son diferentes a las que presentan los disolventes clásicos. De hecho, se admite que los líquidos iónicos basados en cationes imidazolio forman estructuras poliméricas por puentes de hidrógeno o clústers, en las que participa el átomo de hidrógeno H2 unido al carbono C2 del anillo (ver Esquema 1.14).¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ Debido a la deficiencia de electrones del enlace C=N, este átomo de carbono se encuentra cargado positivamente, dando lugar a una mayor acidez del átomo de hidrógeno H2.¹⁶⁹⁻¹⁷⁰

El primer líquido iónico descrito en la literatura es el nitrato de etilamonio, que fue descubierto en 1914 por Paul Walden.¹⁷¹ Este líquido iónico tiene un punto de fusión de 285 K y se sintetizó por neutralización de etilamina con ácido nítrico concentrado. A principios de 1980, se describieron los primeros ejemplos de líquidos iónicos basados en cationes dialquilimidazolio.¹⁷² Estos cationes, con aniones cloroaluminato (AlCl₄⁻ o Al₂Cl₇⁻) compensando la carga positiva, dieron buenos

resultados como catalizadores y disolventes en reacciones de acilación de Friedel-Crafts. Sin embargo, debido a la elevada reactividad del anión cloroaluminato en presencia de agua, se desarrolló un nuevo grupo de líquidos con aniones tetrafluoroborato o hexafluorofosfato compensando la carga. Esta nueva clase de líquidos iónicos se han estudiado como disolventes en diferentes reacciones de elevado interés industrial como, por ejemplo, hidrogenaciones,¹⁷³ hidroformilaciones,¹⁷⁴ carbonilaciones,¹⁷⁵ reacciones de acoplamiento carbono-carbono¹⁷⁶ o bien la reacción de transposición de Beckmann.¹⁰¹⁻¹¹¹

La reacción de transposición de Beckmann de oximas en amidas se ha llevado a cabo utilizando diferentes tipos de líquidos iónicos como medio de reacción. Estos procesos presentan ciertas ventajas frente al método clásico de síntesis, destacando la elevada selectividad y los tiempos de reacción más cortos, entre otros. Así, líquidos iónicos basados en cationes imidazolio y piridinio han dado buenos resultados como medio de reacción en la transposición de diferentes oximas, empleando compuestos fosforados (PCl_5 , POCl_3 , P_2O_5)¹⁰¹⁻¹⁰³ o ácido metabórico¹⁰⁴ como catalizadores. Aunque este método resulta muy adecuado desde el punto de vista químico, cuando se utilizan compuestos clorados resulta inevitable la producción de ácido clorhídrico como subproducto, lo que hace que el proceso sea medioambientalmente poco adecuado. Más recientemente, se han probado como catalizadores ácidos de Lewis (AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , BF_3) en diferentes líquidos iónicos en la transposición de diversas oximas,¹⁰⁵ así como líquidos iónicos con acidez Bronsted.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ En ambos casos, se obtuvieron elevados niveles de conversión y selectividad.

Se han obtenido buenos resultados utilizando líquidos iónicos funcionalizados con cloruro de sulfonilo como catalizadores y disolventes, con elevados rendimientos tras la extracción acuosa de los productos de reacción.¹⁰⁸⁻¹⁰⁹ No obstante, los autores encontraron problemas en la reutilización de dichos líquidos iónicos.

En último lugar, cabe destacar los líquidos iónicos basados en el catión caprolactamio, con BF_4^- , NO_3^- y CF_3COO^- como aniones. Investigaciones realizadas

sobre el mecanismo de la transposición de ciclohexanona oxima en oleum han mostrado que el proceso comercial de obtención de ϵ -caprolactama utilizado durante décadas realmente se lleva a cabo utilizando un líquido iónico como medio de reacción, el complejo formado entre el producto de reacción y el ácido sulfúrico utilizado como catalizador en el proceso.¹¹⁰⁻¹¹¹

Por otra parte, el estudio de la interacción entre el agua y los líquidos iónicos resulta de gran interés, dado que los líquidos iónicos son higroscópicos y pueden absorber cantidades significativas de agua del ambiente.^{161,177} Incluso los líquidos iónicos inmiscibles en agua son capaces de absorberla del ambiente o de otras fuentes accesibles, modificando propiedades fundamentales como la densidad, la viscosidad o la capacidad calorífica.^{167,178} Asimismo, la presencia de agua puede afectar a las propiedades catalíticas de los líquidos iónicos, variando las energías de reacción, la actividad catalítica o la selectividad hacia el producto deseado.¹⁷⁹⁻¹⁸⁰

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos estudios acerca de la interacción entre el agua y los líquidos iónicos. Así, trabajos realizados mediante cálculos teóricos o bien aplicando técnicas espectroscópicas como RMN o IR indican la existencia de puentes de hidrógeno entre los aniones y las moléculas de agua.^{177,181-185}

1.5. Bibliografía

1. T. Blasco, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 4685.
2. I. I. Ivanova, Y. G. Kolyagin, *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010) 5018.
3. M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 82 (2005) 241.
4. J. A. Dumesic, G. W. Huber, M. Boudart, in *"Handbook of heterogeneous catalysis"*; Eds. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp; 2008; Wiley-VHC; Weinheim; ch.1.1; pp.1.
5. M. Hunger, in *"Zeolite Characterization and Catalysis. A Tutorial"*; Eds. A. W. Chester; E. G. Derouane; 2009; Springer-Verlag; Berlin; ch.2; pp. 65.
6. M. Hunger, J. Weitkamp, in *"In situ Spectroscopy of Catalysts"*; Ed. B. M. Weckhuysen; 2004; American Scientific Publishers; Stevenson Ranch, California; pp.177.

7. J. F. Haw, T. Xu, *Adv. Catal.*, 42 (1998) 115.
8. A. Corma, *J. Catal.*, 216 (2003) 298.
9. M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.*, 82 (2005) 257.
10. T. Blasco, M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, D. Law, J. A. Vidal-Moya, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 46 (2007) 3938.
11. S. S. Arzumanov, S. I. Roshetnikov, A. G. Stepanov, V. N. Parmon, D. Freude, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 19748.
12. M. V. Luzgin, V. A. Rogov, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, A. G. Stepanov, V. N. Parmon, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 47 (2008) 4559.
13. I. I. Ivanova, A. Corma, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 547.
14. W. G. Song, J. B. Nicholas, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 121.
15. I. I. Ivanova, E. B. Pomakhina, A. I. Rebrov, M. Hunger, Y. Kolyagin, J. Weitkamp, *J. Catal.*, 203 (2001) 375.
16. L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Microporous Mesoporous Mater.*, 58 (2003) 3.
17. R. M. Barrer, in *"Hydrothermal Chemistry of Zeolites"*; 1982; Academic Press; London.
18. <http://www.iza-structure.org/databases/>
19. W.M. Meier, in *"Atlas of Zeolite Structure Types"*, 1992.
20. A. Corma, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 559.
21. A. Corma, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 2373.
22. A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, J. L. Jorda, C. Martinez, M. Moliner, *Nature*, 443 (2006) 842.
23. A. Corma, M. J. Diaz-Cabañas, C. Martinez, M. Moliner, WO/2008/014904, 2008 (to ExxonMobil Chemical Europe Inc.).
24. R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J. Catal.*, 26 (1972) 218.
25. D. Barthomeuf, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 537.
26. T. Bucko, J. Hafner, L. Benco, *J. Phys. Chem. A*, 108 (2004) 11388.
27. H. Ichihashi, *Science and Technology in Catalysis*, (2002) 73.
28. P. A. Jacobs, H. K. Beyer, *J. Phys. Chem.*, 83 (1979) 1174.
29. A. Poppl, T. Rudolf, D. Michel, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 4879.

-
30. M. J. Remy, D. Stanica, G. Poncelet, E. J. P. Feijen, G. P. J. Martens, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 12440.
31. R.D. Shannon, K.H. Gardner, R.H. Staley, G. Bergeret, P. Gallezot, A. Auroux, *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 4778.
32. C. Friedel, J. M. Crafts, *Compt. Rend.*, 84(1877) 1392; 84 (1877) 1450.
33. G. A. Olah, in *"Hydrocarbon Chemistry"*; Eds. G. A. Olah, A. Molnar; 2003; Wiley-VCH; New Jersey; ch. 8; pp. 407.
34. R. A. Sheldon, *Chem. Ind* (1997) 12.
35. H. W. Kouenhoven, H. van Bekkum, in *"Handbook of heterogeneous catalysis"*; Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp; 1997; Wiley-VCH; Weinheim; Vol. 5; pp. 2358.
36. P. Métiver, in *"Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis"*; Eds. R. A. Sheldon, H. van Bekkum; 2001; Wiley-VCH, Weinheim, pp. 161.
37. G. Sartori, R. Maggi, *Chem. Rev.* 106 (2006) 1077.
38. M.G. Clerici, *Top. Catal.*, 13 (2000) 373.
39. M. Spagnol, L. Gilbert, E. Benazzi, C. Marcilly, WO96/35655, 1996 (to Rodhia).
40. P. R. Kurek, U. S. Patent 5126189, 1992.
41. H. Misono, *Adv. Catal.*, 41 (1996) 113.
42. M. A. Harmer, A. J. Vega, Q. Sun, W. E. Farneth, A. Heidekum, W. F. Holderich, *Green Chem.* 2 (2000) 7.
43. S. Gotto, M. Gotto, Y. Kimura, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 41 (1991) 27.
44. M. Kodomari, Y. Suzuki, K. Yoshida, *Chem. Commun.*, (1997) 1567.
45. A. Corma, M. J. Climent, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 109.
46. M. Guidotti, J-M. Coustard, P. Magnoux, M. Guisnet, *Pure Appl. Chem.* 79 (2007) 1833.
47. M. Guidotti, C. Canaff, J-M. Coustard, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.*, 230 (2005) 375.
48. G. Harvey, A. Vogt, H. W. Kouwenchoren, R. Prins, in *"Proc. 9th Int. Zeolite Conf."*; Eds. R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy; 1993; Butterworth-Heinemann; Boston; vol.2; pp.363.
49. E. G. Derouane, G. Crehan, C. J. Dillon, D. Bethel, H. He, S. B. Derouane-Abd Hamid, *J. Catal.*, 194 (2000) 410.

50. K. Gaare, D. Akporiaye, *J. Molec. Catal A: Chem.*, 109 (1996) 177.
51. C. Gauthier, B. Chiche, A. Finiels, P. Geneste, *J. Molec. Catal.*, 50 (1989) 219.
52. P. Botella, A. Corma, J. M. Lopez-Nieto, S. Valencia, R. Jacquot, *J. Catal.*, 195 (2000) 161.
53. D. Zhao, J. Wang, J. Zhang, *Cat. Lett.*, 126 (2008) 188.
54. A. E. W. Beers, J. A. van Bokhoven, K. M. de Lathouder, F. Kapteijn, J. A. Moujlin, *J. Catal.* 218 (2003) 239.
55. A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, J. A. Moujlin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 48 (2001) 279.
56. R. Srivastava, N. Iwasa, S.-I. Fujita, M. Arai, *Catal. Lett.*, 130 (2009) 655.
57. S. G. Wagholikar, P. S. Niphadkar, s. Mayadevi, S. Sivasanker, *Appl. Catal. A: Gen.*, 317 (2007) 250.
58. Y. Ma, Q. L. Wang, W. Jiang, B. Zuo, *Appl. Catal. A: Gen.*, 165 (1997) 199.
59. R. Fang, G. Harvey, H. W. Kouwenhoven, R. Prins, *Appl. Catal A: Gen.*, 130 (1995) 67.
60. A. Bigi, S. Carloni, C. Flego, R. Maggi, A. Mazzacani, M. Rastelli, G. Sartori, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 178 (2002) 139.
61. Y. Isaev, J. J. Fripiat, *J. Catal.*, 182 (1999) 257.
62. U. Freese, F. Heinrich, F. Roesner, *Catal. Today*, 49 (1999) 237.
63. D. Rohan, C. Canaff, E. Fromentin, M. Guisnet, *J. Catal.*, 177 (1998) 296.
64. K. Smith, Z. Zhenhua, P. K. G. Hodgson, *J. Molec. Catal A: Gen.*, 134 (1998) 121.
65. E. G. Derouane, C. J. Dillon, D. Bethell, S. B. Derouane-Abd Hamid, *J. Catal.*, 187 (1999) 209.
66. H. Ishitani, H. Nauto, M. Iwamoto, *Catal. Lett.*, 120 (2008) 14.
67. S. Selvakumar, N. M. Gupta, A. P. Singh, *Appl. Catal. A: Gen.*, 572 (2010) 130.
68. V. R. Sarsani, C. J. Lyon, K. W. Hutchenson, M. A. Harmer, B. Subramanian, *J. Catal.*, 245 (2007) 184.
69. G. A. Olah, in *"Friedel-Crafts and Related Reactions"*; Ed. G. Olah; 1963; Wiley-Interscience, New York.
70. A. Chatterjee, D. Bhattacharya, T. Iwasaki, T. Ebina, *J. Catal.* 185 (1999) 23.
71. V. Bosacek, E. A. Gunnewegh, H. van Bekkum, *Catal. Lett.*, 39 (1996) 57.
72. T. Xu, P. D. Torres, L. W. Beck, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 8027.

-
73. D. D. Traficante, G. E. Maciel, *Phys. Chem.*, 70 (1966) 1314.
74. G. A. Olah, A. M. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7072.
75. M. V. Luzgin, M. S. Kazantsev, W. Wang, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 19639.
76. E. Beckmann, *Ber.* 19 (1886) 988.
77. H. Sato, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 39 (1997) 395.
78. T. Tatsumi, in *"Fine chemicals through heterogeneous catalysis"*, Eds. R. A. Sheldon and H. Van Bekkum, 2001, Wiley-VCH, New York, ch. 5, pp. 185.
79. G. Dahlhoff, J. P. M. Niederer, W. F. Hölderich, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 43 (2001) 381.
80. Caprolactam, *Chemical Week*, March 9 (2009) 30.
81. H. Ichihashi, M. Ishida, A. Shiga, M. Kitamura, T. Suzuki, K. Suenobu, K. Sugita, *Catal. Surv. Asia*, 7 (2003) 261.
82. Y. Izumi, H. Ichihashi, Y. Shimazu, M. Kitamura, H. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80 (2007) 1280.
83. P. Roffia, M. Pandovan, E. Moretti, G. De Alberti, EP 208 to Montedipe SpA 1986, 311.
84. F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. García, D. Luna, J. M. Marinas, M. S. Moreno, *Stud Surf Sci Catal.*, 78 (1993) 615.
85. H. Sato, K. Hirose, N. Ishii, Y. Umada, U. S. Patent Sumitomo Chemical Co., Ltd. 1987, 4.
86. T. Curtin, J. B. McMonagle, B. K. Hodnett, *Appl. Catal.*, 93 (1992) 75.
87. A. Aucejo, M. C. Burguet, A. Corma, V. Fornes, *Appl. Catal.*, 22 (1986) 187.
88. H. Sato, K. Hirose, S. Kitamura, Y. Nakamura, *Stud. Surface. Sci. Catal.*, 49 (1989) 1213.
89. L. X. Dai, R. Hayasaka, Y. Iwaki, K. A. Koyano, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, (1996) 1071.
90. J. Röseler, G. Heitmann, W. F. Hölderich, *Appl Catal A: Gen.* 144 (1996) 319.
91. L. X. Dai, Y. Iwaki, K. Koyama, T. Tatsumi, *Appl. Surface Sci.*, 121 (1997) 335.
92. L. X. Dai, K. Koyama, T. Tatsumi, *Catal. Lett.*, 53 (1998) 211.
93. D. Shouro, Y. Moriya, T. Nakajima, S. Mishima, *Appl. Catal. A: Gen.* 198 (2000) 275.
94. A. Ko, C. Hung, C. Chen, H. Ouyang, *Catal. Letters.* 71 (2001) 219.
95. A. Corma, H. Garcia, J. Primo, E. Sastre, *Zeolites*, 11 (1991) 593.

96. M. A. Camblor, A. Corma, H. Garcia, V. Semmer-Herlédan, S. Valencia, *J. Catal.* 177 (1998) 267.
97. Y. M. Chung, Y. K. Rhee, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 159 (2000) 389.
98. C. Ngamcharussrivichai, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.*, 235 (2005) 139.
99. A. Corma, P. Serna, *Science*, 313 (2006) 332.
100. J. M. Thomas, R. Raja, *PNAS*, 102 (2005) 13732.
101. J. Peng, Y. Deng, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 403.
102. R. X. Ren, L. D. Zueva, W. Ou, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 8441.
103. K. Elango, R. Srirambalaji, G. Anantharaman, *Tetrahedron Lett.*, 48 (2007) 9059.
104. S. Guo, Y. Dent, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 225.
105. A. Zicmanis, S. Katkevica, P. Mekss, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 614.
106. X. Liu, L. Xiao, H. Wu, Z. Li, J. Chen, C. Xia, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 424.
107. X. Liu, L. Xiao, H. Wu, J. Chen, C. Xia, *Helvetica Chim. Acta*, 92 (2009) 1014.
108. Z. Du, Z. Li, Y. Gu, J. Zhang, Y. Deng, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 237 (2005) 80.
109. J. Gui, Y. Deng, Z. Hu, Z. Sun, *Tetrahedron Lett.*, 45 (2004) 2681.
110. S. Guo, Z. Du, S. Zhang, D. Li, Z. Li, Y. Deng, *Green Chem.*, 8 (2006) 296.
111. V. Fabos, D. Lantos, A. Bodor, A-M. Bálint, L. T. Mikca, O. E. Sielcken, A. Cuiper, I. Horváth, *ChemSusChem.*, 1 (2008) 189.
112. S. Sato, K. Urabe, Y. Izumi, *J. Catal.*, 102 (1986) 99.
113. T. Curtin, J. B. McMonagle, B. K. Hodnett, *Catal. Letters*, 17 (1993) 145.
114. E. Gutierrez, A. J. Aznar, E. Ruiz-Hitzky, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 59 (1991) 539.
115. T. Ushikubo, K. Wada, *J. Catal.*, 148 (1994) 138.
116. A. Thangaraj, S. Sivasanker, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 137 (1992) 252.
117. P. Landis, P. B. Venuto, *J. Catal.*, 6 (1966) 245.
118. G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A.*, 185 (1999) 99.
119. H. Ichihashi, M. Kitamura, *Catal. Today*, 73 (2002) 23.
120. H. Sato, N. Ishii, K. Hirose, Y. Nakamura, *Stud Surf Sci Catal.*, 28 (1986) 755.
121. H. Sato, K. Hirose, N. Ishii, Y. Umada, *Chem. Lett.*, (1993) 1765.
122. T. Yashima, K. Miura, T. Komatsu, *Zeolites Rel. Micropor. Mater.* 84 (1994) 1897.
123. G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, W. F. Hölderich, *J. Catal.*, 186 (1999) 12.

124. L. Forni, C. Tosi, G. Fornasari, F. Trifiro, A. Vaccari, J. B. Nagy, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 221 (2004) 97.
125. W. F. Hölderich, J. Röseler, G. P. Heitmann, A. T. Liebens, *Catal Today.*, 37 (1997) 353.
126. G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, J. P. M. Niederer, W. F. Hölderich, *J. Catal.* 194 (2000) 122.
127. T. Takahashi, M. N. A. Nasution, T. Kai, *Appl. Catal.A: Gen.*, 210 (2001) 339.
128. H. Kath, R. Gläser, J. Weitkamp, *Chem. Eng. Technol.*, 24 (2001) 2.
129. T. Yashima, N. Oka, T. Komatsu, *Catal. Today*, 38 (1997) 249.
130. H. Kath, R. Gläser, J. Weitkamp. *J. Chem. Ing. Tech.*, 72 (2000) 400.
131. L-X. Dai, K. Koyama, T. Tatsumi, *Catal. Letters*, 53 (1998) 211.
132. K. Chaudhari, R. Bal, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 177 (2002) 247.
133. L. Forni, C. Tosi, G. Fornasari, F. Trifirò, A. Vaccari, J. B. Nagy, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 221 (2004) 97.
134. C. Ngamcharussrivichai, P. Wu, T. Tatsumi, *J. Catal.*, 227 (2004) 448.
135. A-N. Ko, C-C- Hung, C-W. Chen, K-H. Onyang, *Catal. Letters*, 71 (2001) 219.
136. T. D. Conesa, J. M. Hidalgo, R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, *Appl. Catal.*, 299 (2006) 224.
137. T. D. Conesa, J. M. Campelo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Appl. Catal B: Environ.*, 70 (2007) 567.
138. T. D. Conesa, R. Moyaka, Z. Yang, R. Luque, J. M. Campelo, A. A. Romero, *J. Catal.*, 252 (2007) 1.
139. D. Shouro, Y. Ohya, S. Mishima, T. Nakajima, *Appl. Catal. A: Gen.*, 214 (2001) 59.
140. D. Shouro, Y. Moriya, T. Nakajima, S. Mishima, *Appl. Catal. A: Gen.*, 198 (2000) 275.
141. J-C. Chang, A-N. Ko, *Catal Today*, 97 (2004) 241.
142. R. Palkovits, C-M. Yang, S. Olejnik, F. Schüth, *J. Catal.*, 243 (2006) 93.
143. T. Komatsu, T. Maeda, T. Yashima, *Microporous Mesoporous Mater.*, 35 (2000) 173.
144. T. Yashima, K. Miura, T. Komatsu, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 1897.
145. W. F. Hölderich, G. Heitmann, *Catal Today*, 38 (1997) 223.
146. C. Ngamcharussrivichai, P. Wu, T. Tatsumi, *J Catal.*, 235 (2005) 139.

147. V. R. Reddy Marthala, Y. Jiang, J. Huang, W. Wang, R. Glaser, M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 14812.
148. A. B. Fernandez, A. Marinas, T. Blasco, V. Fornes, A. Corma, *J. Catal.*, 243 (2006) 270.
149. E. R. Herrero, O. A. Anunziata, L. B. Pierella, O. A. Orió, *Lat Am Appl Res.*, 24 (1994) 195.
150. T. Takahashi, T. Kai, M. N. A. Nasution, *Stud Surf Sci Catal.*, 97 (1995) 431.
151. A. B. Fernandez, I. Lezcano-Gonzalez, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma, *J. Catal.*, 249 (2007) 116.
152. M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2 (1993) 1969.
153. M. T. Nguyen, G. Raspoet, L. G. Vanquickenborne, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 2 (1995) 791.
154. Y. Shiinohara, S. Mae, D. Shouro, T. Nakajima, *J. Mol. Struct.*, 497 (2000) 1.
155. M. Ishida, T. Suzuki, H. Ichihashi, A. Siga, *Catal. Today*, 87 (2003) 187.
156. T. Bucko, J. Hafner, L. Benco, *J. Phys. Chem. A.*, 108 (2004) 11388.
157. J. Sirijaraensre, T. N. Truong, J. Limtrakul, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 12099.
158. J. Sirijaraensre, J. Limtrakul, *Chem. Phys. Chem.*, 7 (2006) 2424.
159. A. B. Fernández, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 44 (2005) 2370.
160. "Ionic Liquids in Synthesis", Eds. P. Wasserscheid, T. Welton, 2003, Wiley, Weinheim, Germany.
161. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 3 (2001) 156.
162. (a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 3772. (b) J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 2441.
163. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Prod. Process*, 1 (1999) 223.
164. T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 2459; V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2615.
165. N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 123.
166. S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, *Tetrahedron*, 63 (2007) 2363.
167. K. R. Seddon, A. Stark, M-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 2275.

168. B. Wu, W. Liu, Y. Zhang, H. Wang, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 1804.
169. H. Weingärtner, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 47 (2008) 654.
170. J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.*, 15 (2004) 241; C. Chiappe, *Monach. Chem.*, 138 (2007) 1035.
171. P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.*, 8 (1914) 405.
172. J. Wilkes, *Inorg. Chim. Acta*, 211 (1982) 1263.
173. Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 34 (1995) 2698.
174. R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, 1994.
175. D. Zim, *Tetrahedron Lett.*, 39 (1998) 7071.
176. A. Carmichael, *Org. Lett.*, 1 (1999) 997.
177. L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 5192.
178. T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, *Fluid Phase Equilibria*, 228–229 (2005) 329.
179. R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 5 (2003) 361.
180. T. Blasco, A. Corma, S. Iborra, I. Lezcano-Gonzalez, R. Monton, *J. Catal.*, 275 (2010) 78.
181. A. Menjoge, J. Dixon, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, S. Vasenkov, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 6353.
182. A. Mele, C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 42 (2003) 4364.
183. C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda, D. Oliveira, *Appl. Spect.*, 57 (2003) 152.
184. M. Moreno, F. Castiglione, A. Mele, C. Pasqui, G. Raos, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 7826.
185. Y. Danten, M. I. Cabaço, M. Besnard, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 2873.

2. Objetivos

En esta tesis se investigan dos reacciones catalíticas: la acilación de sustratos aromáticos utilizando zeolitas como catalizadores, y la reacción de transposición de Beckmann de oximas en lactamas. Esta última se va a estudiar en fase heterogénea usando como catalizadores sólidos zeolitas y materiales mesoporosos, pero también utilizando líquidos iónicos como catalizador y/o medio de reacción. Así pues, los objetivos de cada una de las partes de esta tesis son:

2.1. Reacción de acilación de sustratos aromáticos

Teniendo en cuenta los trabajos publicados sobre la reacción de acilación de sustratos aromáticos en zeolitas, descritos en la introducción de esta memoria, los objetivos fundamentales en el estudio de la reacción son los siguientes:

- Investigar el mecanismo y los intermedios de reacción en la acilación de sustratos aromáticos, concretamente anisol, utilizando zeolitas ácidas como catalizadores. Para ello, se estudiará la interacción del anisol y los agentes acilantes (cloruro de acetilo, ácido acético y anhídrido acético), así como del producto de acilación, *p*-metoxiacetofenona, con los centros ácidos Brønsted presentes en estos materiales.
- Estudiar la influencia del tamaño de poro de la zeolita en la reacción de acilación de anisol, utilizando para ello zeolitas con diferente topología (tipo MFI y BEA).
- Estudiar el efecto de la presencia de centros ácidos Lewis en la reacción, utilizando para ello zeolitas con centros ácidos Brønsted sometidas a diferentes tratamientos post-síntesis.

Para alcanzar estos objetivos, se utilizará la RMN de sólidos *in situ*, combinada con cálculos teóricos, como técnica fundamental.

2.2. Reacción de transposición de Beckmann

2.2.1. Transposición de Beckmann en fase heterogénea

- Establecer si la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima en ϵ -caprolactama en la zeolita MFI, que es un proceso industrial en uso, tiene lugar en el interior de los poros de la zeolita o en la superficie externa de los cristales. Para ello, se utilizarán dos oximas de diferente tamaño (ciclohexanona y ciclododecanona oximas), y como catalizadores, dos zeolitas con distinto tamaño de poro (tipo MFI y BEA), y un material mesoporoso del tipo MCM-41.
- Determinar la actividad y selectividad de los centros activos (centros ácidos Brønsted y grupos silanoles) presentes en el interior de los poros y en la superficie externa, y el efecto de la presencia de agua en el medio de reacción.

Para ello, se estudiará la reactividad de diferentes oximas (ciclohexanona, acetofenona y ciclododecanona oximas), utilizando como catalizadores aluminosilicatos, borosilicatos y silicatos micro y mesoporosos, con centros ácidos Brønsted, y/o grupos silanoles como sitios activos. Los resultados experimentales obtenidos utilizando la RMN de sólidos *in situ* se compararán con los modelos teóricos resultantes de la interacción de las oximas, las lactamas y los posibles productos secundarios con un grupo hidroxilo puente, un centro de boro o un grupo silanol

2.2.2. Reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos (LIs)

- Estudiar si el protón H2 del anillo del catión 1-butil-3-metilimidazolio ($[C_4mim]^+$) resulta lo suficientemente ácido como para catalizar la reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima y ciclododecanona oxima. Para ello, se utilizarán líquidos iónicos basados en cationes imidazolio y piridinio, con PF_6^- , BF_4^- o Br^- compensando la carga positiva.

- Determinar la naturaleza exacta de los centros catalíticos en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en 1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, y 1-Butil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato, investigando el efecto de la presencia de agua en la reacción.

El estudio se abordará utilizando diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas, incluyendo la RMN de sólidos *in situ*.

2.2.3. Efecto del agua en las interacciones intermoleculares en los LIs: 1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, y 1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato.

Los resultados obtenidos en la reacción de transposición de Beckmann indican que existe un efecto de la presencia de agua, incluso a bajas concentraciones, en la actividad catalítica para la reacción de transposición de Beckmann de los LIs estudiados.

Así pues, el objetivo en esta parte de la tesis es cómo afecta la presencia de agua a las interacciones intermoleculares dominantes en el líquido iónico. Para la realización del trabajo se emplearán dos líquidos iónicos con diferente miscibilidad con agua: 1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, parcialmente miscible, y 1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato, completamente miscible. Las interacciones intermoleculares se investigarán utilizando diversas técnicas de RMN de líquidos, como DOSY, ROESY y NOESY.

3. Procedimiento experimental

3.1. Reactivos

A continuación se enumeran los compuestos empleados en cada una de las reacciones estudiadas en esta tesis, indicando la pureza y el proveedor de los mismos.

3.1.1. Reacción de transposición de Beckmann

- Acetofenona (99%; Aldrich).
- Ciclohexanona (99%; Panreac).
- Ciclododecanona (99%; Aldrich).
- Clorhidrato de hidroxilamina (99%; Aldrich).
- Clorhidrato de hidroxilamina-¹⁵N (98%; Cambridge Isotope Laboratories, Inc.).
- Acetato sódico (99%; Aldrich).
- Piridina (99%; Aldrich).
- Éter dietílico (99.5%, Scharlau).
- Etanol (99.5%; Scharlau).
- ϵ -caprolactama (99%; Aldrich).
- ω -laurolactama (99%; síntesis).
- Acetanilida (99%; Aldrich).
- N-metil benzamida (99%; Avocado).
- Ácido fluorhídrico (disolución acuosa al 48 wt%; Panreac).
- Diclorometano (99.5%; Scharlau).

- Carbonato sódico (99%; Aldrich).
- Cloroformo deuterado (99.5%; Eurisotop).
- Diclorometano deuterado (99.5%; Eurisotop).
- Acetona deuterada (99.5%; Eurisotop).
- Piridina deuterada (99.5%, Eurisotop).
- Acetonitrilo deuterado (99.5%, Eurisotop).
- Nitrato amónico (95%; Across Organics).
- Amoníaco (99%; Aldrich).
- Etilendiamina (99%; Aldrich).
- Ácido clorhídrico (disolución acuosa 37 wt%; Aldrich).
- Ácido bórico (99%; Aldrich).
- 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (99%; Solvent Innovation).
- 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (99%; Solvent Innovation).
- Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio (99%; Solvent Innovation).
- 1-butil-2,3-dimetilimidazolio hexafluorofosfato (99%; Solvent Innovation).
- 1-butil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato (99%; Solvent Innovation).

En la tabla 3.1. se muestran las propiedades físicas más relevantes de los compuestos que presentan mayor interés en el estudio de la reacción de transposición de Beckmann.

Tabla 3.1. Propiedades físico-químicas de reactivos y productos empleados en la reacción de transposición de Beckmann.

Compuesto	Fórmula molecular	P.M. (g/mol)	ρ (g/ml)	Estado físico	P. eb./P. f. (°C)
Ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O	98.14	0.95	Líquido	155.5/-31
Ciclohexanona oxima	C ₆ H ₁₁ NO	113.15	-	Sólido	204/90
ϵ -caprolactama	C ₆ H ₁₁ NO	113.15	1.02	Sólido	270/70
Ciclododecanona	C ₁₂ H ₂₂ O	182.14	0.97	Sólido	195/60
Ciclododecanona oxima	C ₁₂ H ₂₃ NO	197.15	-	Sólido	-/150
ω -lauro lactama	C ₁₂ H ₂₃ NO	197.15	0.88	Sólido	300/150
Acetofenona	C ₈ H ₈ O	120.15	1.03	Líquido	202/20
Acetofenona oxima	C ₈ H ₉ NO	135.16	1.01	Sólido	245/60
Acetanilida	C ₈ H ₉ NO	135.16	1.22	Sólido	304/115
N-metil benzamida	C ₈ H ₉ NO	135.16	1.04	Sólido	291/82
Clorhidrato de hidroxilamina	NH ₂ OH.HCl	70.49	1.67	Sólido	-/157

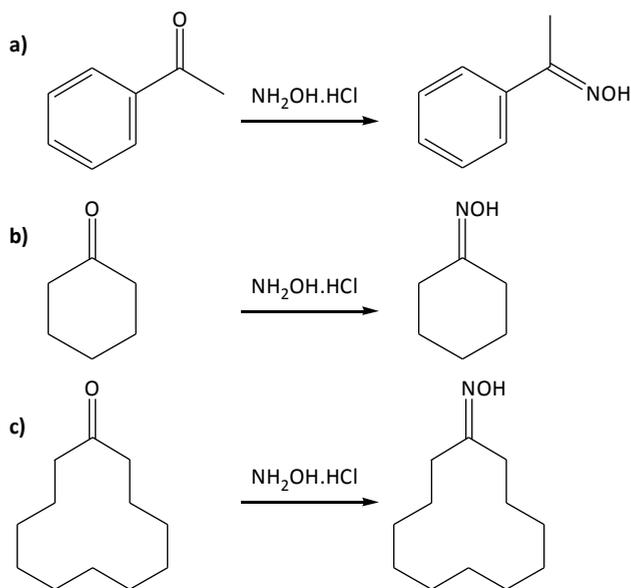
Tabla 3.1. (Continuación)

Compuesto	Fórmula molecular	P.M. (g/mol)	ρ (g/ml)	Estado físico	P. eb./P. f. (°C)
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	$C_8H_{15}F_6N_2P$	284.18	1.38	Líquido	-/15
1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato	$C_8H_{15}F_4N_2B$	226.03	1.21	Líquido	-/<65
Bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio	$C_8H_{15}N_2Br$	219.12	-	Sólido	-/57
1-butil-2,3-dimetilimidazolio hexafluorofosfato	$C_9H_{17}F_6N_2P$	298.21	-	Sólido	-/50
1-butil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato	$C_{10}H_{16}F_6NP$	295.21	-	Sólido	-/56

3.1.1.1. Método general de síntesis de oximas

Para el estudio de la reacción de transposición de Beckmann por RMN de sólidos *in situ* ha sido necesario utilizar las oximas (acetofenona, ciclohexanona y ciclododecanona oximas) marcadas isotópicamente, debido a que el núcleo estudiado, ^{15}N ($I=1/2$), presenta una baja abundancia natural (0.4%). En cambio, para

el seguimiento de la reacción mediante otras técnicas (cromatografía de gases, espectrometría de masas, RMN en disolución) no se ha requerido el empleo de moléculas marcadas. Las oximas se sintetizaron por reacción de las cetonas correspondientes con clorhidrato de hidroxilamina, según el método general de síntesis publicado en la bibliografía.¹ Los esquemas de síntesis se muestran en el Esquema 3.1.



Esquema 3.1. Esquema general de síntesis de acetofenona oxima (a), ciclohexanona oxima (b) y ciclododecanona oxima (c).

A continuación se describen los métodos de síntesis de las oximas utilizadas en esta tesis:

- *Acetofenona y ciclohexanona oximas*

En un matraz de fondo redondo de 50 ml se mezclan: 1 g de clorhidrato de hidroxilamina, 2 g de acetato sódico, 5 ml de agua destilada y 0.5 ml de la cetona correspondiente. La mezcla se agita y se mantiene a reflujo a una temperatura de

368 K durante 1 h. En el transcurso de la reacción se produce un enturbiamiento paulatino de la disolución por la formación de un precipitado. Pasada esa hora, se deja enfriar a temperatura ambiente y se introduce el matraz de fondo redondo en un baño de hielo. El precipitado obtenido se filtra a vacío hasta que los cristales se encuentran aparentemente secos. La fase sólida se trasvasa a un erlenmeyer, arrastrando los restos de precipitado con la cantidad mínima de éter dietílico. Se deja evaporar en la campana durante 12 horas, volviendo a aparecer los cristales de la oxima aún más secos.

- *Ciclododecanona oxima*

En un matraz de fondo redondo de 50 ml se mezclan: 0.5 g de clorhidrato de hidroxilamina, 0.5 ml de piridina, 5 ml de etanol y 0.5 g de ciclododecanona. La mezcla se agita y se mantiene a reflujo a una temperatura de 358 K durante una hora. En el transcurso de la reacción se produce un enturbiamiento paulatino de la disolución por la formación de un precipitado. Pasada esa hora, se deja enfriar a temperatura ambiente y se introduce el matraz de fondo redondo en un baño de hielo. El precipitado obtenido se lava con agua fría y se filtra a vacío hasta que los cristales se encuentran aparentemente secos. La fase sólida se trasvasa a un erlenmeyer, arrastrando los restos de precipitado con la cantidad mínima de etanol. Se deja evaporar en la campana durante 12 horas, volviendo a aparecer los cristales de la oxima aún más secos.

La identificación y pureza de los productos se confirmó por cromatografía de gases y por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C de líquidos. A continuación se indican los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C de cada una de las oximas:

- *Acetofenona oxima*

RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 2.3 (3H, s), 7.25 (H, s), 7.37 (2H, d), 7.61 (2H, d), 8.9 (OH, s).

RMN-¹³C δ_C (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 17.6 (CH₃), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 131.1 (CH), 134 (C), 155.3 (C=N).

- *Ciclohexanona oxima*

RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 1.29 (4H, m), 1.3 (4H, m), 1.51 (2H, m), 8.7 (OH, s).

RMN-¹³C δ_C (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 24.8 (CH₂), 25.9 (CH₂), 26.2 (CH₂), 27.3 (CH₂), 32.6 (CH₂), 160.5 (C=N).

- *Ciclododecanona oxima*

RMN-¹H δ_H (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 2.35 (4H, t), 2.20 (4H, t), 1.55 (4H, q), 1.26 (10 H, m), 8.7 (OH, s).

RMN-¹³C δ_C (ppm, 300 MHz, CDCl₃): 23.1 (CH₂), 23.6 (CH₂), 23.9 (CH₂), 24.4 (CH₂), 25.2 (CH₂), 25.41 (CH₂), 25.84 (CH₂), 26.51 (CH₂), 30.70 (CH₂), 30.84 (CH₂), 161 (C=N).

3.1.2. Reacción de acilación de hidrocarburos aromáticos

- Cloruro de acetilo-¹³C₂ (99%; Isotec).
- Anhídrido acético-¹³C (99%; Isotec).
- Ácido acético-¹³C (99%; Isotec).
- Anisol-¹³C₆ (99%; Isotec).
- Cloruro de acetilo (99%; Aldrich).

- Anisol (99.7%; Aldrich)
- Ácido clorhídrico (disolución acuosa 37 wt%; Aldrich).
- Ácido fluorhídrico (disolución acuosa al 48 wt%; Panreac).
- Diclorometano (99.5%; Scharlau).
- Carbonato sódico (Aldrich).
- Cloroformo deuterado (99.5%; Eurisotop).
- Diclorometano deuterado (99.5%; Eurisotop).
- Acetona deuterada (99.5%; Eurisotop).

3.2. Catalizadores

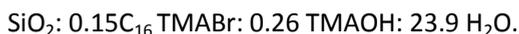
A continuación se enumeran los catalizadores utilizados en esta tesis, indicando la procedencia de los mismos o el método de síntesis utilizado. Todas las síntesis se llevaron a cabo en ausencia de cationes alcalinos.

- El material mesoporoso *Al-MCM-41* se sintetizó siguiendo el método descrito en la bibliografía.² La composición del gel de partida fue:



La muestra se calcinó en un reactor de cuarzo hasta una temperatura de 813 K, con una velocidad de 3 K/min, bajo atmósfera de N_2 . Tras 1h, se hace pasar, a la misma temperatura, una corriente de aire seco durante 6h.

- El material mesoporoso *Si-MCM-41* se sintetizó siguiendo el método descrito previamente.² La composición del gel de partida fue:



La muestra se calcinó en un reactor de cuarzo hasta una temperatura de 813 K, con una velocidad de 3 K/min, bajo atmósfera de N₂. Tras 1h, se hace pasar, a la misma temperatura, una corriente de aire seco durante 6h.

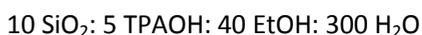
- La zeolita *Al-Beta(13)*, de relación Si/Al = 13, fue una muestra comercial producida por Zeolist (CP811).
- La zeolita *Al-Beta-HCl(22)*, de relación Si/Al = 22, se obtuvo tratando la Al-Beta(13) con HCl 0.1 M durante 2h a 353 K en un matraz de fondo redondo conectado a un reflujo. Seguidamente, el sólido se separó por filtración, se lavó con agua destilada hasta eliminar completamente los cloruros del medio y se secó a 373 K durante 12h.
- La zeolita *Al-Beta-vapor(13)*, de relación Si/Al = 13, se obtuvo tratando la Al-Beta(13) con vapor de agua. La muestra se calentó hasta una temperatura de 623 K en flujo de aire, con una velocidad de 2 K/min. Tras alcanzar dicha temperatura, se mantuvo durante 30 min haciendo pasar una corriente de vapor de agua. Posteriormente, se calentó a 773 K con una velocidad de 1 K/min. Una vez alcanzada la temperatura, se mantuvo durante 5 h en corriente de vapor de agua.
- La zeolita *Si-Beta-OH* se preparó por síntesis hidrotermal a 413 K siguiendo el método experimental descrito en la bibliografía.³ La composición del gel de síntesis fue:

Al₂O₃: 1600 SiO₂: 864 TEAOH: 10400 H₂O

- La zeolita *Si-Beta-F* se preparó por síntesis hidrotermal a 413 K siguiendo el método experimental descrito previamente.³ La composición del gel de partida fue:

SiO₂: 0.54 TEAOH: 0.54 HF: 7.25 H₂O

- La zeolita *B-Beta* se obtuvo disolviendo 15 g de SiO_2 en una mezcla de 45.3 g de hidróxido de tetraetilamonio y 9.4 g de agua desionizada. Tras 20 min en agitación, se adicionó una mezcla de 1.5 g de ácido bórico, 7.2 g de hidróxido de tetraetilamonio y 10.4 g de agua desionizada. El gel resultante se calentó a 423 K en dinámico durante 6 días en autoclave de acero con funda de teflón. El sólido obtenido se separó por centrifugación, se lavó con agua destilada y se secó a 373 K durante 12 h. Posteriormente, la muestra se calcinó con aire seco siguiendo el siguiente programa de temperaturas: 1 K/min hasta alcanzar 423 K, se mantiene durante 2.5 h; 2.2 K/min hasta 623 K y se mantiene 3h; y, finalmente 0.8 K/min hasta 853 K, y se mantiene 3 h.
- La zeolita *Al-ZSM-5(15)*, de relación Si/Al = 15, fue una muestra comercial producida por P. Q. Industries (CBV3020).
- La zeolita *Al-ZSM-5(25)*, de relación Si/Al = 25, fue una muestra comercial producida por P. Q. Industries (CBV5020).
- La zeolita *Silicalita* se preparó por síntesis hidrotermal a 403 K siguiendo el método descrito en la bibliografía.⁴ La composición del gel de partida fue:



- La zeolita *Silicalita-Nests* se obtuvo tratando la Silicalita con una disolución de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ siguiendo el método descrito previamente.⁵ El tratamiento se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable, calentando a 373 K en estático durante 8 h. El sólido obtenido se separó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 373 K durante 16 h.
- El material SiO_2 fue una muestra comercial producida por Basf.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Cromatografía de Gases (GC)

La cromatografía de gases es la técnica más comúnmente utilizada para realizar separaciones analíticas. La cromatografía agrupa un conjunto importante y diverso de métodos que permite separar los componentes presentes en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios.

Los análisis cromatográficos de esta tesis se llevaron a cabo en un equipo Varian 3900, utilizando un detector de ionización de llama con los siguientes caudales: hidrógeno, 30 ml/min; aire, 300 ml/min; y helio, 1ml/min. Se empleó una columna HP-5 (5%-fenil-)-metilpolisiloxano (L = 30 m; D = 0.25 mm, espesor = 0.25 μ m), la temperatura de inyección fue de 523 K y el programa de temperatura del análisis fue: temperatura inicial 323 K durante 3 min, entonces 20 K/min hasta alcanzar 573 K, y una temperatura final de 573 K durante 10 min.

3.3.2. Espectrometría de masas (MS)

Los análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) se realizaron en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N conectado a un espectrómetro de masas Agilent 5973, siendo la energía de ionización de 1600 eV, con una distribución en el inyector-divisor 1:30, y utilizando un inyector automático Agilent 7683. El volumen de muestra fue de 1 ml.

3.3.3. Valorador volumétrico Karl-Fischer

La valoración de Karl-Fischer es un método clásico de valoración que utiliza una valoración coulombimétrica o volumétrica para determinar trazas de agua en una muestra.

La determinación del contenido en agua de los líquidos iónicos utilizados en esta tesis se ha realizado en un valorador volumétrico Mettler Toledo DL 31, siendo los reactivos utilizados yodo y metanol.

3.3.4. Análisis químico por Plasma de Acoplamiento Inductivo acoplado a un Espectroscopio Óptico de Emisión (ICP-OES)

En la presente tesis, se determinó el contenido en aluminio o boro de los catalizadores mediante ICP-OES en un equipo Varian 715-ES. Las muestras sólidas en polvo (20-30 mg, aproximadamente) se disgregaron en una disolución HNO₃/HCl de proporciones volumétricas 1:3. En todos los casos, la recta de calibrado se adecuó a la concentración prevista de analito y se determinó utilizando disoluciones estándar (Aldrich).

3.3.5. Análisis elemental (AE)

El método más comúnmente utilizado para la determinación de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre es la técnica de microcombustión. En esta técnica la muestra, previamente pesada, se introduce en el analizador y se desgasifica. Posteriormente, se lleva a cabo la combustión en flujo de oxígeno puro a 1293 K. La determinación de los gases de combustión se realiza mediante cromatografía de gases.

El contenido en carbono, nitrógeno e hidrógeno de parte de las muestras utilizadas en este trabajo se determinó en un analizador elemental Fions EA1108 utilizando sulfanilamida como referencia.

3.3.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico permite determinar tanto los cambios másicos (termogravimetría) como su naturaleza endotérmica o exotérmica (análisis térmico

diferencial) sufridos por una muestra durante su calentamiento a temperatura programada y en atmósfera controlada.

El estudio termogravimétrico se realizó en un equipo Mettler-Toledo TGA/SDTA 851, empleando aproximadamente 10 mg de muestra en polvo y un termopar de medida tipo S (Rh-Pt). La muestra se calentó desde 303 K hasta 1073 K a una velocidad de 10 K/min en flujo de aire sintético (50 ml/min).

3.3.7. Adsorción de nitrógeno

La técnica de adsorción de gases se basa en el estudio de los fenómenos de adsorción y desorción gas-sólido para obtener información acerca de las propiedades texturales del adsorbente. La interpretación de las isotermas de adsorción-desorción utilizando las propiedades geométricas del adsorbato y la modelización matemática de los fenómenos superficiales que determinan la termodinámica de los procesos de adsorción y desorción, permiten obtener información acerca de la superficie específica, el volumen y la distribución de tamaño de poro del material estudiado. El adsorbato más comúnmente empleado es el nitrógeno a una temperatura de adsorción de 77 K.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno se registraron a 77 K en un equipo Micromeritics ASAP 2000. Las muestras se trataron a 673 K y vacío durante 12 h antes de realizar las medidas.

La superficie específica se calculó utilizando el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET).⁶ El área y el volumen de microporo se determinaron utilizando el método de la curva t , determinando el valor del parámetro t (espesor estadístico de la capa adsorbida en una superficie no porosa a una determinada presión relativa) a partir del modelo desarrollado por Harkins y Jura.⁷

3.3.8. Difracción de rayos X en polvo (DRX)

La difracción de rayos X por el método de polvo cristalino es una técnica ampliamente utilizada para determinar la identidad, grado de pureza y cristalinidad de muestras sólidas, ya que cada fase cristalina presenta un diagrama de difracción característico.

Los difractogramas de rayos X de las muestras en polvo se adquirieron a temperatura ambiente, en un difractómetro Phillips X'Pert empleando radiación monocromática correspondiente a la línea $\text{K}\alpha\text{-Cu}$.

3.3.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica permite determinar la morfología y distribución de tamaño de los cristales de las zeolitas, permitiendo detectar la presencia de impurezas o de material amorfo. En el presente estudio se ha empleado la microscopía electrónica de barrido (SEM, del acrónimo inglés Scanning Electron Microscopy). Esta técnica emplea la transducción de los electrones secundarios (o retrodispersados) emitidos por una muestra al ser sometida a un haz de electrones acelerados en un campo eléctrico para construir una imagen de la morfología superficial de la muestra analizada.

Las micrografías electrónicas de barrido se registraron en un equipo Hitachi S-4100 de emisión de campo equipado con un detector BSE-AUTRATA.

3.3.10. Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).

La espectroscopía infrarroja es una técnica ampliamente utilizada para el estudio y caracterización de catalizadores sólidos. Los espectros de infrarrojo del presente estudio se registraron en un equipo Nicolet 710 FTIR, preparando pastillas autoconsistentes de los materiales estudiados de, aproximadamente, 10 mg/cm^2 . En el caso de materiales micro y mesoporosos, la región de medida del espectro de infrarrojo ($4000\text{-}250 \text{ cm}^{-1}$) se puede dividir en 3 zonas diferenciadas:

- Zona comprendida entre 250 y 1300 cm^{-1} : bandas asociadas a las vibraciones de red. Aporta información estructural así como de posibles cambios en la composición de los materiales.
- Zona comprendida entre 1300 y 2500 cm^{-1} : bandas correspondientes a vibraciones de deformación y de tensión de enlace de moléculas orgánicas adsorbidas en los materiales. Se amplía hasta 3400 cm^{-1} si consideramos la vibración de los enlaces N-H.
- Zona comprendida entre 2500 y 4000 cm^{-1} : bandas de tensión del enlace O-H de los grupos hidroxilo de los materiales. En general, el espectro característico de una zeolita deshidratada puede constar de:
 - Banda entre 3725 y 3745 cm^{-1} , asignada a grupos OH pertenecientes a grupos silanoles no perturbados por enlaces de hidrógeno o por interacciones en la red.^{8,9} Pueden ser silanoles terminales, bien en el borde del cristal o situados en el interior de las cavidades grandes. Estos centros presentan un carácter ácido muy débil.
 - Una o varias bandas entre 3600 y 3660 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de grupos hidroxilo puente asociados a aluminio u otros heteroátomos T(III) de la red. Son grupos de acidez tipo Brønsted media-fuerte y constituyen los centros activos en numerosas reacciones catalizadas por centros ácidos.
 - Una banda ancha a 3200-3500 cm^{-1} correspondiente a grupos silanoles interaccionando con la red o con otros silanoles por enlaces de hidrógeno.^{8,9} Tienen carácter ácido muy débil.¹⁰

- Bandas correspondientes a grupos OH asociados a diferentes tipos de aluminio extrared o sílice-alúmina amorfa, generados por tratamientos térmicos o hidrotérmicos. La posición de la banda y la acidez dependen del tipo concreto de especies formadas.^{11,12} Por ejemplo, los grupos Al-OH pertenecientes a átomos de aluminio no incorporados a la red vibran entre 3680 y 3700 cm^{-1} .

Por otra parte, la combinación de esta técnica con el uso de moléculas sonda de carácter básico, generalmente piridina, permite obtener información acerca del tipo de centros ácidos presentes en los materiales. A partir de su desorción a incrementos de temperatura crecientes y el análisis de la intensidad de sus bandas de vibración, es posible determinar la fortaleza de los centros activos.

En la siguiente tabla se resumen los modos de vibración descritos en la bibliografía para esta molécula en estado líquido (Py), coordinada con un centro ácido Lewis (Py-L) y al ión piridinio formado por la interacción con un centro Brønsted (Py-B).¹³

Tabla 3.2. Frecuencias de vibración de las bandas correspondientes a la piridina líquida (Py), al ión piridinio formado por la interacción con un centro Brønsted (Py-B) y coordinada con un centro ácido Lewis (Py-L)

Py (cm^{-1})	Py-B (cm^{-1})	Py-L (cm^{-1})
1579	1655	1595
1572	1627	1575
1478	1490	1490
1439	1545	1455-1442

3.3.11. RMN de líquidos

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de líquidos es una de las técnicas más poderosas para la elucidación estructural de compuestos moleculares mediante la caracterización de los desplazamientos químicos, los acoplamientos y las intensidades relativas de los picos de resonancia. En esta tesis, la RMN de líquidos se ha utilizado fundamentalmente para la caracterización de los líquidos iónicos empleados en el estudio de la reacción de transposición de Beckmann (ver Capítulo 6) y en el estudio de las interacciones intermoleculares en líquidos iónicos (ver Capítulo 7).

3.3.11.1. Reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos

En el estudio de la reacción de transposición de Beckmann, la RMN de líquidos se ha utilizado para la determinación del contenido en HF al final de la reacción y para la estimación del contenido en agua del 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato y del 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, los únicos que son líquidos a temperatura ambiente.

A. Condiciones de adquisición de los espectros

Las medidas de RMN de líquidos se han realizado en un espectrómetro Bruker AV300, utilizando secuencias de pulso simple para la adquisición de los espectros de ^1H , ^{31}P y ^{19}F y con desacoplamiento de protón para los espectros de ^{13}C . Las condiciones de adquisición de los espectros se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Condiciones de adquisición de los espectros de RMN de líquidos

Núcleo	Duración del pulso (μs)	Ángulo de pulso (rad)	Tiempo entre pulsos (s)	Referencia de δ
^1H	10	$\pi/6$	1	TMS (0 ppm)
^{19}F	13.6	$\pi/2$	5	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}^{\text{a,b}}$ (-131 ppm)
^{31}P	10.2	$\pi/2$	30	$\text{H}_3\text{PO}_4^{\text{a}}$ (0 ppm)
^{13}C	9.5	$\pi/6$	2	TMS (0 ppm)

^a Referencia externa.

^b Referenciado a CFCl_3 , 0 ppm.

B. Preparación de las muestras

Para la determinación del contenido en HF, se disolvió la mezcla obtenida al final de cada reacción en piridina- d_6 . Se empleó este disolvente deuterado porque el uso de otros disolventes más comunes (dimetilsulfóxido, acetonitrilo o cloroformo) daba lugar a disoluciones poco homogéneas con dos o más fases. La estimación del contenido en HF se realizó a partir del espectro de ^{31}P , por integración de las señales atribuidas a los aniones PO_2F_2^- y PO_3F^{2-} , generados en la reacción de hidrólisis del anión PF_6^- . Mediante estos datos, el contenido en HF se calculó a partir de la estequiometría de las reacciones de hidrólisis de dicho anión (ver Capítulo 6. Esquema 6.2).

Para la determinación del contenido en agua se realizaron medidas de ^1H utilizando tubos de RMN de 5mm, equipados con un tubo coaxial con DMSO-d_6 , como referencia para el *lock*, y tetrametilsilano (TMS), como referencia interna para el

desplazamiento químico. Complementariamente, se utilizó un equipo Karl-Fischer (ver apartado 3.3.3). El contenido en agua determinado utilizando ambos métodos solamente difiere en un 5%.

3.3.11.2. Estudio de las interacciones intermoleculares en líquidos iónicos

En esta tesis se han combinado diferentes técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de líquidos, como DOSY, HOESY y ROESY, para el estudio de la influencia del agua en las interacciones intermoleculares en líquidos iónicos. Las medidas de difusión (DOSY) permiten determinar coeficientes de difusión y se han utilizado previamente en el estudio de líquidos iónicos, proporcionando información acerca del comportamiento y la estructura de las especies móviles presentes en el medio. Los estudios de ^1H -ROESY y de ^1H , ^{19}F -HOESY están basados en el efecto nuclear Overhauser (NOE) y proporcionan, de manera indirecta, información acerca de las distancias internucleares y la dinámica molecular. Seguidamente, se explican brevemente los fundamentos de las técnicas utilizadas en este estudio, así como la metodología empleada.

A. El efecto nuclear Overhauser

Los procesos de relajación son inherentes a cualquier técnica espectroscópica. En el caso de la RMN, la presencia de un campo magnético (B_0) produce el desdoblamiento de los niveles energéticos nucleares a través del conocido efecto Zeeman. Las poblaciones relativas de los niveles energéticos implicados responden a la distribución de Boltzmann. Tras la aplicación de pulsos de radiofrecuencia (B_1), el sistema se halla fuera del equilibrio e inmediatamente inicia su retorno a la situación de equilibrio térmico mediante toda una serie de procesos disipativos de energía en lo que se conoce comúnmente como relajación.¹⁴

En el proceso denominado relajación cruzada, la recuperación de la distribución de poblaciones de un espín implica transiciones que afectan a otro espín

mediante interacciones dipolo-dipolo. El acoplamiento dipolar o la interacción dipolo-dipolo se produce cuando interactúan directamente los momentos magnéticos de dos núcleos próximos en el espacio. La magnitud del acoplamiento dipolar depende de la distancia internuclear y de las orientaciones relativas de los dos momentos entre sí y de ambos respecto al campo externo. Si este proceso tiene lugar, originará una modificación de las poblaciones de este segundo espín que se reflejará en un cambio en la intensidad de su señal, lo que se denomina efecto nuclear Overhauser.¹⁴

Así pues, los experimentos basados en el efecto nuclear Overhauser (NOE) permiten determinar las variaciones en la intensidad de señales por NOE que se pueden producir en una molécula, identificando los sistemas de espines acoplados dipolarmente que evolucionan mediante relajación cruzada. De esta manera, el NOE proporciona una manera indirecta de extraer información sobre el acoplamiento dipolar entre dos núcleos que, a su vez, puede relacionarse con la distancia internuclear y la dinámica molecular del sistema, resultando ser una importante herramienta para el análisis conformacional y estructural de moléculas y macromoléculas.¹⁴

Para relacionar la movilidad molecular con la relajación resulta muy útil el manejo de un parámetro llamado tiempo de correlación molecular, τ_c , que es una constante de tiempo relacionada con la rapidez con que se pierde una orientación molecular dada. Puede variar desde unos cuantos picosegundos para moléculas pequeñas, hasta decenas de nanosegundos para biomacromoléculas. La variación máxima en la intensidad de una señal por NOE (η) con el tiempo de correlación molecular (τ_c) (ver Figura 3.1) puede calcularse, para una frecuencia de precesión dada (ω), a partir de la expresión:

$$\eta = \frac{5 + \omega^2\tau_c^2 - 4\omega^4\tau_c^4}{10 + 23\omega^2\tau_c^2 + 4\omega^4\tau_c^4} \quad (3.1)$$

En la Figura 3.1 se muestra la variación máxima en la intensidad de una señal de ^1H por NOE en función de τ_c . Para una frecuencia fija ($\omega = 500 \text{ MHz}$) se puede ver cómo al aumentar el tiempo de correlación (disminución de la movilidad molecular) el NOE pasa de ser positivo a negativo, y se hace cero cuando $\omega\tau_c = 1.12$. El NOE alcanza su máxima intensidad (en valor absoluto) en el régimen de NOEs negativos para moléculas muy grandes como las proteínas, pudiendo llegar a ser del 100%. En cambio, las moléculas de pequeño tamaño dan lugar a NOEs positivos, debido a su mayor movilidad, aunque en el peor de los casos el NOE puede estar tan próximo a cero que no sea detectable.¹⁴

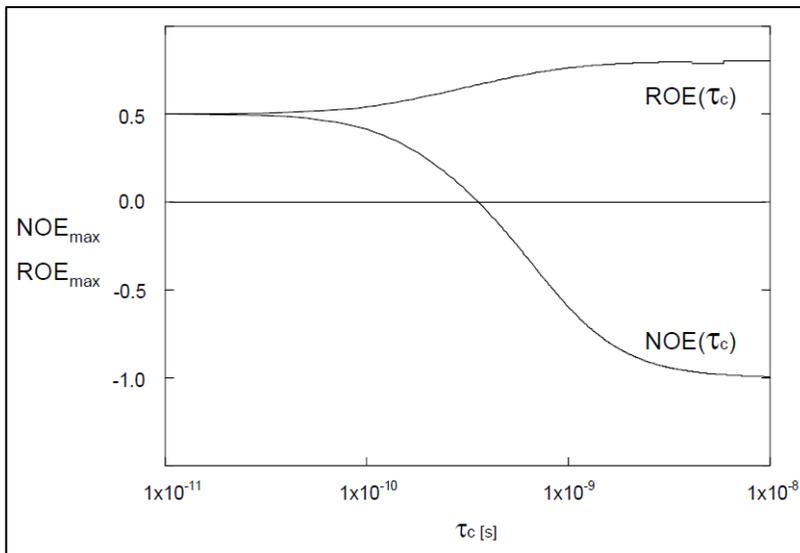


Figura 3.1. Variación máxima del NOE con el tiempo de correlación en un espectrómetro de 500 MHz. Adaptado de ¹⁴.

El comportamiento dinámico de los líquidos iónicos es, por lo general, muy similar al observado para moléculas grandes, ya sea por su viscosidad o por la

existencia de una cierta organización nanoestructural, presentando una baja movilidad molecular. Es por ello que los líquidos iónicos se encuentran en el régimen de NOEs negativos. En este caso, es aconsejable utilizar el experimento ROESY (del acrónimo inglés, Rotating frame Overhauser Enhancement Spectroscopy), dado que la variación del ROE es siempre positiva. La diferencia fundamental entre el ROE y el NOE consiste en que el ROE se basa en la relajación cruzada experimentada por las componentes transversales de la magnetización, mientras que para el NOE es la experimentada por las componentes longitudinales (ver apartado C. Secuencias de pulsos).¹⁴

Por otra parte, cabe destacar que la ecuación 3.1 es aplicable únicamente a sistemas de espín ideales, en los que el único mecanismo por el que tiene lugar la relajación es la interacción dipolar entre los espines. No obstante, en casos reales, puede demostrarse que el NOE es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre los núcleos correspondientes:

$$\eta \sim \frac{\tau_C}{r^6} \quad (3.2)$$

Dado un NOE entre una pareja de núcleos, C y D, separados por una distancia conocida, es posible determinar la distancia entre otros dos núcleos (A y B), utilizando la relación mostrada en la ecuación siguiente:

$$\frac{NOE_{AB}}{NOE_{CD}} = \frac{r_{AB}^{-6}}{r_{CD}^{-6}} \quad (3.3)$$

El uso de este protocolo se conoce como aproximación de dos espines aislados, ya que asume que el entorno de los núcleos es despreciable en la magnitud del NOE observado, lo que no es cierto. Este tipo de dependencia del NOE de la inversa de la sexta potencia de la distancia interprotónica, limita la distancia máxima entre dos núcleos de hidrógeno para que se genere un NOE detectable experimentalmente. Esta distancia máxima también depende del tamaño de la

molécula. Por ejemplo, en biomacromoléculas la distancia puede llegar a 5 ó 6 Å, mientras que en moléculas de tamaño mediano (por ejemplo, oligosacáridos o péptidos) es difícil que se encuentren NOES entre protones situados a más de 4 Å de distancia. En todos los casos, la interpretación de NOEs en términos de distancias está limitada por la presencia de movimientos internos, y muy especialmente en moléculas flexibles. En cualquier caso, la mejor aproximación para el tratamiento cuantitativo de los datos consiste en obtener la constante de velocidad de relajación cruzada a partir de la curva de crecimiento del NOE a distintos tiempos de mezcla.¹⁴

En el presente estudio, aunque se han realizado medidas ¹H-ROESY y ¹H,¹⁹F-HOESY a diferentes tiempos de mezcla, únicamente se muestra el análisis de las intensidades relativas de los contactos puramente intermoleculares, obtenidas mediante la integración de los picos de cruce correspondientes, y su posterior normalización respecto al número de protones, concentración e intensidad máxima.

B. Difusión

La autodifusión es el movimiento traslacional aleatorio de moléculas impulsado por su energía cinética interna. Contrariamente al movimiento rotacional, el movimiento traslacional se conoce como movimiento molecular Browniano y, a menudo, se denomina difusión o autodifusión. La difusión depende de varios parámetros físicos como la forma y tamaño de la molécula, temperatura y viscosidad. Suponiendo una molécula de forma esférica, el coeficiente de difusión, D , puede describirse a partir de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi \eta r_s} \quad (3.4)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, η la viscosidad del líquido y r_s el radio hidrodinámico de la molécula.¹⁵

Las medidas de difusión por RMN permiten la discriminación de los componentes de una mezcla basándose en las diferencias de los coeficientes de difusión de cada especie en la disolución y, por tanto, en las diferencias de tamaño y forma de la molécula. Mediante la aplicación de un gradiente de campo magnético, las moléculas se pueden etiquetar espacialmente, por ejemplo, en función de su posición en el tubo de muestra. Si estas moléculas “etiquetadas” se mueven durante el denominado tiempo de difusión Δ , su nueva posición puede ser decodificada mediante la aplicación de un segundo gradiente (ver apartado C. Secuencias de pulsos). La señal registrada es la integral sobre todo el volumen de muestra, disminuyendo su intensidad en función del tiempo de difusión Δ y los parámetros del gradiente (g, δ) de acuerdo con la ecuación:

$$I = I_0 \exp \left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D \right) \quad (3.5)$$

donde I es la intensidad observada, I_0 es la intensidad de referencia (intensidad de la señal no atenuada), D es el coeficiente de difusión, γ es la constante giromagnética del núcleo observado, g es la fuerza del gradiente, δ el tiempo que dura el gradiente y Δ el tiempo de difusión.¹⁵

En caso que se utilicen gradientes bipolares, se debe aplicar una corrección para el tiempo τ_g que transcurre entre esos gradientes bipolares:

$$I = I_0 \exp \left(-\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} - \frac{\tau_g}{2} \right) D \right) \quad (3.6)$$

A partir de esta última expresión, la dependencia de la intensidad de la señal en función de la intensidad de los gradientes da una función exponencial:

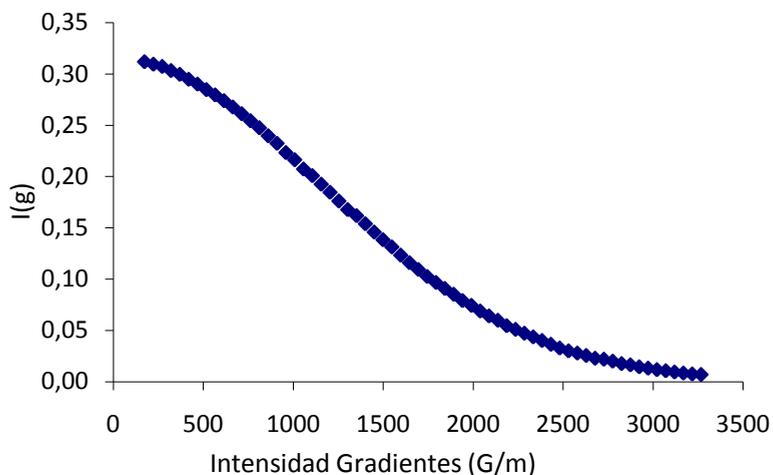


Figura 3.2. Dependencia de la intensidad de la señal de ^1H -RMN del protón H2 del 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.}=0,1203$) en función de la intensidad de los gradientes de campo aplicados.

Así pues, a partir de la ecuación 3.5, la representación gráfica del $\ln(I/I_0)$ frente a B, siendo B el producto $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$, da como resultado una línea recta cuya pendiente es la constante de difusión D (ver Figura 3.3). Para minimizar errores, se suele hacer una regresión lineal sobre los valores experimentales obtenidos.¹⁵

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\gamma^2 g^2 \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D \quad (3.7)$$

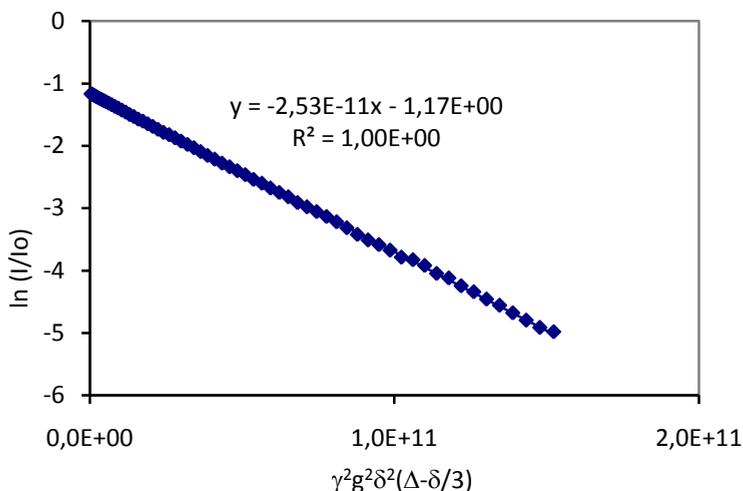


Figura 3.3. Variación de $\ln(I/I_0)$ frente a $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$.

En el presente estudio se ha seguido esta metodología para determinar los coeficientes de difusión de los aniones y cationes de los líquidos iónicos seleccionados, así como de las moléculas de agua que contienen. Concretamente, se han realizado experimentos manteniendo constantes el tiempo de difusión (Δ) y el tiempo del gradiente (δ), y variando el gradiente de pulso (g) hasta un 95% su valor máximo.

C. Secuencias de pulsos

NOESY

La secuencia de pulsos NOESY, basada en el efecto NOE, es un experimento bidimensional de correlación homonuclear, habitualmente empleado para estudiar el acoplamiento dipolar producido entre núcleos como ^1H . El espectro bidimensional obtenido mediante la aplicación de esta secuencia muestra picos de cruce que conectan las resonancias de los espines que se encuentran próximos en el espacio.¹⁴

En el experimento NOESY no resulta fácil discriminar entre los picos de cruce generados por el efecto NOE y aquellos debidos a intercambio químico. Para moléculas pequeñas, con elevada movilidad molecular, la fase del pico puede utilizarse para su diferenciación: para la diagonal principal con fase positiva, los picos de cruce por NOE presentarán fase positiva, mientras que los picos por intercambio químico tendrán fase negativa. Contrariamente, para moléculas grandes con baja movilidad molecular, todas las fases son del mismo signo y es imposible distinguir el NOE del intercambio químico, por lo que resulta más aconsejable utilizar el experimento ROESY.¹⁴

Como se ha comentado anteriormente, el comportamiento dinámico de los líquidos iónicos es muy similar al observado para moléculas grandes, con una baja movilidad molecular. Es por ello que en el estudio mostrado en este anexo, se estudiarán las interacciones intermoleculares en líquidos iónicos utilizando el experimento ROESY. No obstante, antes de detallar la secuencia de pulso de este experimento, resulta muy apropiado explicar la secuencia NOESY, ya que ambas se encuentran muy relacionadas.

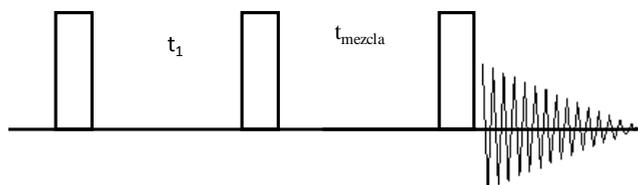


Figura 3.4. Secuencia NOESY básica

Partiendo de la magnetización en equilibrio, el primer pulso de 90° genera magnetización transversal, que precesiona a su frecuencia de Larmor característica durante el periodo de evolución o marcaje de frecuencias (t_1).

El segundo pulso de 90° convierte magnetización transversal en longitudinal. Durante el tiempo de mezcla (t_{mezcla}) las componentes longitudinales, cuya distribución de poblaciones no se corresponde con la distribución de Boltzmann, evolucionarán hacia el equilibrio, alterándose sus intensidades relativas en función del NOE experimentado. El último pulso de 90° convierte la magnetización longitudinal en transversal observable

La relajación cruzada durante el tiempo de mezcla provocará que la magnetización generada en el espín I y marcada durante t_1 como ω_{1I} se transfiera mediante relajación cruzada al espín S, que se detectará durante t_2 como ω_{2S} . De esta manera se generaría un pico de cruce fuera de la diagonal a $(\omega_{1I}, \omega_{2S})$.¹⁴

ROESY

Al igual que el NOESY, el ROESY es un experimento bidimensional de correlación homonuclear basado en el efecto NOE y empleado para estudiar el acoplamiento dipolar producido entre núcleos. Tiene las mismas aplicaciones que la secuencia NOESY, aunque habitualmente se utiliza para moléculas de gran tamaño, con pesos moleculares comprendidos entre 1000 y 2000 daltons.

En el experimento ROESY, el signo de las señales de correlación puede ser igual o distinto al de las señales de la diagonal principal. La siguiente tabla relaciona el signo de los picos de cruce con su origen, en función del signo de las señales de la diagonal:

Tabla 3.4. Origen de los picos de cruce en un experimento ROESY.

Signo diagonal	Origen pico de cruce	Signo pico de cruce
Positiva	ROE Directo	Negativo
	ROE Negativo	Positivo (débil)
	Intercambio químico	Positivo
	Tipo COSY	Fase mezclada/Antifase
	TOCSY	Positivo
	Falso ROE (TOCSY:ROE)	Negativo

La Figura 3.5 muestra el esquema correspondiente a la secuencia ROESY:

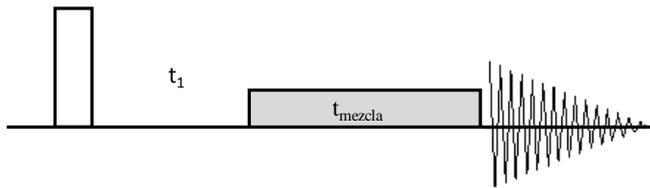


Figura 3.5. Secuencia ROESY básica.

El experimento ROESY se inicia con un pulso de 90° , seguido de un periodo de marcaje de frecuencias donde la magnetización libremente evoluciona en el plano xy . Tras este periodo, se aplica un campo de confinamiento (*spin-lock*) que normalmente consiste en un pulso de onda continua de baja potencia (2.5-5 kHz). Las componentes paralelas al campo quedan confinadas y mantienen una fase constante, lo que permite la observación de los fenómenos de relajación cruzada transversal. Las componentes perpendiculares son destruidas por la inhomogeneidad del campo externo.¹⁴

HOESY

Al igual que el NOESY y el ROESY, el HOESY es un experimento bidimensional basado en el efecto NOE y empleado para estudiar el acoplamiento dipolar producido entre núcleos. Se diferencia de los otros dos experimentos por ser de correlación heteronuclear, por lo que se empleará en este estudio para investigar las interacciones dipolares producidas entre los átomos de flúor de los aniones y los protones del agua o del catión del líquido iónico. En la siguiente figura se muestra el esquema de la secuencia del HOESY:

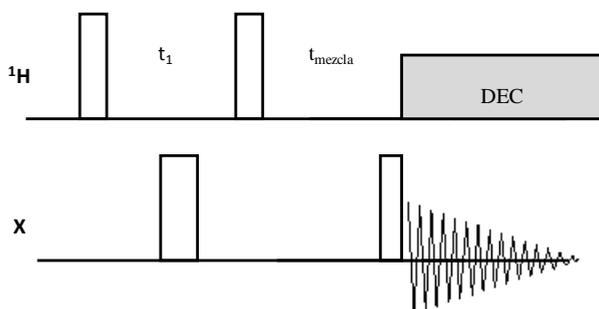


Figura 3.6. Secuencia HOESY básica.

El primer pulso de 90° sobre ^1H crea magnetización transversal, que evoluciona según su desplazamiento químico durante el periodo de marcatejo de frecuencias. A media evolución, se elimina el acoplamiento con el núcleo X mediante la aplicación de un pulso de 180° sobre X. El segundo pulso de 90° sobre ^1H devuelve la magnetización al eje z donde, si es posible, se darán fenómenos de relajación dipolar cruzada con otros núcleos. El tiempo de mezcla concluye con un tercer pulso de 90° sobre X, que convierte la magnetización longitudinal en transversal que es observable, tras la transformada de Fourier.¹⁴

DOSY

La denominación DOSY (del acrónimo inglés, *diffusion ordered spectroscopy*) se refiere a la representación de los datos obtenidos en las medidas de difusión. En una dimensión se representa el desplazamiento químico y en la otra dimensión los coeficientes de difusión. Este tipo de representación permite la identificación de las señales pertenecientes a uno de los componentes de la mezcla (o al menos de los componentes que presenten la misma difusividad).¹⁵

La secuencia de pulso utilizada en este anexo para la realización de las medidas de difusión se muestra en la figura 3.7. La atenuación de la señal a través de esta secuencia viene dada por la expresión 3.6.

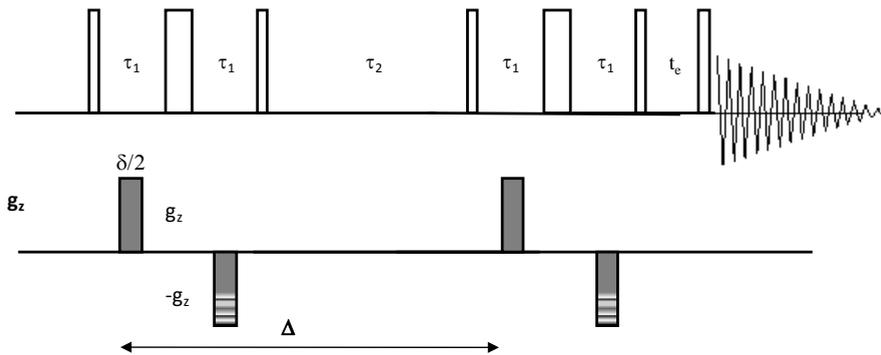


Figura 3.7. Secuencia DOSY básica con gradientes bipolares (BPPLD).

Esta secuencia se ha empleado para la determinación de los coeficientes de difusión del anión y el catión de los lípidos iónicos seleccionados para el estudio, así como de las moléculas de agua que contienen.

D. Parámetros de adquisición de los espectros

Los experimentos realizados por espectroscopia de RMN se realizaron en un equipo Bruker AV400 equipado con una unidad capaz de generar gradientes de campo magnético en el eje z de 53.0 G/cm. Se utilizó una sonda Bruker TXI para registrar los espectros de ^1H , $^1\text{H},^1\text{H}$ -ROESY y ^1H -DOSY y una Bruker QNP para los espectros de ^{19}F , $^1\text{H},^{19}\text{F}$ -HOESY y ^{19}F -DOSY. Antes de la realización de los experimentos, la temperatura se equilibró y mantuvo constante a 298 K, utilizando la unidad de temperatura variable del espectrómetro. Asimismo, como requisito indispensable para las medidas DOSY, las condiciones experimentales se mantuvieron constantes: volumen total de muestra, temperatura, flujo de aire y no rotación de la muestra.

ROESY

Las medidas $^1\text{H},^1\text{H}$ -ROESY se realizaron utilizando diferentes tiempos de mezcla (100, 200, 300, 400, 600, 800 y 1000 ms), con el objetivo de determinar, de acuerdo a la metodología introducida en el apartado anterior, las distancias internucleares. Los espectros se adquirieron con un $d1 = 1$ s y un total de 2048 puntos en F2 y 256 puntos en F1, sobre una anchura espectral de 5600 Hz.

HOESY

Al igual que los experimentos $^1\text{H},^1\text{H}$ -ROESY, las medidas $^1\text{H},^{19}\text{F}$ -HOESY se realizaron utilizando diferentes tiempos de mezcla (100, 200, 400, 600, 800, 1000 y 1500 ms). Los espectros se adquirieron con un $d1 = 1$ s y un total de 2048 puntos en F2 y 1024 puntos en F1, sobre una anchura espectral de 1880 Hz.

DOSY

En cada experimento, se adquirieron 64 espectros con 64k puntos, incrementando el gradiente de pulso (g), mediante una rampa lineal, desde el 5 al 95% de la máxima fuerza del gradiente. Los valores correspondientes al tiempo de difusión (Δ) y al tiempo del gradiente de campo magnético (δ) se optimizaron para cada experimento.

Los espectros se procesaron primero en la dimensión F2, mediante la transformada de Fourier tras la corrección de la línea base, mientras que la dimensión de la difusión se procesó utilizando el software Bruker Topspin 2.1. Los coeficientes de difusión se calcularon mediante el ajuste exponencial de los datos correspondientes a las columnas individuales de la matriz 2D, midiendo el decaimiento de más de una señal del espectro, a fin de comprobar la reproducibilidad.

E. Preparación de las muestras

Las muestras de 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato y de 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, puros y con cantidades conocidas de agua, se introdujeron en tubos de RMN de 5 mm equipados con tubos capilares coaxiales con DMSO- d_6 , utilizados como referencia para la señal de deuterio del *lock*. Asimismo, se introdujo una mínima cantidad de tetrametilsilano (TMS) como referencia interna del espectro de ^1H y como referencia para las medidas de difusión.¹⁶

Cabe indicar que, aunque en todo este anexo se hace referencia a los dos líquidos iónicos puros, en realidad estos contienen una cierta cantidad de agua residual, concretamente $\text{H}_2\text{O}/[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^- = 0.0212$ $\text{H}_2\text{O}/[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^- = 0.0218$.

Las mezclas de $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, completamente miscible, y agua se realizaron en viales de vidrio, adicionando agua milliQ con una microjeringa y dejando equilibrar el sistema durante 2 ó 3 días. Así, se prepararon muestras con una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.120, 0.225, 0.330, 0.547, 1.020, 3.210, 4.992$ y 9.846 . Antes de realizar las

medidas por RMN se comprobó que el sistema había alcanzado el equilibrio. Para ello, se realizaron medidas de ^1H a diferentes tiempos, comprobándose que no se producía evolución alguna en las señales del espectro.

En el caso del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$, al ser sólo parcialmente miscible, se preparó una muestra del líquido iónico saturado en agua. Para ello, se adicionó al líquido iónico una cantidad de agua muy por encima del porcentaje de saturación (0.5 ml L.I. / 0.5 ml H_2O), se homogeneizó al máximo y, tras dejar equilibrar el sistema durante 4 días, se tomó una porción de muestra de la fase correspondiente al $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$, desechando la fase acuosa. La determinación del contenido de agua del líquido iónico saturado se realizó por ^1H -RMN, obteniéndose una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.3355$, muy próxima a los valores publicados en la bibliografía.¹⁷⁻¹⁸ Al igual que para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, se comprobó que el sistema había alcanzado el equilibrio, no produciéndose modificaciones en las señales de ^1H .

3.3.12. RMN de sólidos

La RMN de sólidos es la técnica fundamental utilizada en esta tesis por lo que, a continuación se explicarán brevemente parte de los fundamentos necesarios para la comprensión de las secuencias de pulsos aplicadas en esta tesis.

A diferencia de los espectros en disolución, los espectros en estado sólido presentan señales mucho más anchas debido a las interacciones magnéticas entre los espines de los núcleos que, rígidamente enlazados, forman el sólido. Estos ensanchamientos son de tal magnitud que, en general, no es posible la resolución de señales correspondientes a átomos en diferentes entornos, llegando incluso al extremo en que la señal de resonancia, aunque presente, sea indistinguible del fondo. Estas interacciones, aunque presentes, no se manifiestan en los espectros de RMN en disolución porque quedan promediadas por la alta movilidad térmica de las moléculas. Las interacciones que producen los ensanchamientos de línea en RMN de sólidos son: el acoplamiento dipolar, la anisotropía del desplazamiento químico y las

interacciones cuadrupolares. A continuación, se describen las técnicas más generales para eliminar o disminuir las fuentes de ensanchamiento de línea, que con frecuencia son suficientes para la mayoría de aplicaciones. Se puede encontrar información más detallada sobre las interacciones y su desarrollo matemático en las referencias.^{19,20}

3.3.12.1. Desacoplamiento dipolar heteronuclear

Las fuentes de ensanchamiento dominantes en los espectros de ^{13}C (abundancia natural del 1.1 %,) de moléculas orgánicas sólidas son los acoplamiento dipolares con los ^1H que están en sus proximidades, y que presentan una abundancia natural del 100 %. Una constante de acoplamiento dipolar típica para un par ^1H - ^{13}C enlazado a una distancia de aproximadamente 1 Å es de unos 30 kHz.

El desacoplamiento de espín con onda continua se utiliza muy frecuentemente para eliminar acoplamiento heteronucleares en espectroscopia de RMN de sólidos, especialmente en los espectros de ^{13}C . El procedimiento consiste en irradiar continuamente a la frecuencia del protón durante la adquisición de la FID del ^{13}C . Aplicando continuamente pulsos de radiofrecuencia se produce la rotación del espín nuclear del protón entre sus estados “espín up” y “espín down”, la orientación promedio de los momentos magnéticos del protón tienden a cero, y el acoplamiento dipolar se promedia a cero (lo mismo ocurre para el acoplamiento J).

3.3.12.2. Giro al ángulo mágico (MAS)

El giro al ángulo mágico, o MAS (del inglés, *Magic Angle Spinning*), se utiliza rutinariamente en la mayoría de los experimentos de RMN de estado sólido. El objetivo fundamental es eliminar la anisotropía del desplazamiento químico, y ayudar en la anulación de las interacciones dipolares heteronucleares. Además, también se utiliza para estrechar las líneas de núcleos cuadrupolares y disminuir los efectos del acoplamiento dipolar homonuclear.

En el caso de las interacciones dipolares, cuando el vector internuclear forma el ángulo mágico $\theta = 54.74^\circ$ con el campo estático B_0 , el término $(3\cos^2 \theta - 1)$ de su Hamiltoniano se hace cero y las interacciones dipolares heteronucleares se anulan. Asimismo, también se anula la anisotropía del desplazamiento químico cuando el eje principal z del tensor desplazamiento químico de la molécula forma el ángulo mágico con el campo estático B_0 .

3.3.12.3. Polarización cruzada (PC).

La detección directa de núcleos diluidos como el ^{13}C , el ^{29}Si o el ^{15}N conduce normalmente a una baja polarización de espín por su escasa abundancia isotópica y su baja γ , y por lo tanto, a una relación señal/ruido baja. Además, los tiempos de relajación son largos debido a la ausencia de interacciones dipolares homonucleares asociados a núcleos poco abundantes. Para aumentar la intensidad de la señal de núcleos escasos como el ^{13}C y el ^{15}N , muchos experimentos de RMN de estado sólido incluyen la transferencia de polarización de núcleos abundantes (normalmente ^1H) utilizando una técnica que se denomina polarización cruzada (CP), normalmente combinada con el MAS (CP/MAS).

Para que la transferencia de polarización sea efectiva se ha de cumplir la condición de Hartmann-Hahn,²¹ que establece, si ^1H y ^{13}C son los núcleos implicados:

$$\gamma_H B_H = \gamma_C B_C \quad (3.8)$$

Esta igualdad significa que la relación entre las constantes giromagnéticas de ^1H y ^{13}C debe ser igual a la inversa de la relación entre las amplitudes de la radiofrecuencia empleada para el ^{13}C y el ^1H . La transferencia de polarización producirá un aumento de la intensidad de las señales de ^{13}C para las que la polarización haya sido efectiva.

En la mayoría de los experimentos de RMN los tiempos de medida están determinados por el tiempo de relajación T_1 del núcleo que se detecta. En las

condiciones de polarización cruzada, el tiempo entre dos adquisiciones consecutivas depende del tiempo de relajación del núcleo que transfiere la magnetización (^1H), normalmente más corto que el del ^{13}C , lo que permite aumentar el número de acumulaciones en un mismo tiempo de medida, incrementando la relación señal/ruido. Como contrapartida, en este experimento ya no existe una relación directa entre la intensidad de la señal y la abundancia de las correspondientes en la muestra debido a los diferentes parámetros involucrados en el experimento. Las intensidades de las señales no son directamente proporcionales a la población de especies en la muestra.

Como la polarización cruzada está basada en interacciones dipolares heteronucleares, es sensible a las distancias internucleares y la movilidad de las moléculas o grupos funcionales involucrados. Esto quiere decir que el experimento de polarización cruzada se puede utilizar también para establecer conectividades entre núcleos acoplados, y monitorizar la dinámica molecular en sólidos.

3.3.12.4. Secuencias de pulsos

A. Pulso simple

En la Figura 3.8. se presenta el esquema de la secuencia de pulso simple. Consiste en la aplicación de un solo pulso de radiofrecuencias de duración τ que produce la excitación, seguido de un tiempo de adquisición t_{aq} durante el que se registra la FID y, finalmente, un tiempo denominado d_1 , previo a la siguiente acumulación, necesario para que el sistema alcance nuevamente el equilibrio térmico.

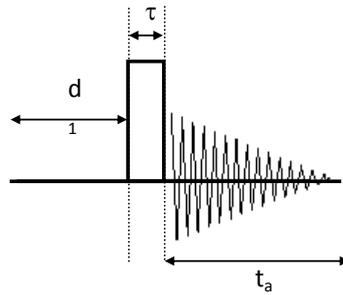


Figura 3.8. Esquema de una secuencia de pulso simple.

B. Polarización cruzada.

El esquema de la secuencia de pulsos de polarización cruzada se muestra en la Figura 3.9., y se puede describir en los siguientes pasos:

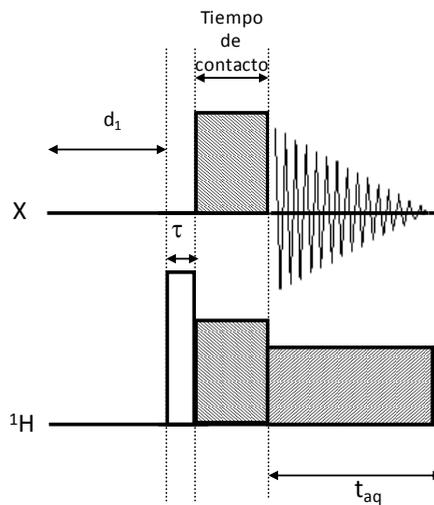


Figura 3.9. Esquema de la secuencia de pulso de polarización cruzada.

1. Inicialmente, la magnetización del protón es paralela a la dirección de B_0 (eje z).
2. Se aplica un pulso de 90° a lo largo del eje y , que envía la magnetización del ^1H al eje x .
3. A continuación, la misma radiofrecuencia se aplica desde el eje x para mantener la magnetización en ese eje en el proceso conocido como "fijación de espines" (del inglés *spin lock*). Simultáneamente, se aplica un pulso del núcleo X , en este caso ^{13}C o ^{15}N (de manera que se satisfaga la condición de Hartmann-Hahn¹⁵) desde el eje y . Durante un tiempo denominado tiempo de contacto, se irradian simultáneamente los dos núcleos, de esta forma, los espines de ^1H y de ^{13}C ó ^{15}N se encontrarán a una misma frecuencia de precesión en el plano xy , produciéndose una transferencia de polarización durante el tiempo de contacto. Cuando el pulso de ^{13}C o ^{15}N cesa, se procede a la adquisición de la señal manteniéndose la irradiación sobre el protón para reducir las interacciones dipolares heteronucleares $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ o $^{15}\text{N}-^1\text{H}$ (desacoplamiento).
4. Se deja que la magnetización vuelva a su estado inicial, antes de proceder con la siguiente acumulación, esperando durante un tiempo d_1 antes de proceder a la ejecución de la secuencia de pulsos.

C. Correlación heteronuclear (HETCOR)

En un experimento de polarización cruzada en una dimensión, por ejemplo de ^1H a ^{13}C de un compuesto orgánico, obtenemos un espectro de carbono a través de la magnetización generada por los ^1H , no pudiendo distinguir, de los distintos protones que tiene la molécula, cuáles en concreto han generado una determinada señal de ^{13}C . Esto es posible realizando un espectro de correlación en dos dimensiones, denominada correlación heteronuclear (HETCOR).

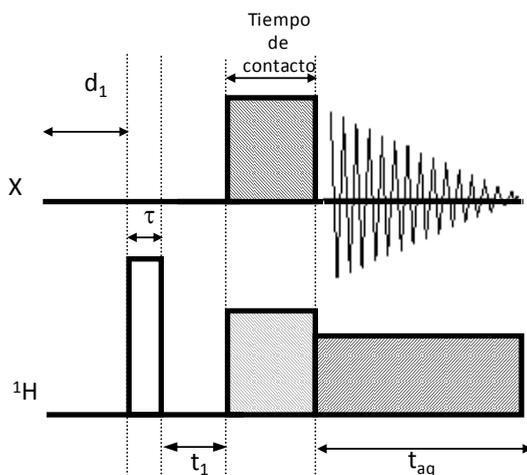


Figura 3.10. Esquema de la secuencia de pulso HETCOR.

3.3.12.5. Parámetros de adquisición de los espectros

Las medidas de RMN de sólidos de esta tesis se han realizado en un espectrómetro Bruker AV400. Las propiedades de los núcleos estudiados se recogen en la tabla 3.5. Se utilizó una sonda Bruker BL-7 mm para registrar los espectros de ^{29}Si y ^{13}C , adquiridos con desacoplamiento de protón, así como los experimentos de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C y ^1H a ^{15}N , y una Bruker BL-4 mm para ^{27}Al y ^{11}B . Asimismo, en el estudio por RMN de sólidos *in situ* de la reacción de acilación se utilizó, en los casos indicados en esta memoria, una sonda Bruker BL-4mm para los experimentos de ^1H , ^{13}C y polarización cruzada de ^1H a ^{13}C . En todos los casos se utilizan rotores de zircona.

Tabla 3.5. Parámetros de RMN de los núcleos tratados en esta memoria.

Núcleo	I	ν (MHz) ^a	Abundancia natural %	Sensibilidad molar rel ¹ H	Sensibilidad natural rel. ¹³ C
¹ H	1/2	400.0	100	1	5.87*10 ³
¹³ C	1/2	100.6	1.1	1.59*10 ⁻²	1
¹⁵ N	1/2	40.5	0.4	1.04*10 ⁻³	2.23*10 ⁻²
²⁹ Si	1/2	79.5	4.7	7.86*10 ⁻³	2.16
²⁷ Al	5/2	103.8	100	0.21	1.22*10 ³
¹¹ B	3/2	128.4	80.1	1.65*10 ⁻¹	7.7*10 ²

^a B₀ = 9.4 T.

A continuación, se muestran unas tablas que recogen las condiciones de adquisición de los espectros.

Tabla 3.6. Condiciones de adquisición de espectros de pulso simple y con desacoplamiento de protón:

Núcleo	Tiempo pulso (μs)	Ángulo pulso (rad)	Pot. desacopl. (kHz)	Tiempo entre pulsos (s)	Ref. δ	Vel. giro (kHz)
²⁹ Si ^a	5	π/3	60	60	TMS	5
¹³ C ^a	5.5	π/2	60	3	Adamantano	5
¹³ C ^b	5	π/2	75	3	Glicina	10
²⁷ Al ^b	7	π/12	-	1	Caolín	5
¹ H ^b	5	π/2	-	3, 15	D ₂ O	10
¹¹ B ^b	6	π/8	-	3	NaBH ₄	10

^a BL.7mm.^b BL.4mm.

Tabla 3.7. Condiciones de adquisición de espectros de polarización cruzada

Exp.	Pulso ^1H $\pi/2$ (μs)	Tiempo contacto (ms) ^a	Pot. desacopl. (kHz)	Patrón	Vel. giro (KHz)
^1H a ^{15}N ^b	5	5	60	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ^d	5
^1H a ^{13}C ^b	4	3	60	Adamantano	5
^1H a ^{13}C ^c	4	5	60	Adamantano	10

^a Se estimaron sobre las propias muestras.

^b BL.7mm.

^c BL.4mm.

^d Referido a CH_3NO_2 , 0 ppm.

Las condiciones de Hartman-Hahn²¹ en los experimentos de polarización cruzada se optimizaron utilizando las sustancias patrón, indicadas en la tabla anterior. En estos experimentos, el tiempo entre ciclos de la secuencia de pulso está determinado por el tiempo de relajación del ^1H de las muestras. La potencia de desacoplamiento se estimó midiendo el pulso de 90° de ^1H con la potencia de desacoplamiento a emplear. Se hizo un estudio previo de las condiciones adecuadas de polarización cruzada con el fin de obtener una mayor transferencia de polarización del ^1H (núcleo más abundante) al ^{13}C o ^{15}N (núcleo menos abundante), para ello se analizaron las siguientes variables: d_1 (tiempo entre dos adquisiciones consecutivas) y t_c (tiempo de contacto).

Las condiciones experimentales para la adquisición de espectros de correlación heteronuclear (HETCOR) de ^1H a ^{11}B fueron: tiempo entre espectros $40 \mu\text{s}$, numero de espectros 128.

En la siguiente tabla se muestran los desplazamientos químicos de las sustancias utilizadas como referencia en esta tesis.

Tabla 3.8. Desplazamientos químicos de las referencias

Sustancia-referencia	Núcleo	δ (ppm)
TMS	^{29}Si	0
Adamantano	^{13}C	38.3 ^a
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	^{15}N	-355.6 ^b
Caolin	^{27}Al	90.9 ^c
D_2O	^1H	3.14
NaBH_4	^{11}B	-42.14

^a corresponde al pico más intenso del espectro.

^b centro del doblete referenciado a CH_3NO_2 , 0 ppm

^c pico a campo más bajo de la señal desdoblada que se obtiene.

3.4. Caracterización catalizadores sólidos

A continuación, se presentan brevemente los resultados de caracterización de los catalizadores sólidos utilizados en esta tesis.

3.4.1. Difracción de Rayos X

La Figura 3.11 muestra los difractogramas de Rayos X de las zeolitas del tipo BEA y MFI, y del material mesoporoso MCM-41 calcinados utilizados en esta tesis.

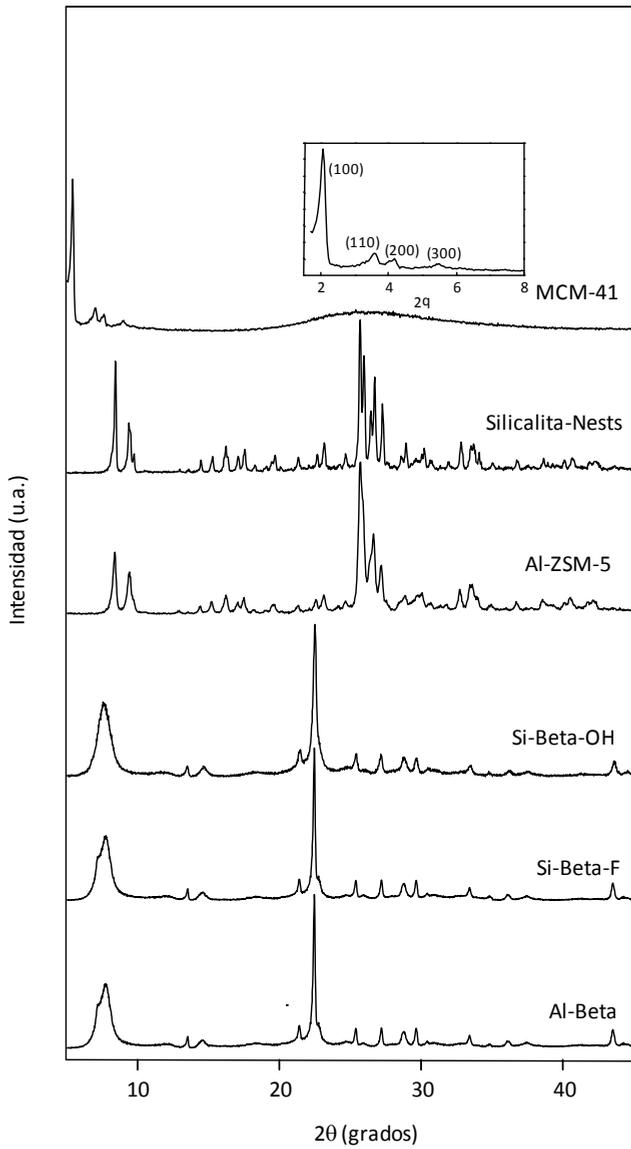


Figura 3.11. Difractogramas de Rayos X de los sólidos utilizados como catalizadores en esta tesis.

Los difractogramas de la Silicalita tratada con una disolución básica de NH_3 y NH_4NO_3 , denominada Silicalita-Nests, y la zeolita Al-ZSM-5(15) son característicos de la zeolita tipo MFI de fase ortorrómbica.²² Los difractogramas de las zeolitas Si-Beta y Al-Beta(13), sintetizadas en medio fluoruro,²³ y Si-Beta-OH, sintetizada en medio OH,³ coinciden con el patrón de difracción característico de la zeolita Beta. La alta resolución de los picos de las muestras sintetizadas en medio fluoruro se debe a la ausencia de defectos de conectividad, lo que permite la observación de los picos de difracción más débiles.²⁴ Esta gran resolución no se aprecia en la muestra sintetizada en medio básico, Si-Beta-OH, que normalmente, contiene una elevada concentración de defectos estructurales.²⁵

Los materiales mesoporosos Si-MCM-41 y Al-MCM-41 presentan difractogramas caracterizados por cuatro o cinco picos a ángulos muy bajos que pueden ser indexados en un sistema de simetría hexagonal. Una indicación del carácter amorfo de sus paredes es que no aparecen reflexiones a mayores ángulos de difracción. En la Figura 3.11 únicamente presentamos uno de ellos ya que son prácticamente idénticos.

La tabla 3.9 presenta las características más relevantes de los catalizadores utilizados en nuestro estudio, la relación Si/Al ha sido determinada por análisis químico y la cristalinidad ha sido medida por difracción de Rayos X.

Tabla 3.9. Características de los catalizadores utilizados en esta tesis.

Catalizador	Si/Al	A _{BET} (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Tamaño de cristal ^a (μm)	Cristalinidad ^b (%)
Al-MCM-41	13	874	0.60	<0.1	-
Si-MCM-41	∞	976	0.67	0.2-03	-
Al-Beta(13)	14	510	0.22	0.5	93
Al-Beta-vapor(13)	13	460	0.20	-	-
Al-Beta-HCl(22)	22	526	0.23	-	-
B-Beta	7 ^c	531	0.26	0.1-0.2	63
Si-Beta-F	>10000	460	0.22	1	100
Si-Beta-OH	> 4000	530	0.19	0.2	64
Al-ZSM-5(15)	15	380	0.11	0.1	-
Al-ZSM-5(25)	25	439	0.18	-	-
Silicalita-Nests	∞	304	0.13	1	91

^a Proviene de las imágenes de SEM.

^b Muestras calcinadas.

^c Si/B

3.4.2. IR zona de tensión OH

La Figura 3.12 muestra los espectros IR de las zeolitas Beta y MFI y el material mesoporoso MCM-41 deshidratados a 673 K.

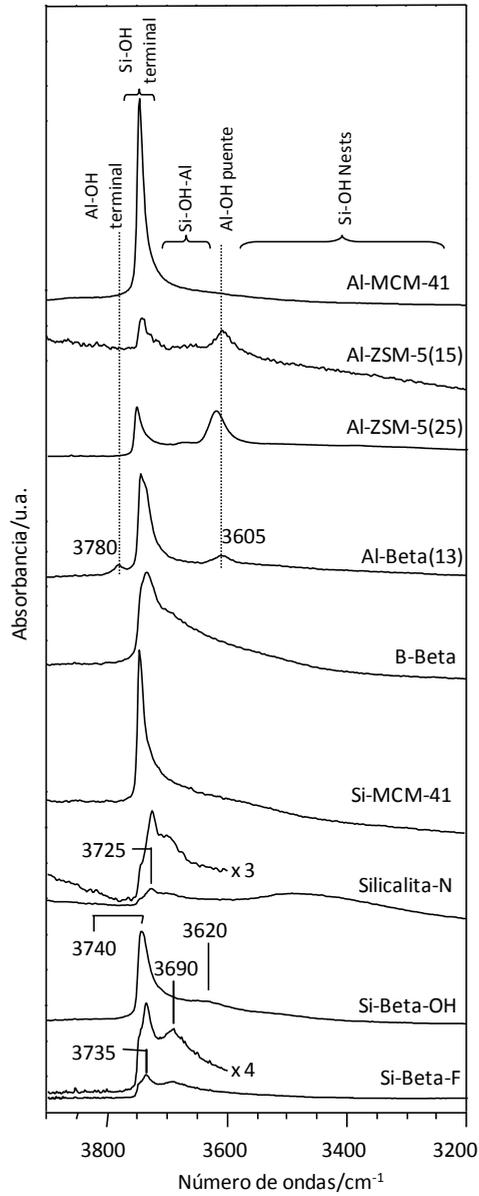


Figura 3.12. Espectros IR de los sólidos utilizados como catalizadores en el presente estudio, tras su deshidratación a 673 K durante 12h.

El espectro de la zeolita Si-Beta-F sintetizada en presencia de iones fluoruro presenta un pico a 3735 cm^{-1} con un hombro a 3745 cm^{-1} , atribuidos a grupos de silanoles aislados localizados en el interior de los canales y en la superficie externa de los cristales, respectivamente, y otra banda a 3690 cm^{-1} asignada a grupos silanoles vecinales o enlazados por puentes de hidrógeno.²⁶⁻³⁰ Asimismo, el espectro de la zeolita Si-Beta-OH consiste en un pico con un máximo a 3740 cm^{-1} de grupos silanoles externos, pero que también puede incluir alguna contribución de silanoles internos. Se observa, además, una señal ancha a aproximadamente 3620 cm^{-1} asignada a SiOH enlazados por puentes de hidrógeno.²⁶⁻³⁰ La zeolita Silicalita-Nests contiene grupos silanoles "nests" (banda muy ancha a 3500 cm^{-1}), grupos de silanoles aislados en la superficie externa (3740 cm^{-1}) y en los poros de la zeolita (3725 cm^{-1}), y grupos de silanoles vecinales (3690 cm^{-1}), mientras que el espectro del material mesoporoso Si-MCM-41 está principalmente compuesto por un pico de silanoles aislados (3740 cm^{-1}) y una banda de grupos silanoles enlazados por puentes de hidrógeno. El espectro de la zeolita B-Beta presenta un pico de silanoles aislados en la superficie externa y una banda ancha de silanoles puenteados.

En la Figura 3.12 también se presentan los espectros de las zeolitas ácidas Al-Beta(13) y Al-ZSM-5 que muestran la señal de grupos de silanoles en la superficie externa de los cristales, y una señal a 3605 cm^{-1} de grupos hidroxilos puente asociados al aluminio.^{21,24} La zeolita Al-Beta(13) presenta una banda adicional a 3780 cm^{-1} atribuida a grupos hidroxilos enlazados a especies de aluminio.²⁶⁻³⁰ En el espectro IR del material mesoporoso Al-MCM-41 mostrado en la Figura 3.12 sólo se distingue una banda de silanoles aislados a 3740 cm^{-1} .

3.4.3. Adsorción/Desorción de piridina

La siguiente tabla muestra las propiedades ácidas de las zeolitas del tipo BEA y MFI utilizadas en esta tesis, obtenidas a partir de la adsorción/desorción de piridina a incrementos de temperatura crecientes.

Tabla 3.10. Propiedades ácidas de la zeolitas tipo BEA y MFI determinadas a partir del espectro de infrarrojo de adsorción/desorción de piridina de las muestras calcinadas

	Brønsted ($\mu\text{mol py/g}$)			Lewis ($\mu\text{mol py/g}$)		
	B150	B250	B350	L150	L250	L350
Al-ZSM-5(15)	298	232	229	69	63	63
Al-ZSM-5(25)	265	203	150	13	14	20
Al-Beta(13)	381	289	133	328	266	263
Al-Beta-HCl(22)	278	208	167	90	103	117
Al-Beta-vapor(13)	140	90	21	112	103	111

3.4.4. RMN de ^{29}Si

La Figura 3.13 muestra los espectros de RMN de ^{29}Si de pulso simple de las zeolitas tipo BEA y MFI, y del mesoporoso MCM-41, utilizados como catalizadores en esta tesis.

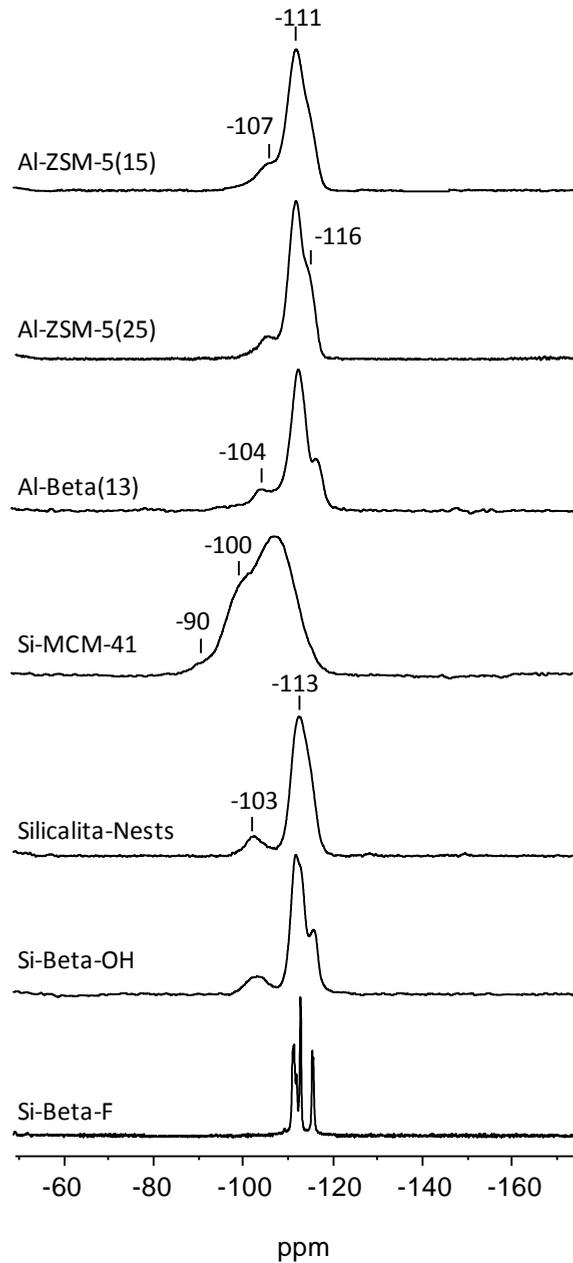


Figura 3.13. Espectros de RMN de ^{29}Si de pulso simple de las muestras utilizadas como catalizadores en esta tesis.

El espectro de la zeolita Si-Beta-F está formado por al menos 7 picos a desplazamientos químicos en la región entre -110 ppm y -120 ppm, característicos de entornos $\text{Si}(\text{OSi})_4$, obteniéndose además una resolución excepcional para las distintas posiciones cristalográficas no equivalentes.³¹ La ausencia de señales $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ a desplazamientos químicos mayores de -105 ppm indica que los defectos de conectividad deben ser relativamente bajos, lo que confiere un elevado orden local en la zeolita Beta pura sílice. En el espectro de la zeolita Si-Beta-OH aparecen tres señales a -105, -112 y -116 ppm. Las dos señales a campo alto corresponden a entornos $\text{Si}(\text{OSi})_4$, mientras que la señal a campo más bajo (-105 ppm) indica la presencia de defectos estructurales, es decir, grupos de silanoles. El espectro de pulso simple de la muestra Silicalita-Nests presenta dos señales a -103 y -113 ppm, debidas a especies $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ y $\text{Si}(\text{OSi})_4$, respectivamente. Las bandas de resonancia presentes en el espectro del mesoporoso Si-MCM-41 son anchas, lo que indica un amplio rango de ángulos de enlace del grupo Si-O-Si (T-O-T). El espectro presenta tres señales a -110, -100 y -90 ppm. La señal a campo alto corresponde a entornos $\text{Si}(\text{OSi})_4$, mientras que las señales a -100 y -90 ppm se atribuyen a especies $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ y $\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$, respectivamente.

En la Figura 3.13 también se muestran los espectros de RMN MAS de ^{29}Si de pulso simple de las zeolitas ácidas Al-Beta(13), Al-ZSM-5(15) y Al-ZSM-5(25). Al igual que en la zeolita Si-Beta-OH, en los espectros se observan tres señales, dos de mayor intensidad a -116 y -111 ppm asignadas a especies $\text{Si}(\text{OSi})_4$ y una poco intensa a -104 ppm que puede ser debida a $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ o, en este caso, al contener aluminio, a entornos del tipo $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$.³¹

3.4.5. RMN de ^{27}Al

Los espectros de RMN de ^{27}Al de los sólidos con centros ácidos Brønsted estudiados en esta tesis se presentan en la Figura 3.14. En todos los casos se observa una señal intensa a 52 ppm de aluminio en coordinación tetraédrica, y otra señal menos intensa en torno a 0 ppm correspondiente a aluminio octaédrico en posiciones extra-red. En las zeolitas Al-Beta-HCl(22) y Al-Beta-vapor(13), y material mesoporoso Al-MCM-41 esta señal aparece solapada con una banda más ancha, de aluminio en coordinación octaédrica en entornos asimétricos, indicando que existe heterogeneidad de centros. La intensidad relativa de los dos tipos de entornos de aluminio, tetraédrico y octaédrico, indica desaluminización débil de la red.

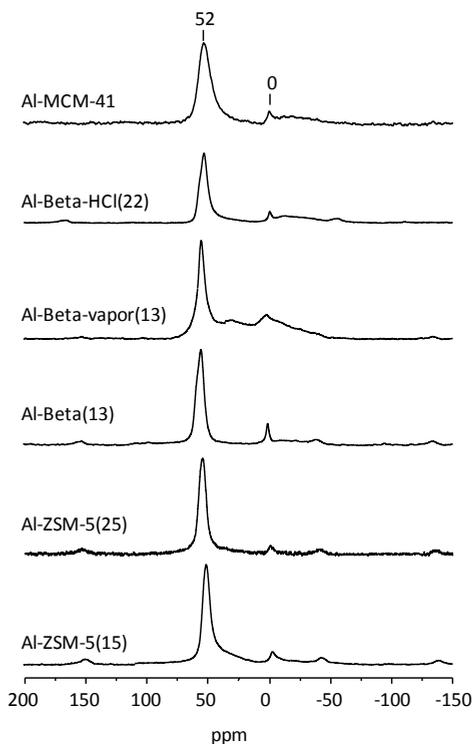


Figura 3.14. Espectros de RMN de ^{27}Al de los aluminosilicatos utilizados como catalizadores en esta tesis.

3.5. Procedimiento experimental para el estudio de la transposición de Beckmann y la reacción de acilación de aromáticos en catalizadores sólidos micro y mesoporosos

Para la realización de experimentos de RMN de sólidos *in situ*, la muestra preparada se introduce en un tubo con estrechamiento de pyrex, que se conecta a un dispositivo de vacío y se evacua a temperatura ambiente hasta alcanzar una presión cercana a 10^{-4} mbar. A continuación, se cierra la llave del dispositivo y se introduce el sistema en un dewar con N₂ líquido. Con la ayuda de un soplete oxigas, se sella la parte superior del tubo (1^{er} sellado), aislando la muestra y facilitando su manejo para el siguiente sellado. Seguidamente, se introduce la muestra en un soporte con nitrógeno líquido conectado a un motor y se coloca un contrapeso como se muestra en la Figura 3.15. Se conecta el motor que hará girar el tubo mientras se mantiene a temperatura baja (N₂ líquido) sellando en el estrechamiento para conseguir una ampolla lo más simétrica posible (2^o sellado), para facilitar su giro en el interior del rotor de RMN (ver Figura 3.15). A continuación, se sigue la reacción calentando la muestra fuera del espectrómetro a temperaturas crecientes durante 1 hora aproximadamente y, tras dejar enfriar a temperatura ambiente, la ampolla se introduce en un rotor de RMN y se registran los espectros convenidos.

Los tubos con estrechamiento utilizados en esta tesis para la elaboración de ampollas para el estudio por RMN de sólidos fueron suministrados por Wilmad, referencia: DWGSK-2356.

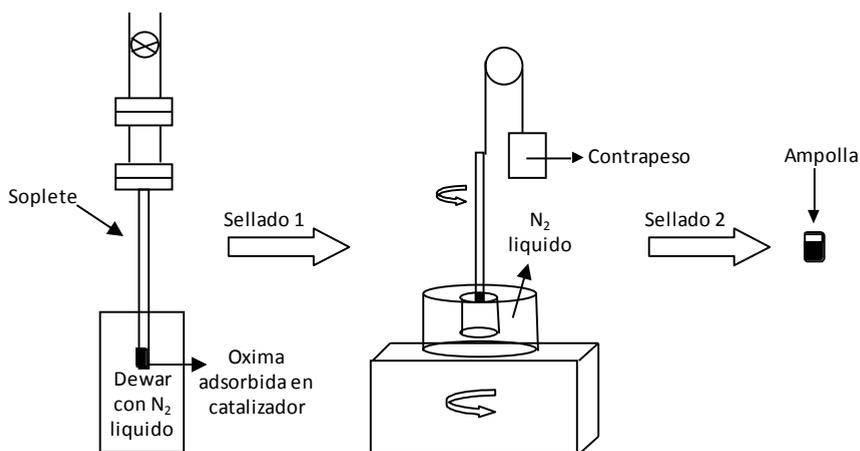


Figura 3.15. Procedimiento de sellado de una ampolla.

3.5.1. Reacción de acilación de aromáticos

La preparación de muestras en el estudio de la reacción de acilación comienza por la adsorción controlada de agente acilante y anisol en cada uno de los catalizadores, previamente evacuados a 673 K durante 12h. Dependiendo del experimento realizado, se utilizan relaciones agente acilante/anisol de 1 y agente acilante/Al entre 0.5 y 1. La deshidratación del catalizador se lleva a cabo en el mismo tubo de pyrex donde posteriormente, se realizará la adsorción de los reactivos en fase gas, utilizando para ello una línea de vacío. Así, el tubo con estrechamiento de pyrex con la zeolita deshidratada se conecta a un dispositivo de vacío en el que, a su vez, se encuentran conectadas las llaves con los reactivos. Por diferencia de presión se realiza la adición de los reactivos, controlando la cantidad adsorbida mediante un medidor de presión conectado al dispositivo. A continuación, se cierra la llave correspondiente al tubo de pyrex y se introduce el sistema en un dewar con N₂ líquido. El sellado se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento mostrado en la Figura 3.15.

Con el propósito de realizar diferentes tratamientos a las muestras tras la adsorción de los reactivos, se han realizado una serie de experimentos complementarios sin utilizar ampollas de pyrex es decir, introduciendo la muestra directamente en un rotor de RMN. Para ello, se ha empleado el mismo procedimiento al arriba descrito, pero utilizando un tubo de vidrio para la deshidratación del catalizador y la adsorción de los reactivos. El llenado del rotor de RMN se lleva a cabo en atmósfera de N₂.

3.5.2. Reacción de transposición de Beckmann en catalizadores sólidos

En el caso de la transposición de Beckmann, el primer paso de la preparación de las muestras es la adición de una determinada cantidad de las diferentes oximas en cada uno de los catalizadores, previamente evacuados a 673 K durante 12h. Cuando éstos contienen aluminio, se incorpora oxima para obtener una relación moles oxima/átomos de Al = 0.5, es decir, 0.20, 0.13 y 0.16 mmoles de acetofenona, ciclohexanona y ciclododecanona oxima en 300 mg de las zeolitas Beta, ZSM-5 y el mesoporoso MCM-41, respectivamente. En el caso de las zeolitas puramente silíceas, se añade la misma cantidad de oxima que en su análogo ácido. La adsorción se lleva a cabo en atmósfera de N₂. Debido a la baja abundancia natural del núcleo estudiado, ¹⁵N, se emplean oximas marcadas isotópicamente.

3.6. Procedimiento experimental general para el estudio de la reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos

Inicialmente, se decidió investigar la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en líquidos iónicos empleando la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de líquidos como técnica fundamental. Sin embargo, debido a problemas de solubilidad de la oxima en el líquido iónico, no se pudieron hallar las condiciones experimentales adecuadas, iniciando entonces un estudio mediante la RMN de sólidos *in situ*. Complementariamente, se realizaron estudios de la actividad

catalítica. El procedimiento experimental utilizado se detalla en los siguientes apartados.

3.6.1. RMN de líquidos

El primer paso para el estudio de la reacción mediante RMN de líquidos consiste en la optimización de la temperatura de trabajo. Se pretende encontrar una temperatura a la cual la ciclododecanona oxima esté completamente disuelta en el líquido iónico y para la que, a su vez, la velocidad de reacción sea lo suficientemente baja como para realizar las medidas por RMN. Dado que el 4-butil-1-metilpiridinio hexafluorofosfato ($[\text{C}_4\text{mpyr}]^+\text{PF}_6^-$) es sólido a temperatura ambiente, se decidió centrar el estudio en 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$), líquido a temperatura ambiente, por ser, además, el que presenta una mayor actividad catalítica.

En un matraz de dos bocas y 50 ml de capacidad se introduce el líquido iónico y la oxima en la correspondiente relación molar. A fin de homogeneizar la mezcla de reacción, se pasa inicialmente por el equipo de ultrasonidos. El matraz se acopla a un reflujo y se introduce en un baño a la temperatura convenida. Se fija la agitación en 450 rpm, mientras que el tiempo de reacción se establece en función del tipo de experimento. Durante el transcurso de la reacción se van extrayendo pequeñas alícuotas que, tras ser disueltas en una determinada cantidad de piridina deuterada son analizadas mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. De este modo, se establece el tiempo al que da comienzo y al que finaliza la reacción. Asimismo, se establece el tiempo al que se produce la disolución de la oxima.

En la siguiente tabla, se muestran parte de los resultados obtenidos a diferentes temperaturas de reacción y relaciones oxima/líquido iónico, indicándose además si se produce o no disolución de la oxima. No obstante, hay que mencionar que solamente se presentan los resultados más representativos, a fin de ilustrar el tipo de experimentos realizados.

Tabla 3.11. Optimización de la temperatura de trabajo en el estudio por RMN de líquidos de la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato

CDox/LI	T (°C)	t _i (min)	t _f (min)	t _{disolución} (min)
0,14	403	5	15	5.0
	388	12	19	15.0
	373	28	60	b
0,014	373			9.5
	363		a	b
	353			b
	343			b

^a No hay reacción.

^b No hay disolución

Como se refleja en la tabla anterior, a 403 y 388 K la reacción es tan rápida que no permite su estudio por RMN, mientras que a 373 K o temperaturas más bajas no se produce la reacción o la disolución de la oxima, dependiendo de la concentración de oxima empleada. Así pues, de acuerdo con los resultados mostrados, no se ha hallado la temperatura de trabajo adecuada para estudiar la reacción por RMN de líquidos, iniciándose su estudio por RMN de sólidos *in situ*, cuyo procedimiento experimental se detalla en el siguiente apartado.

3.6.2. RMN de sólidos *in situ*

Inicialmente, se introducen aproximadamente 30 mg de ciclododecanona oxima marcada en ¹⁵N en un tubo con estrechamiento de pyrex, a fin de sellar posteriormente una ampolla para el estudio de la reacción. A continuación, con ayuda de una jeringa, se adicionan 43 mg del líquido iónico. La mezcla resultante, con una

relación oxima/líquido iónico 1:1, se homogeneiza en un baño ultrasónico durante 20 min. Seguidamente, el tubo con estrechamiento de pyrex se conecta a un dispositivo de vacío y se evacua a temperatura ambiente hasta que alcanzar una presión cercana a 10^{-4} mbar. A continuación, se cierra la llave del dispositivo y se sella la ampolla, siguiendo el procedimiento descrito de la Figura 3.15.

3.6.3. Estudio de la actividad catalítica

En un matraz de vidrio de 10 ml se introduce una mezcla 10 wt% de ciclododecanona oxima (150-245 mg, 0.75-1.25 mmol) en el líquido iónico (1520-2410 mg, 5.15-9.75 mmol) y se calienta a 403 K durante 2h. Al final de la reacción, las especies disueltas se extraen con éter dietílico (3 x 5 ml), concentrándose a vacío la disolución orgánica resultante. El residuo obtenido se analiza por cromatografía de gases (GC), mientras que una porción de la mezcla de reacción se disuelve en piridina deuterada y se analiza por ^1H , ^{13}C , ^{19}F y ^{31}P RMN.

Los experimentos con adición de agua o ácido fluorhídrico se realizan en un autoclave de acero teflonado (15 ml), sellado y presurizado con N_2 hasta alcanzar una presión interna de 1 bar. La composición de la mezcla de reacción para los experimentos con adición de agua (2.2-2,8 wt %) es: ciclododecanona oxima (140-176 mg, 0.70-0.90 mmol), líquido iónico (1520-1760 mg, 4.80-7.05 mmol) y agua (33-40 mg, 1.80-2.60 mmol). Las mezclas con adición de HF (0.5 wt% de una disolución al 20 wt % en agua) son: ciclododecanona oxima (200-215 mg, 1.00-1.10 mmol) en líquido iónico (2050-2055 mg, 6.90-9.10 mmol, HF (11.13 mg, 0.56 mmol) y agua (45.2 mg, 2.51 mmol).

Para los experimentos con pretratamiento del líquido iónico se utiliza un procedimiento muy similar, pero calentando el líquido iónico previamente a la adición de la oxima a 403 K durante 2h.

3.7. Cálculos teóricos

En este apartado explicaremos la obtención y optimización de los modelos que representan los centros activos, ácidos Brønsted y grupos silanoles, presentes en las zeolitas Beta, conteniendo aluminio y puramente sílice, respectivamente, utilizados para llevar a cabo los cálculos teóricos que se presentan en esta tesis.

Las estructuras de la zeolita Beta pura sílice y de los modelos obtenidos al introducir un átomo de aluminio en cada una de las nueve posiciones cristalográficas de la zeolita Beta, se optimizaron con técnicas de mecánica molecular utilizando el programa GULP.³² y el campo de fuerzas derivado por Schröder y Saber.³³ Se encontró que la posición T9 es la más favorable para la sustitución de un átomo de silicio por uno de aluminio. Por ello se eligieron dos clústers o agrupaciones de átomos de las estructuras optimizadas de la zeolita Beta pura sílice y de la zeolita Beta con los átomos de aluminio en la posición T9. Cada uno de los clústers contiene el átomo T9 y dos esferas de coordinación a su alrededor, a los que denominaremos clústers 5T. Los enlaces que conectaban el clúster con el resto del sólido se saturaron con átomos de hidrógeno a una distancia de 1.49 Å de los átomos de silicio, y orientados hacia los átomos de oxígeno que ocupaban la siguiente esfera de coordinación en el cristal. El modelo para simular un defecto de tipo silanol se creó sustituyendo un grupo siloxi (-OSiH₃) en el clúster de pura sílice por un grupo hidroxilo (-OH). El clúster resultante, Si(OSiH₃)₃OH se nombró como modelo Si-Beta-OH. De manera similar, se creó un centro ácido Brønsted introduciendo un átomo de hidrógeno en el clúster que contiene aluminio, y el sistema resultante Al(OSiH₃)₃(OH)SiH₃ se nombró como modelo Al-Beta-OH. La geometría de los clústers, de las oximas, y de los complejos formados por adsorción de la oxima sobre cada uno de ellos se optimizaron usando el método basado en la Teoría del Funcional de la Densidad B3PW91³⁴ y el conjunto de funciones de base estándar 6-31G(d,p).³⁵ En estos cálculos se optimizaron las

coordenadas de todos los átomos exceptuando las de los átomos de H de los grupos SiH₃.

Las constantes de apantallamiento absoluto isotrópicas σ se calcularon con el método GIAO³⁶⁻³⁷ a nivel B3PW91/6-31G(d,p), usando las geometrías optimizadas al mismo nivel de cálculo. Para evaluar la validez del método se efectuó un estudio preliminar en el cual se calcularon los desplazamientos químicos de ¹³C de un conjunto de 30 moléculas, y los desplazamientos químicos de ¹⁵N de un conjunto de 23 moléculas, se representaron los valores calculados frente a los experimentales y se ajustaron a una recta mediante el método de mínimos cuadrados. Los desplazamientos químicos de ¹⁵N y ¹³C se calcularon como $\delta = \sigma_{\text{ref}} - \sigma$ y se corrigieron con las ecuaciones obtenidas de un estudio preliminar del comportamiento del funcional B3PW91. Los errores cuadráticos medios obtenidos fueron 3.12 ppm para $\delta(^{15}\text{N})$ y 0.7 ppm para $\delta(^{13}\text{C})$. Todos los desplazamientos químicos calculados y presentados en esta tesis se han corregido con las rectas de regresión obtenidas en este estudio preliminar. Para comparar con los datos experimentales se usaron como sistemas de referencia el nitrometano para los cálculos de $\delta(^{15}\text{N})$ y el tetrametilsilano para los cálculos de $\delta(^{13}\text{C})$; los valores absolutos de las constantes de apantallamiento calculados son $\sigma(^{15}\text{N}) = -108.381$ ppm y $\sigma(^{13}\text{C}) = 193.1493$ ppm.³⁸

En último lugar, cabe destacar que, por analogía con el clúster utilizado para representar un centro ácido Brønsted en sólidos aluminosilicatos, la primera elección para la simulación de un centro ácido en la zeolita B-Beta fue un clúster compuesto por un átomo de boro y cuatro grupos -OSi- en su primera esfera de coordinación, con un protón compensando la carga negativa. Este modelo no resultó adecuado en la predicción de los resultados experimentales (ver Capítulo 5. Reacción de transposición de Beckmann en catalizadores sólidos), por lo que se construyó un clúster de mayor tamaño compuesto por 21 tetraedros, denominado 21T, cuya descripción se realiza en el Capítulo 5 de esta tesis doctoral.

3.8. Bibliografía

1. L. Vogel, in "A Text Book of Practical Organic Chemistry", 1971, Longmann, London.
2. A. Corma, V. Fornes, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.*, 148 (1994) 569.
3. M. A. Camblor, A. Corma, H. Garcia, V. Semmer-Herlédan, S. Valencia, *J. Catal.*, 177 (1998) 267.
4. D. D. Kragten, J. M. Fedeyko, K. V. Sawant, R. Kaveri, J. D. Rimer, D. G. Vlachos, R. F. Lobo, M. Tsapatsis, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003)10006.
5. G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, W. F. Hölderich, *J. Catal.*, 186 (1999) 12.
6. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
7. W. D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 373.
8. J. W. Ward, *J. Catal.*, 18 (1970) 248.
9. G. L. Woolery, L. B. Alemany, R. M. Dessau, A. W. Chester, *Zeolites* 6 (1986) 14.
10. V. L. Zholobenko, L. M. Kustov, V. Y. Borovkov, V. B. Kazansky, *Zeolites* 8 (1988) 175.
11. G. Garralon, A. Corma, V. Fornés, *Zeolites* 9 (1989) 84.
12. E. Loeffeler, U. Lohse, C. Penker, G. Oehlman, L. M. Kustov, V. L. Zholobenko, V. B. Azansky, *Zeolites* 10 (1996) 226.
13. P. A. Jacobs, in "Carboniogenic Activity of Zeolites, 1977, Amsterdam, Vol. 33
14. Curso avanzado de Resonancia Magnética Nuclear, Escuela de verano. Jaca, 2009.
15. T. Brand, E. J. Cabrita, S. Berger, *Modern Magnetic Resonance* (2008) 135.
16. E. J. Cabrita, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* 39 (2001)142.
17. J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, V. Majer, *Green Chem.*, 8 (2006) 172.
18. J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 5513.
19. J. Klinowski, *Progr. NMR Spectrosc.* 16 (1984) 237.
20. M. J. Duer in "Solid-state NMR spectroscopy. Principles and Applications", Ed. Blackwell Science, 2003
21. S. B. Hartmann, E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 128(1962) 2042.

22. C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolites Framework Types. Int. Zeolite Assoc* , 2001.
23. J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud Surf Sci Catal.*, 28 (1986) 121.
24. J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond. A.*, 420 (1988) 375.
25. H. Koller, R. F. Lobo, S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 12588.
26. W. F. Hölderich, J. Röseler, G. P. Heitmann, A. T. Liebens, *Catal Today*, 37 (1997) 353.
27. G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A.*, 185 (1999) 99.
28. A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Petrini, G. Leofanti, M. J. Padovan, *J. Phys. Chem. A.*, 96 (1992) 4991.
29. S. Bordiga, P. Ugliengo, A. Damin, C. Lamberti, G. Spoto, A. Zecchina, G. Spanol, R. Buzzoni, L. Dalloro, F. Rivetti, *Top. Catal.*, 15 (2001) 43.
30. I. Kiricsi, C. Flego, W. O. Parker Jr., R. Millini, C. Perego, G. Bellusi, *J. Phys. Chem. A.*, 98 (1994) 4627.
31. G. Engelhardt, D. Michel, in *“High Resolution Solid State NMR of Silicalites and zeolites”*, 1987, John Wiley, Chichester.
32. J. D. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 93 (1997)93, 629-637.
33. K. P. Schröder, J. J. Sauer, *J. Phys. Chem. A.*, 100 (1996) 11043.
34. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 5648.
35. P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 28 (1973) 213.
36. R. Ditchfield, *Mol. Phys.*, 27 (1974) 789.
37. K. Wolinski, J. F. Hinton, P. J. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8251.
38. M. J. T. Frisch, G. W. Schlegel, H. B. Scuseria, G. E. Robb, M. A. Cheeseman, J. R. Zakrzewski, V. G. Montgomery, J. A. Stratmann, R. E. Burant, J. C. Dapprich, S. Millam, J. M. Daniels, A. D. Kudin, K. N. Strain, M. C. Farkas, O. J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C.

Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. Replogle, S., Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. Gaussian 98, Revision A.7. 1998.

**4. Acilación de sustratos
aromáticos en fase
heterogénea**

4. 1. Introducción

En este capítulo, se han combinado la RMN de sólidos *in situ* con cálculos teóricos para estudiar el mecanismo de la reacción de acilación de anisol en zeolitas, investigando los intermedios formados en las etapas iniciales de la reacción por la interacción de los reactivos (sustrato y agente acilante) con los centros ácidos Brønsted activos en la reacción.

El estudio se ha llevado a cabo utilizando diferentes agentes acilantes (cloruro de acetilo, ácido acético y anhídrido acético), y empleando como catalizador una zeolita ácida comercial del tipo BEA (Al-Beta(13)). Esta zeolita, con canales tridimensionales compuestos por anillos de 12 miembros y un diámetro de poro de 6.7 Å, se ha escogido por ser, junto con la zeolita Y, la que mejores resultados catalíticos proporciona.¹⁻⁴ Asimismo, para su comparación, se ha empleado una zeolita ácida del tipo MFI comercial (Al-ZSM-5(15)), compuesta por canales tridimensionales con anillos de 10 miembros y un diámetro de poro de 5.5 Å. Utilizando estas zeolitas, se ha investigado la reactividad de las especies intermedias, la adsorción de anisol y del producto de la reacción, *p*-metoxiacetofenona, en los centros de las zeolitas, y la influencia de la topología del catalizador en la actividad catalítica y selectividad hacia la *p*-MAP.

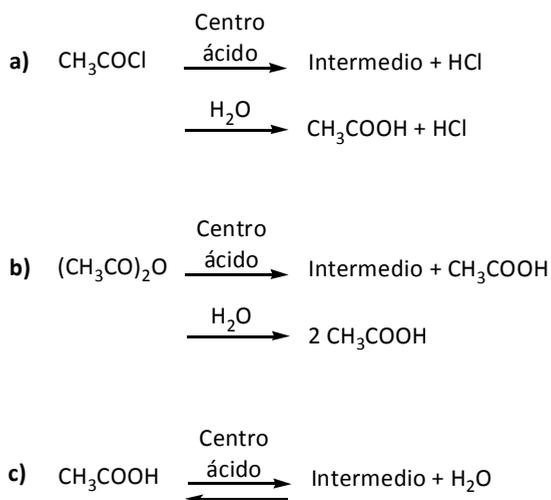
Complementariamente, se ha estudiado el papel jugado por los centros ácidos Brønsted y Lewis en la reacción, ampliando el estudio a otros catalizadores: una zeolita del tipo MFI de mayor relación Si/Al (Al-ZSM-5(25)), y dos zeolitas Beta con diferente proporción de centros Brønsted y Lewis: Al-Beta-vapor(13), preparada por tratamiento de la Al-Beta(13) con vapor de agua; y Al-Beta-HCl(22), obtenida por lavado con ácido clorhídrico de la muestra Al-Beta(13).

4.2. Estudio de la interacción del agente acilante con los centros ácidos Brønsted de la zeolita

Con el objetivo de investigar la naturaleza de los intermedios formados en las primeras etapas de la reacción de acilación, se ha estudiado mediante RMN de sólidos *in situ*, la interacción de diferentes agentes acilantes (cloruro de acetilo, anhídrido acético y ácido acético) con los centros Brønsted presentes en aluminosilicatos microporosos. Como catalizadores se han utilizado dos zeolitas ácidas comerciales: Al-Beta(13) y Al-ZSM-5(15).

4.2.1. Cálculos teóricos

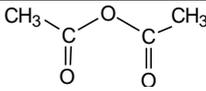
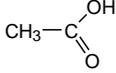
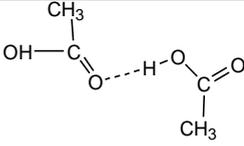
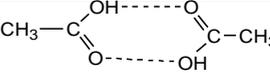
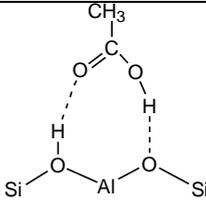
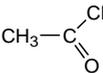
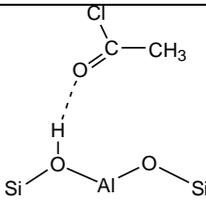
Para apoyar la interpretación de los espectros obtenidos experimentalmente, se han calculado los desplazamientos químicos de los agentes acilantes libres y de los posibles complejos formados con los centros Brønsted del catalizador. Así pues, se han optimizado los modelos de los agentes acilantes interaccionando por puentes de hidrógeno con un centro Brønsted, la formación de un catión acilio o un grupo acetilo, así como un acetilo interaccionando con las posibles moléculas presentes en el interior de los canales de la zeolita: ácido clorhídrico, ácido acético y agua. Estas moléculas se forman por la reacción del agente acilante con el centro ácido, como se muestra en el Esquema 4.1, que implica necesariamente la eliminación de moléculas de ácido clorhídrico, ácido acético o agua, según el agente utilizado. Asimismo, el Esquema 4.1 incluye las reacciones de hidrólisis de los agentes acilantes que podrían tener lugar por la presencia de agua residual, provocando la formación de ácido acético y clorhídrico cuando se parte del cloruro de acetilo. Por otra parte, se han realizado cálculos del desplazamiento para el acetilo interaccionando con cationes Na^+ , ya que dentro del grupo de materiales estudiados se encuentra una zeolita sódica de tipo FAU.

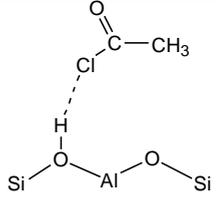
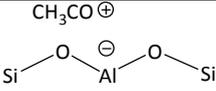
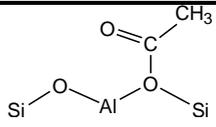
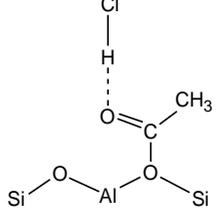
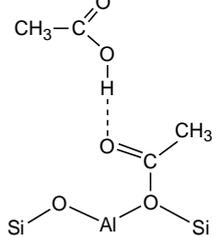
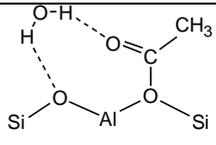
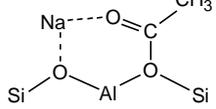


Esquema 4.1. Reacciones con un centro ácido y de hidrólisis del cloruro de acetilo (a), anhídrido acético (b) y ácido acético (c).

Los resultados obtenidos por cálculos teóricos utilizando métodos DFT se recogen en la Tabla 4.1, que se muestra a continuación, en la que, además, se incluyen los desplazamientos químicos experimentales obtenidos en los espectros de RMN de ^{13}C por interacción de los agentes acilantes con la zeolita Al-Beta(13). Estos espectros se explicarán con detalle en los siguientes apartados.

Tabla 4.1. Desplazamientos químicos de ^{13}C , calculados y experimentales, de los agentes acilantes libres e interaccionando por puentes de hidrógeno con un centro Brønsted, así como del catión acilio, del grupo acetilo y del grupo acetilo interaccionando con diferentes moléculas.

Especie	Teórico		Experimental		
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_3}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_3}$ (ppm)	
Anhídrido acético (g)		170.0	20.3	168	
Ácido acético (g)		166.1	20.8	-	
		167.8 179.3	21.4 17.2	176	18
		181.5	20.5	176	18
zeo-acético		183.3	20.3	180	18
Cloruro de acetilo (g)		179.9	32.3	182	32
zeo-cloruro		196.3	33.1	-	-

Especie	Teórico		Experimental	
	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_3}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_3}$ (ppm)
zeo-cloruro 	179.5	32.9	-	-
Catión acilio 	156	7	-	-
zeo-acetil 	169.7	23.9	-	-
zeo-acetil- HCl 	177.4	24.4	-	-
zeo-acetil- acetico 	178.6	24.5	-	-
zeo-acetil- H ₂ O 	174.8	24.3	-	-
zeo-acetil- Na ⁺ 	183.3	24.2	-	-

De acuerdo con los resultados mostrados, la interacción de los agentes acilantes por puentes de hidrógeno con los centros Brønsted produce el desplazamiento del grupo carbonilo a campo bajo respecto a las moléculas libres (ver Tabla 4.1; complejos zeo-acético y zeo-cloruro), mientras que el desplazamiento de los grupos metilo sólo cambia ligeramente. No obstante, cabe destacar que, el desplazamiento químico del grupo metilo del cloruro de acetilo, tanto libre como interaccionando con el centro ácido, aparece a campo más bajo (32 ppm) que el de las especies sin átomos de cloro, como ácido acético, anhídrido, zeo-acético, zeo-acetil, etc., en las que aparece entre 20 y 24 ppm. La comparación con los desplazamientos químicos experimentales para los agentes acilantes libres y el complejo zeo-acético muestra una buena correlación, apoyando la validez de los cálculos teóricos.

Por otra parte, cuando se considera la formación de un catión acilio, los desplazamientos químicos del grupo carbonilo y del metilo se modifican considerablemente, desplazándose a campo alto ($\delta_{\text{CO}} = 156$ ppm; $\delta_{\text{CH}_3} = 7$ ppm), mientras que las señales del carbonilo y del metilo del grupo acetilo presentan desplazamientos químicos de $\delta_{\text{CO}} = 169.7$ y $\delta_{\text{CH}_3} = 23.9$ ppm, muy próximos a los de los agentes acilantes libres. No obstante, cabe destacar que la señal del metilo aparece ligeramente desplazada a campo bajo respecto al del anhídrido y el acético (aprox. 20 ppm), y a campo alto respecto al del cloruro de acetilo (33 ppm). La interacción mediante puentes de hidrógeno del grupo acetilo con moléculas extras de ácido acético (zeo-acetil-acético), clorhídrico (zeo-acetil-clorhídrico) o agua (zeo-acetil- H_2O), produce un desplazamiento a campo bajo en la señal del grupo carbonilo de hasta 10 ppm, dependiendo de la molécula considerada. Al igual que ocurría para el complejo zeo-acetil, también se observa un ligero desplazamiento a campo bajo, de unos pocos ppm, para la señal del metilo, respecto a los agentes en fase gas.

4.2.2. RMN de sólidos *in situ*

La Figura 4.1 muestra los espectros de RMN de ^{13}C de los distintos agentes acilantes adsorbidos sobre las zeolitas Al-Beta(13) y Al-ZSM-5(15), utilizando una relación agente acilante/Al de 0.5.

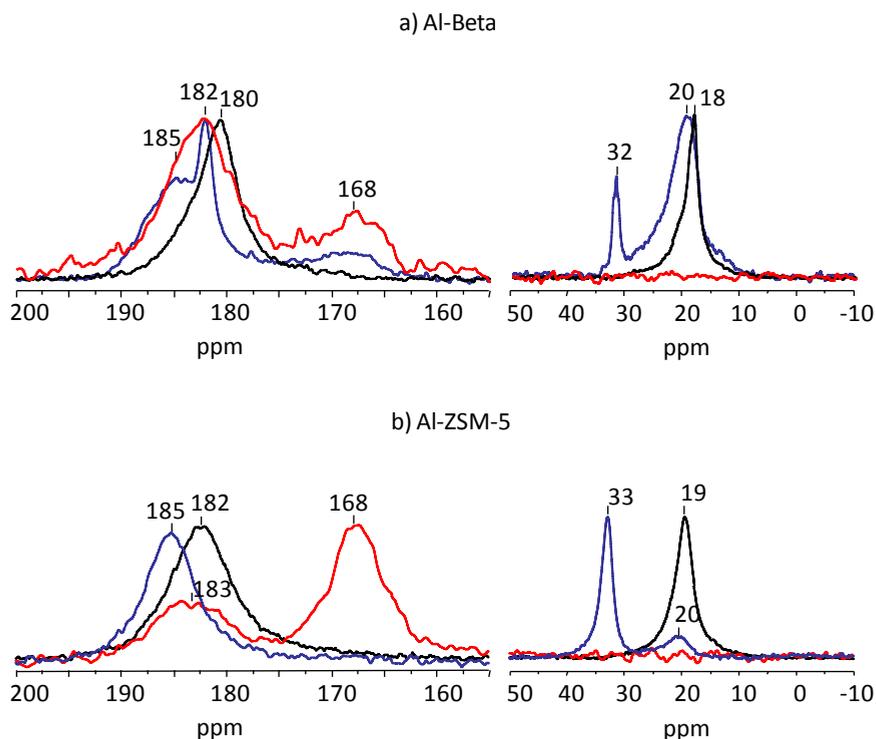


Figura 4.1. Espectros de ^{13}C de los agentes acilantes (agente acilante/Al = 0.5) adsorbidos a 298 K sobre Al-Beta(13) (a) y Al-ZSM-5(15) (b). Los colores se corresponden a los distintos agentes acilantes: rojo, anhídrido acético; azul, cloruro de acetilo; y negro, ácido acético. La parte de la izquierda se corresponde con la región de los carbonilos y la derecha con la de los metilos.

El espectro de ^{13}C del ácido acético ($^*\text{CH}_3^*\text{COOH}$) adsorbido sobre las zeolitas Al-Beta(13) y Al-ZSM-5(15) muestra una señal ancha en el rango de desplazamiento

químico típico de los grupos carbonilo, a 180-182 ppm, junto con una señal a 18-19 ppm, en el rango de los grupos metilo. De acuerdo con los cálculos teóricos mostrados anteriormente (ver Tabla 4.1), estos desplazamientos químicos deben corresponder al ácido acético interaccionando por puentes de hidrógeno con los centros Brønsted del catalizador.

Los espectros registrados tras la adsorción de anhídrido acético ((CH₃-*CO)₂O) muestran únicamente las señales de los grupos carbonilo, ya que éstos son los únicos grupos de la molécula marcados con ¹³C. Tras la adsorción de anhídrido acético sobre la zeolita Al-Beta(13), se aprecia la aparición de una señal ancha de baja intensidad a 168 ppm, y otra más intensa centrada a 182 ppm, con hombros a 185 y 180 ppm. Un espectro similar pero con picos de diferente intensidad relativa se obtiene cuando el (CH₃-*CO)₂O se adsorbe en la zeolita Al-ZSM-5(15). Según los cálculos teóricos mostrados en la Tabla 4.1, la banda a 168 ppm se podría asignar a anhídrido acético libre, mientras que el hombro a 180 ppm podría deberse a la presencia de algo de ácido acético, probablemente formado por la hidrólisis parcial del anhídrido acético (ver Esquema 4.1), interaccionando por puentes de hidrógeno con los centros Brønsted. La asignación del hombro a 185 ppm está aún por determinar.

El espectro de ¹³C del cloruro de acetilo (*CH₃*COCl) adsorbido sobre la zeolita Al-Beta(13) muestra diferentes señales anchas en el rango de desplazamiento químico típico de los carbonilos, a 168, 182 y 185 ppm, y picos más finos en la zona de los metilos, a 20 y 32 ppm. Las bandas a 182 y 32 ppm son características del cloruro de acetilo libre, mientras que la aparición de las bandas a 168 y 20 ppm, aunque de baja intensidad, se podría atribuir a la formación de grupos acetilo, de acuerdo con los cálculos teóricos realizados (ver Tabla 4.1). Asimismo, la señal a 20 ppm, muy ancha, presenta una segunda componente a campo bajo que debe estar asociada con la señal a 185 ppm. Según los cálculos mostrados en la Tabla 4.1, el desplazamiento químico del carbonilo del grupo acetilo se desplaza a campo bajo cuando estos

interaccionan con moléculas libres localizadas en el interior de los poros, por lo que la señal a 185 ppm se podría atribuir, tentativamente, a grupos acetilo interaccionando con moléculas libres mediante puentes de hidrógeno.

Por otra parte, el espectro adquirido tras la adsorción de cloruro de acetilo sobre la zeolita Al-ZSM-5(15) presenta una única señal en la zona de carbonilos, a 185 ppm, junto con dos señales correspondientes a grupos metilo, a 33 y 20 ppm, siendo esta última muy poco intensa. Dada la considerable anchura de la señal a 185 ppm, no se puede descartar que se deba a la contribución de diferentes especies. Así, la señal a 33 ppm en la zona de los metilos indicaría la presencia de cloruro de acetilo libre, mientras que el pico a 20 ppm podría deberse a la existencia de acetilos interaccionando con moléculas libres, aunque dada la intensidad relativa de la señal, la concentración de los mismos, si los hay, debe ser baja.

Con el objetivo de investigar la influencia de la temperatura en la interacción o reacción de los agentes acilantes con la zeolita, se trataron diferentes muestras a 373 K durante 20 min. En la siguiente figura se muestran los espectros de ^{13}C registrados para los tres agentes acilantes tras el tratamiento térmico a 373 K.

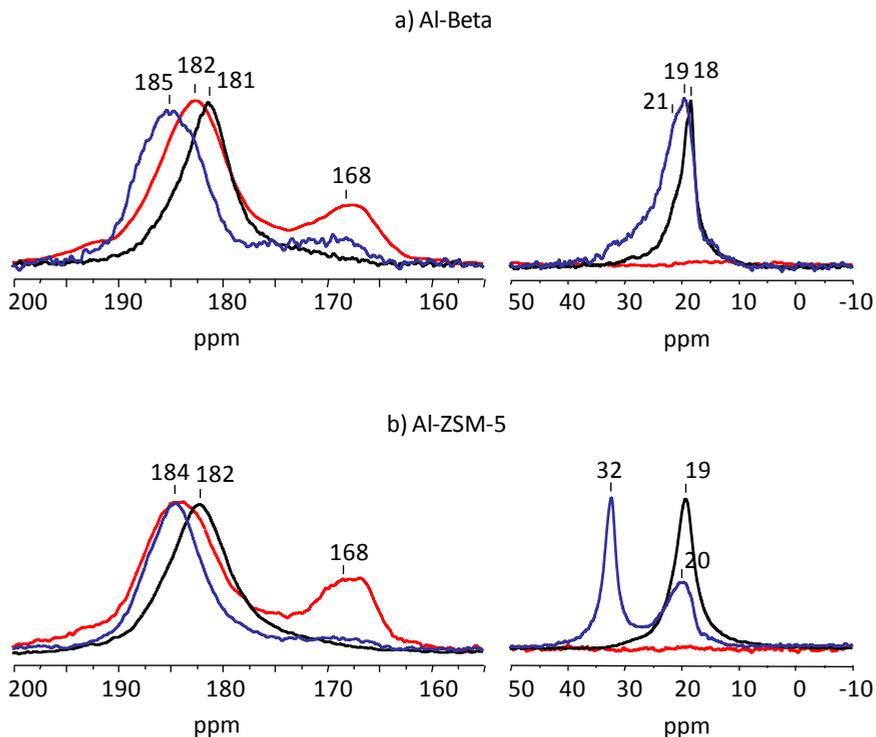


Figura 4.2. Espectros de ^{13}C de los agentes acilantes adsorbidos sobre Al-Beta (a) y Al-ZSM-5 (b) y tratados a 373 K durante 20 min. Los colores se corresponden a los distintos agentes acilantes: rojo, anhídrido acético; azul, cloruro de acetilo; y negro, ácido acético.

De acuerdo con los resultados mostrados, el tratamiento a 373 K no produce modificaciones sustanciales en los espectros del ácido acético ($^*\text{CH}_3^*\text{COOH}$) y del anhídrido acético ($(\text{CH}_3^*\text{CO})_2\text{O}$) en las dos zeolitas estudiadas, aunque sí se observan cambios en los registrados para el cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$). El espectro de ^{13}C de esta molécula adsorbida en la zeolita Al-Beta(13) y tratada a 373 K muestra la desaparición de las señales del cloruro de acetilo libre (182 y 32 ppm), junto con un aumento en la anchura de las señales a 185 ppm y 20 ppm. En el caso de la zeolita

Al-ZSM-5(15) no se aprecia la desaparición de las bandas del agente libre, observándose la aparición de señales de baja intensidad a 168 y 20 ppm.

Así pues, los resultados obtenidos sugieren que el intermedio formado por la interacción del cloruro de acetilo con los centros Brønsted presentes en aluminosilicatos podrían ser los grupos acetilos, que aparecerían a 168 y 20 ppm, y no cationes acilio como se considera generalmente.^{1,5-6} Los grupos acetilo se formarían a temperatura ambiente tras la adsorción en la zeolita Al-Beta(13) y a 373 K sobre la zeolita Al-ZSM-5(15). Sin embargo, la concentración de los mismos, dada por la intensidad de la banda a 168 ppm, debe ser baja. Asimismo, se aprecia la existencia de una señal a 185 ppm, que podría deberse a la interacción de los grupos acetilos con moléculas libres, producidas durante la reacción del agente con los centros Brønsted o bien por la hidrólisis del mismo (ver Esquema 4.1).

Cuando se emplea ácido acético como agente acilante, éste interacciona con los centros Brønsted mediante enlaces de hidrógeno, no observándose señales que indiquen la formación de grupos acetilo. Asimismo, cuando se utiliza anhídrido acético, se observa la presencia de anhídrido libre ($\delta_{CO} = 168$ ppm) y de ácido acético adsorbido sobre los centros Brønsted ($\delta_{CO} = 183-182$ ppm), probablemente formado por la hidrólisis parcial del anhídrido acético. No obstante, de acuerdo con las reacciones del Esquema 4.1, no se puede descartar que este ácido proceda en parte de la reacción del anhídrido con los centros ácidos, por lo que, en este último caso, la señal a 168 ppm también podría deberse a la formación de grupos acetilo, en concordancia con los cálculos previamente mostrados. Además, si efectivamente la señal a 168 ppm se debe a la presencia de grupos acetilo, el hombro a 185 ppm podría indicar la existencia de grupos acetilo interaccionando mediante enlaces de hidrógeno con moléculas de ácido acético libres o de agua residual presentes en el medio de reacción. Asimismo, cabe destacar que para ninguno de los tres agentes

acilantes utilizados se aprecian señales que puedan ser atribuidas a la formación del catión acilio ($\delta_{\text{CO}} = 156$; $\delta_{\text{CH}_3} = 7$ ppm).

Por otra parte, no se observan diferencias sustanciales entre ambos catalizadores en cuanto al tipo de especies formadas. No obstante, la distribución de productos obtenida sobre los mismos es algo diferente. Esto podría deberse a la mayor acidez de la Al-ZSM-5(15) o bien al diferente tamaño de poro de los catalizadores. Asimismo, ambas zeolitas presentan diferente proporción de centros Brønsted y Lewis (ver Capítulo 3. Procedimiento Experimental), por lo que no podemos descartar que exista una cierta influencia de la misma en la actividad del catalizador.

Con el propósito de confirmar que los intermedios formados son los grupos acetilo, se diseñaron dos experimentos adicionales utilizando cloruro de acetilo como agente acilante, y tratando las muestras tras la adsorción del mismo ($\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al} = 0.5$) a vacío y 358 K durante 1h. En este caso, a fin de simplificar el procedimiento experimental, las medidas se realizaron en rotor y no en ampolla, utilizando una zeolita Al-Beta(13) como catalizador (ver Capítulo 3. Procedimiento Experimental). Si efectivamente la señal a 185 ppm corresponde a grupos acetilo interaccionando con moléculas como ácido clorhídrico, un calentamiento posterior a vacío favorecería la eliminación de dichas moléculas del medio de reacción, aumentando la intensidad relativa de la señal de los grupos acetilos sin interaccionar (168 ppm) a expensas de la banda a 185 ppm. En la siguiente figura se muestran los espectros de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ CP MAS RMN del cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) adsorbido sobre Al-Beta(13) tras aplicar el tratamiento a 358 K y vacío.

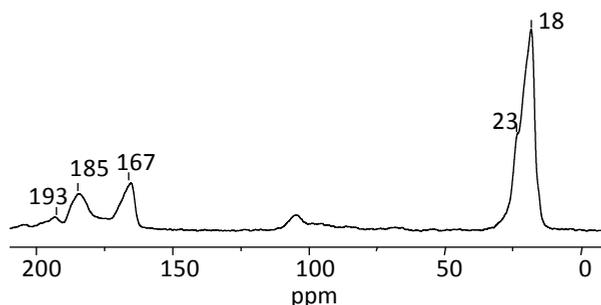


Figura 4.3. Espectro de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ CP MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido sobre Al-Beta(13) tras el tratamiento a 358 K y vacío durante 1h.

El espectro muestra un incremento considerable en la intensidad relativa de la señal a 168 ppm (comparar con Figuras 4.1 y 4.2), presumiblemente por la eliminación de parte del ácido clorhídrico generado durante la formación del intermedio, apoyando tanto la asignación de la señal a 168 ppm a grupos acetilo, como la de la banda a 185 ppm a acetilos interaccionando con moléculas libres. No obstante, se realizaron experimentos adicionales, a fin de reforzar dichas asignaciones.

Así, se preparó una ampolla adsorbiendo cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) sobre Al-Beta(13) ($\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al} = 0.5$) y realizando las medidas de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ CP MAS RMN a temperatura variable es decir, calentando progresivamente en el interior del equipo de RMN. Se seleccionó nuevamente el cloruro de acetilo como agente acilante, porque generaría únicamente HCl, evitando la presencia de agua o ácido acético que complicaría más la interpretación de los espectros. El objetivo es comprobar si el tratamiento térmico favorece la desorción de las moléculas de ácido clorhídrico generadas en la formación del grupo acetilo, que supuestamente interaccionan con parte de los grupos acetilo. La desorción del HCl provocaría un aumento en la intensidad relativa de la señal a 168 ppm a expensas de la de 185 ppm. Adicionalmente, se realizaron medidas de ^1H MAS RMN, a fin de comprobar la

presencia de clorhídrico en fase gas durante el calentamiento. La Figura 4.4, que se muestra a continuación presenta los espectros de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ CP y ^1H MAS NMR del cloruro de acetilo adsorbido sobre la zeolita Al-Beta durante el tratamiento a 360 K y tras el posterior enfriamiento a temperatura ambiente.

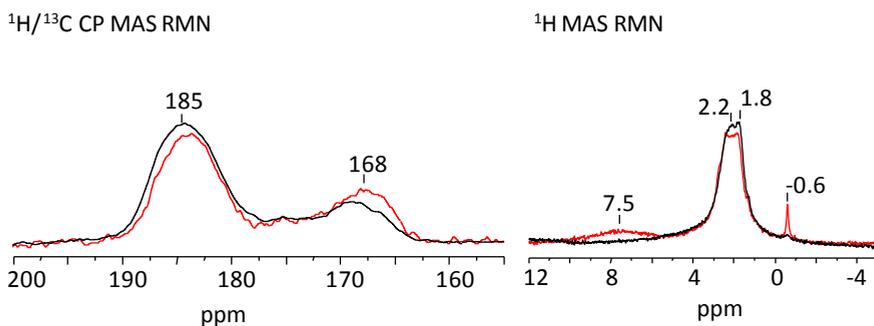


Figura 4.4. Espectros de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ CP y ^1H MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido sobre Al-Beta(13) durante el tratamiento a 360 K (en rojo) y tras el posterior enfriamiento a 298 K (en negro) en el interior del equipo de RMN.

Como se aprecia en el espectro de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ CP NMR de la figura, el tratamiento a 360 K produce un ligero aumento en la intensidad relativa de los grupos acetilo (168 ppm), a expensas de la señal localizada a 185 ppm. Asimismo, se observa un ligero desplazamiento de esta última señal a campo alto. Por otra parte, en el espectro de ^1H registrado a 360 K se observa la aparición de dos nuevas bandas: una, muy ancha y de baja intensidad, centrada a 7.5 ppm, cuya asignación no está claramente establecida; y otra, a -0.6 ppm, fina e intensa, correspondiente al ácido clorhídrico liberado en fase gas. Tras alcanzar el sistema nuevamente la temperatura ambiente, el ácido clorhídrico se readsorbe, desapareciendo la señal a -0.6 ppm del espectro de ^1H y observándose un aumento en la intensidad relativa de la banda a 185 ppm en el espectro de ^{13}C CP MAS RMN.

Aunque los cambios son poco acusados, los resultados de la Figura 4.4 indican que el tratamiento térmico favorece la desorción de ácido clorhídrico, acompañado por un incremento de la señal característica de los grupos acetilo (168 ppm). Este resultado apoyaría, por tanto, la asignación de la señal a 168 ppm a grupos acetilo y de la señal a 185 ppm a acetilos interaccionando con ácido clorhídrico.

Por otra parte, con el objetivo de estudiar la influencia de la acidez Brønsted y Lewis en la formación de las distintas especies y continuar investigando la identidad de la especies a 168 y 185 ppm, se decidió ampliar el estudio a otros catalizadores. En la siguiente tabla, se muestra la proporción relativa de centros Brønsted y Lewis en los catalizadores utilizados, obtenida por desorción de piridina a temperaturas crecientes monitoreada mediante FT-IR. Asimismo, se incluye la proporción relativa de especies de aluminio en posiciones tetraédricas respecto a aquellas en posiciones octaédricas (EFAL), obtenida mediante ^{27}Al MAS RMN:

Tabla 4.2. Proporción relativa de centros Brønsted y Lewis, y de especies de aluminio tetraédrico respecto a aluminio octaédrico de los catalizadores utilizados en este capítulo.

	B/L (150)	B/L (250)	B/L (350)	$\text{Al}_{\text{tetraédric.}}/\text{Al}_{\text{octaédric.}}$
Al-ZSM-5 (15)	4,3	3,7	3,6	6,4
Al-ZSM-5 (25)	20,4	14,5	7,5	18,9
Al-Beta (13)	1,2	1,1	0,5	2,6
Al-Beta-HCl (22)	3,1	2,0	1,4	4,8
Al-Beta-vapor (13)	1,3	0,9	0,2	1,0

Para este estudio, se seleccionaron dos zeolitas Beta tratadas: una, con vapor de agua (Al-Beta-vapor(13)), a fin de extraer átomos de aluminio de la red y generar más especies de fuera de red (EFAL), responsables de la acidez Lewis; y otra, lavada con ácido clorhídrico (Al-Beta-HCl(22)), con menor número de centros Lewis y Brønsted que la de partida (Al-Beta(13)). Asimismo, se utilizó una zeolita Al-ZSM-5(25) con una mayor relación Si/Al que la anteriormente empleada (Al-ZSM-5(15)), menor acidez Lewis y menor cantidad de EFAL (ver Capítulo 3. Procedimiento experimental).

Los experimentos mencionados se llevaron a cabo evacuando durante 2h las muestras tras la adsorción del agente acilante, a vacío y 358 K. Las medidas se realizaron, en este caso, en rotor, utilizando cloruro de acetilo como agente acilante ($\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al} = 0.5$). En la siguiente figura se muestran los espectros de ^{13}C adquiridos tras aplicar el tratamiento a las diferentes muestras:

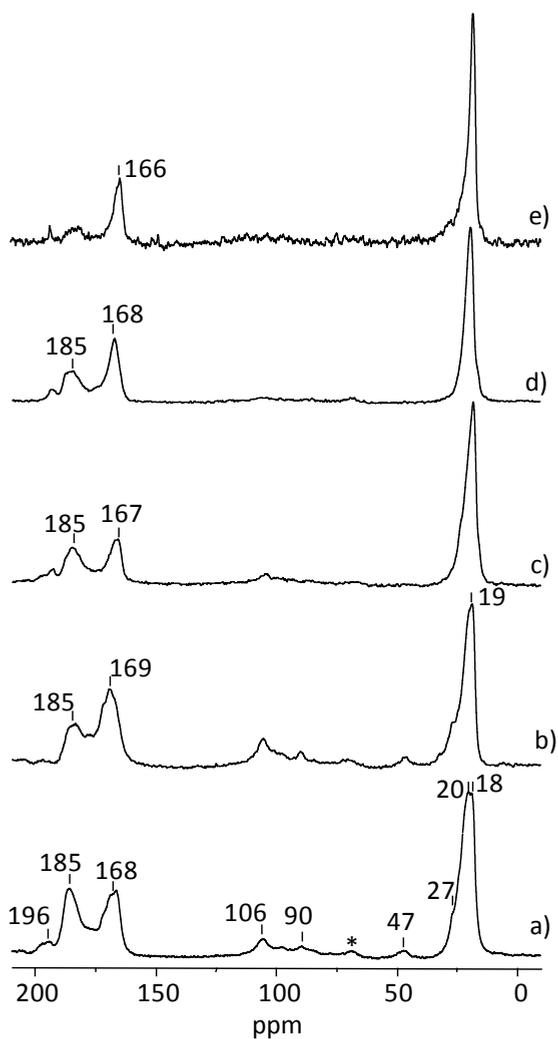


Figura 4.5. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido a temperatura ambiente sobre las zeolitas Al-ZSM-5(15) (a), Al-ZSM-5(25) (b), Al-Beta(13) (c), Al-Beta-HCl(22) (d) y Al-Beta-vapor(13) (e).

Los resultados obtenidos no muestran una clara influencia de la proporción relativa de centros Brønsted y Lewis en la formación de los intermedios generados en

las etapas iniciales de la reacción de acilación. En todos los materiales investigados se observa la aparición de la señal correspondiente a los grupos acetilo (168 ppm), junto con una señal a 185 ppm, probablemente debida a la interacción de los acetilos con moléculas de ácido acético o clorhídrico en el medio. La intensidad relativa de las señales cambia ligeramente de un material a otro, no observándose correlación alguna entre la proporción de cada tipo de centro y la proporción entre ambas señales. Así, los resultados obtenidos utilizando la zeolita Al-Beta-vapor(13) sugerirían que la formación de la señal a 168 ppm está asociada a la existencia de EFAL y, por tanto, a la acidez Lewis de la zeolita, mientras que los obtenidos sobre Al-ZSM-5(25) indicarían que ésta no presenta influencia alguna. No obstante, hay que indicar que la presencia de ácido clorhídrico en fase gas, liberado durante el tratamiento térmico a vacío, puede favorecer su reacción con los átomos de aluminio de la zeolita, tanto los localizados en posiciones tetraédricas como en octaédricas, modificando la proporción relativa de centros Brønsted y Lewis durante el tratamiento. Por tanto, no se puede descartar que los centros ácidos Lewis jueguen algún papel en la activación del cloruro de acetilo.

Por último, hay que mencionar que en todos los materiales investigados se aprecia la aparición de señales adicionales, anchas y de muy baja intensidad, entre 40 y 120 ppm. La intensidad relativa de dichas señales, cuya asignación está aún por determinar, varía de un catalizador a otro, siendo el caso más significativo el de las zeolitas del tipo MFI (Al-ZSM-5(15) y Al-ZSM-5(25)).

Con el objetivo de determinar la influencia de la concentración del agente acilante y de la temperatura utilizada durante el tratamiento a vacío, se realizaron una serie de experimentos complementarios en rotor, utilizando dos relaciones $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al}$ diferentes: 1 y 0.5, y evacuando a 358, 323 y 298 K. El agente acilante seleccionado fue, nuevamente, el cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y la zeolita, la Beta ácida comercial tratada con vapor de agua (Al-Beta-vapor(13)). La evacuación de las

muestras a la temperatura convenida se realizó durante 2h. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 4.6.

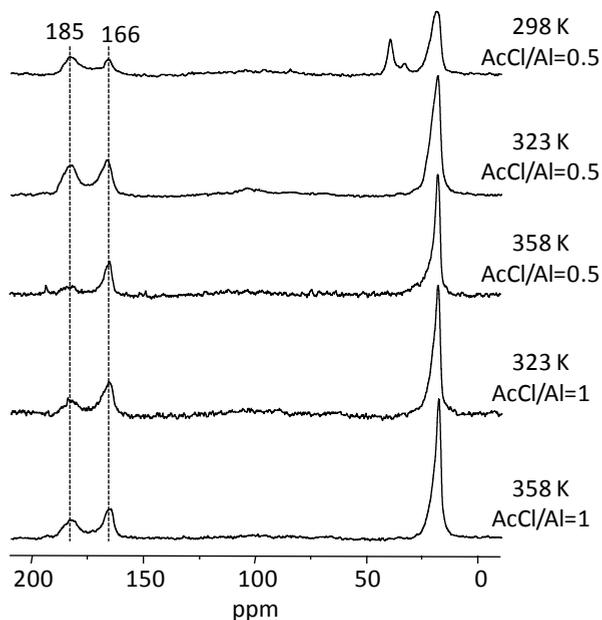


Figura 4.6. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido sobre la zeolita Al-Beta-vapor(13) a diferentes relaciones $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al}$ (0.5 y 1) y a diferentes temperaturas de evacuación: 298, 323 y 358 K.

Los espectros obtenidos tras la adsorción/evacuación muestran las señales características de los grupos acetilo, a 166 y 185 ppm, no apreciándose una clara correlación entre la temperatura de evacuación y la proporción relativa de ambas señales. No obstante, la inspección del espectro registrado tras el tratamiento a 298 K muestra señales adicionales entre 40 y 120 ppm, que podrían proceder de la descomposición de alguna de las especies obtenidas inicialmente, aunque su asignación no está clara. Asimismo, no se observa tendencia alguna en cuanto a la

concentración de agente acilante utilizado. Para las muestras de menor relación se observa un aumento relativo de la señal a 166 ppm con la temperatura, mientras que esta misma tendencia no se observa en las muestras más concentradas.

En último lugar, se decidió estudiar la adsorción de cloruro de acetilo sobre una zeolita sódica de tipo FAU, con una relación Na/Al=1, utilizando $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al} = 0.25$. Algunos trabajos recogidos en la bibliografía muestran que la actividad en la reacción de acilación es muy similar para zeolitas tipo FAU parcial o totalmente intercambiadas por Na^+ ,⁷ por lo que resulta de cierto interés investigar la activación del agente acilante en este tipo de materiales. Asimismo, el empleo de una zeolita sódica puede ayudar a confirmar la asignación de la señal a 185 ppm a grupos acetilo interaccionando con ácido clorhídrico, dado que la presencia de Na^+ compensado la carga negativa en lugar de H^+ podría formar cloruro sódico y no ácido clorhídrico durante la generación de los acetilos. Es por ello que, en este caso, se ha empleado una menor relación de $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al}$, dado que el NaCl generado podría bloquear los canales de la zeolita a medida que los grupos acetilos se vayan formando. El espectro de ^{13}C MAS RMN registrado se muestra en la siguiente figura:

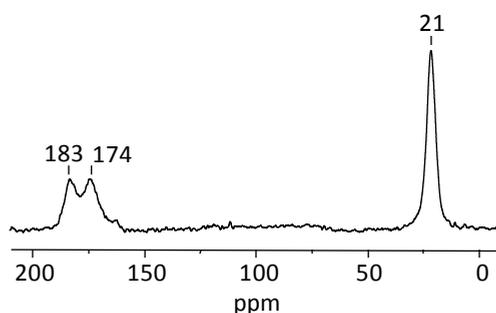


Figura 4.7. Espectro de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido sobre una zeolita NaY (13X).

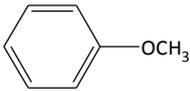
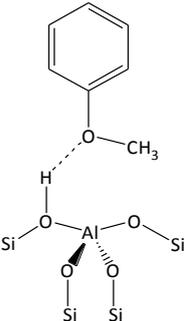
El espectro 4.7 muestra dos señales en el rango de los carbonilos, a 183 y 174 ppm, junto con una señal intensa en la zona típica de grupos metilo, a 21 ppm. De

acuerdo con los cálculos teóricos recogidos en la Tabla 4.1, la banda a 183 ppm correspondería a la formación de un grupo acetilo interaccionando con un Na^+ (zeo-acetil- Na^+), mientras que la asignación del pico a 174 ppm no está aún establecida. Así pues, los resultados obtenidos sobre este material indican que los grupos acetilo también se forman a partir del cloruro de acetilo en zeolitas sódicas, formando un complejo con el catión Na^+ .

4.3. Estudio de la interacción del anisol con los centros ácidos Brønsted de la zeolita

Con objeto de estudiar el tipo de interacción del sustrato seleccionado para el estudio, anisol, con los centros ácidos Brønsted de la zeolita, se han registrado los espectros de ^{13}C MAS RMN tras la adsorción del mismo sobre las zeolitas Al-Beta(13) y Al-ZSM-5(15). El anisol utilizado se encuentra marcado con ^{13}C en el anillo aromático, pero no en el grupo metilo ($^*\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$). Los desplazamientos químicos del anisol libre e interaccionando con los centros ácidos Brønsted se han calculado mediante cálculos teóricos:

Tabla 4.3. Desplazamientos químicos de ^{13}C calculados para el anisol libre e interaccionando con un centro ácido Brønsted. C10 se corresponde con el átomo de carbono más sustituido del anillo aromático.

		$\delta^{13}\text{C}_{\text{teor}}$ (ppm)
anisol (g) 	C10	161.3
	C-metoxi	53.8
	C-anillo	109.8
	C-anillo	118.6
	C-anillo	120.8
	C-anillo	130.9
	C-anillo	130.9
zeo-anisol 	C10	158.4
	C-metoxi	56.4
	C-anillo	112.3
	C-anillo	117.8
	C-anillo	124.9
	C-anillo	132.0
	C-anillo	132.4

En la Figura 4.8 se presentan los espectros de ^{13}C tras la adsorción de anisol ($^*\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$) sobre las dos zeolitas (Anisol/Al= 1), a temperatura ambiente y tras el tratamiento a 373 K durante 40 min.

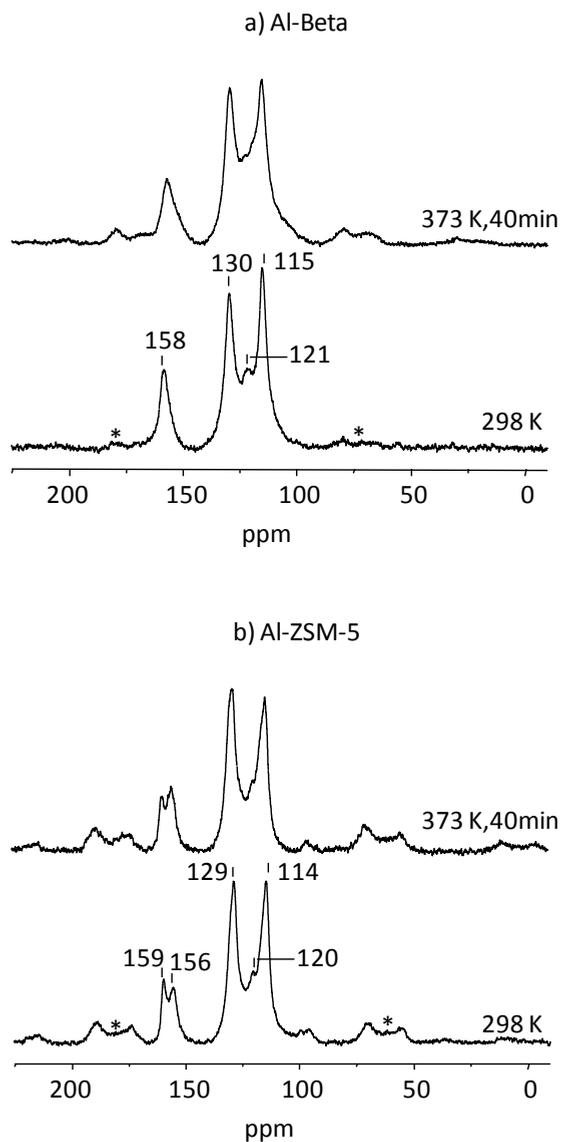
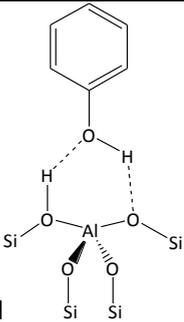


Figura 4.8. Espectros de ^{13}C MAS RMN del anisole adsorbido sobre las zeolitas Al-Beta(13) (a) y Al-ZSM-5(15) (b).

Los espectros de ^{13}C del anisol adsorbido a temperatura ambiente en las dos zeolitas muestran las señales características del anillo aromático del anisol (159-114 ppm), muy similares a los desplazamientos observados en disolución. No obstante, las señales obtenidas son más anchas y están ligeramente desplazadas a campo alto lo que sugiere que las moléculas de anisol se adsorben en los centros ácidos Brønsted de las zeolitas (ver Tabla 4.3). Para la zeolita Al-ZSM-5(15) se observa, además, la presencia de una banda a 156 ppm que podría atribuirse a moléculas de fenol generadas por la hidrólisis parcial del anisol. Esta misma señal se aprecia en el espectro registrado en la zeolita Al-Beta(13) tras el tratamiento a 373 K, solapada con la señal a 159 ppm del anisol.

Para confirmar la formación de fenol, se calculó el desplazamiento químico de esta molécula adsorbida sobre un centro Brønsted (ver Tabla 4.4), presentando un desplazamiento químico muy similar al obtenido experimentalmente. Asimismo, la extracción de los productos de reacción y el posterior análisis mediante espectrometría de masas confirmó la presencia de anisol y fenol.

Tabla 4.4. Desplazamiento químico de ^{13}C calculado para el fenol interaccionando con un centro ácido Brønsted. C10 se corresponde con el átomo de carbono más sustituido del anillo aromático.

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{teor}}$ (ppm)
	C10
	153,8
	C-anillo
	115,7
	C-anillo
	116,2
	C-anillo
	123,5
	C-anillo
	132,0
	C-anillo
	132,1

Así pues, los resultados obtenidos indican que el anisol se adsorbe sobre las dos zeolitas Al-Beta(13) y Al-ZSM-5(15) utilizadas en este estudio, dando lugar a la formación de fenol tras el tratamiento térmico a 373 K en la zeolita Beta, y a temperatura ambiente en la ZSM-5.

4.4. Estudio de la reacción de acilación de anisol

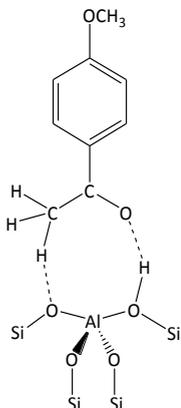
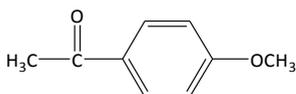
La reacción de acilación de anisol con distintos agentes acilantes (anhídrido acético, cloruro de acetilo y ácido acético) se ha estudiado empleando como catalizador una zeolita Beta ácida comercial (Al-Beta(13)) pues, junto con la zeolita Y, es la que mejores resultados catalíticos ha dado en la reacción.¹⁻⁴ Para su comparación, se ha utilizado una zeolita comercial del tipo MFI (Al-ZSM-5(15)), más adecuada para la acilación de sustratos menos activados como benceno o tolueno.⁸⁻¹¹ Por otra parte, con el propósito de investigar la influencia de la acidez Brønsted y de la acidez Lewis en la actividad catalítica y selectividad hacia la *p*-MAP, se ha estudiado la reacción utilizando como catalizadores dos zeolitas Beta con diferente proporción de centros Brønsted y Lewis: Al-Beta-vapor(13), tratada con vapor de agua; y Al-Beta-HCl(22), lavada con ácido clorhídrico.

El seguimiento de la reacción a temperaturas crecientes permitirá determinar cuáles son las especies reactivas: los grupos acetilo, los grupos acetilo interaccionando con moléculas libres (supuestamente la señal a 185 ppm) o bien las moléculas de agente acilante confinadas en el interior de los canales de las zeolita. Asimismo, se podrá estudiar la adsorción de anisol en presencia de agente acilante, determinar qué agente acilante presenta mayor actividad y estudiar la interacción del producto de reacción, *p*-metoxiacetofenona, con los centros Brønsted, supuestamente relacionada con la elevada desactivación del catalizador en esta reacción.¹²⁻¹³ La comparación de los resultados obtenidos sobre cada material nos permitirá, además, establecer la influencia de la topología en la reacción de acilación.

Con el propósito de ayudar en la identificación del producto de reacción, se han calculado los desplazamientos químicos de la *p*-metoxiacetofenona libre e interaccionando con un centro ácido Brønsted (ver Tabla 4.5). Los cálculos realizados indican que la *p*-MAP interacciona con los centros Brønsted de la zeolita a través de enlaces por puentes de hidrógeno, produciéndose un acusado desplazamiento a campo bajo en la señal del grupo carbonilo (210.5 ppm) respecto a la molécula libre (198 ppm).

Tabla 4.5. Desplazamientos químicos de ^{13}C calculados para la *p*-metoxiacetofenona (*p*-MAP) en fase gas e interaccionando con un centro ácido Brønsted.

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_3}$ (ppm)
<i>p</i> -MAP	198	54.2 ^a 25.6 ^b
<i>p</i> -MAP-O/H	210.5	54.7 ^a 20.2 ^b



^a correspondiente al grupo metoxi.

^b correspondiente al grupo acetilo.

En la siguiente figura se muestran los espectros de ^{13}C adquiridos tras la adsorción consecutiva de cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y anisol ($^*\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$) sobre las zeolitas Al-Beta(13) y Al-ZSM-5(15), y tras el tratamiento térmico a 373 K. Se han utilizado las siguientes relaciones: $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Anisol}=1$ y $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al}=1$.

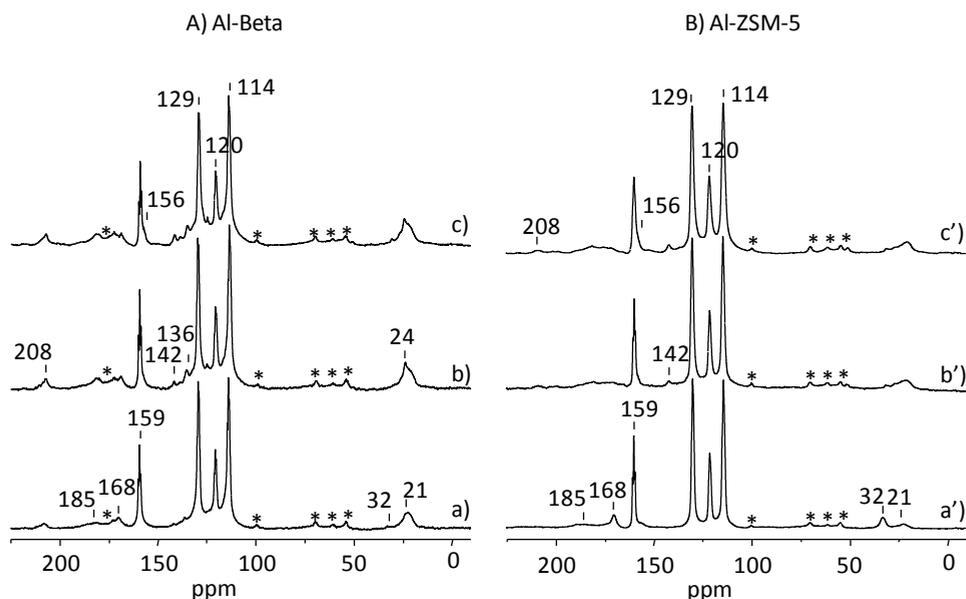


Figura 4.9. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y anisol ($^*\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$) adsorbidos sobre las zeolitas Al-Beta(13) (A) y Al-ZSM-5(15) (B) a temperatura ambiente (a-a'), 373 K durante 1h (b-b') y 373 K durante 5h (c-c').

Los espectros registrados para ambos materiales muestran las señales del carbonilo características de grupos acetilo (185 y 168 ppm), junto con las señales típicas del anillo del anisol (159-114 ppm). La anchura de línea observada para las señales del anisol es mucho menor que cuando el sustrato se adsorbe en ausencia de cloruro de acetilo (ver Figura 4.8), lo que sugiere que el anisol no se adsorbe sobre los centros Brønsted en presencia de agente acilante, probablemente por la interacción

preferente con el cloruro de acetilo para formar los intermedios anteriormente descritos. Este resultado confirma los obtenidos en otros trabajos, en los que los autores indican que la constante de adsorción relativa hallada para el agente acilante es más del doble que la obtenida para el anisol.¹ Asimismo, hay que destacar que las señales del anisol son tan finas que, en algunos de los espectros, es posible apreciar los acoplamientos a través del enlace (acoplamiento J), producido entre los átomos de carbono marcados.

El espectro de ¹³C registrado para la zeolita Al-Beta(13) presenta adicionalmente una señal a 208 ppm (Figura 4.9.a), correspondiente a la *p*-metoxiacetofenona interaccionando mediante puentes de hidrógeno con los centros ácidos Brønsted (ver Tabla 4.5). Este resultado indica que la reacción de acilación de anisol tiene lugar a temperatura ambiente en este material mientras que, en el caso de la zeolita Al-ZSM-5(15), es necesario tratar el sistema a 373 K para que comience la reacción (ver Figura 4.9.b'). Estos resultados están en concordancia con trabajos publicados previamente, en los que se muestra la menor actividad catalítica de la zeolita en la reacción de acilación de anisol. Posteriores incrementos en la temperatura y en el tiempo de tratamiento favorecen un aumento en la intensidad relativa de dicha señal, así como la aparición de un pequeño hombro, a 156 ppm, característico de fenol, producido por la hidrólisis parcial del anisol. La extracción y posterior análisis mediante espectrometría de masas de los productos de reacción confirmó la presencia de moléculas de anisol sin reaccionar, así como de *p*-metoxiacetofenona y fenol, en ambas zeolitas.

Así pues, los resultados obtenidos indican que las moléculas de anisol, introducidas tras la adsorción del agente acilante, no se adsorben sobre los centros ácidos Brønsted, lo que sugiere que dichos centros interaccionan preferentemente con las moléculas de cloruro de acetilo. La presencia de agua residual en el sistema provoca la hidrólisis parcial del anisol a fenol y metanol, aunque al no estar el metilo

del anisol marcado con ^{13}C , la señal de metanol no se observa en el espectro. El producto de acilación, *p*-metoxiacetofenona, interacciona mediante puentes de hidrógeno con los centros Brønsted de las zeolitas, formando un complejo estable con el catalizador.

Respecto a los catalizadores utilizados, la zeolita Al-Beta(13) presenta una mayor actividad catalítica que la zeolita Al-ZSM-5(15), no observándose en ninguno de los casos señales que puedan ser atribuidas a la formación de los isómeros orto o meta de la *p*-metoxiacetofenona.

Por otra parte, los resultados mostrados no permiten concluir cuál es la especie reactiva en la acilación. Las señales observadas para los grupos acetilo (185 y 168 ppm) presentan una intensidad relativa débil. Como todos los átomos de carbono del cloruro de acetilo y los átomos del anillo aromático del anisol se encuentran marcados con ^{13}C , muchas de las señales observadas se solapan unas con otras, e incluso con algunas de las bandas de rotación, imposibilitando la cuantificación y correcta interpretación de los espectros. Por ello, se decidió realizar un experimento adicional utilizando anisol no marcado. Como catalizador, se seleccionó nuevamente una zeolita Al-Beta(13), utilizando relaciones $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Anisol}= 1$ y $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al}= 1$. Los espectros de ^{13}C se muestran en la siguiente figura:

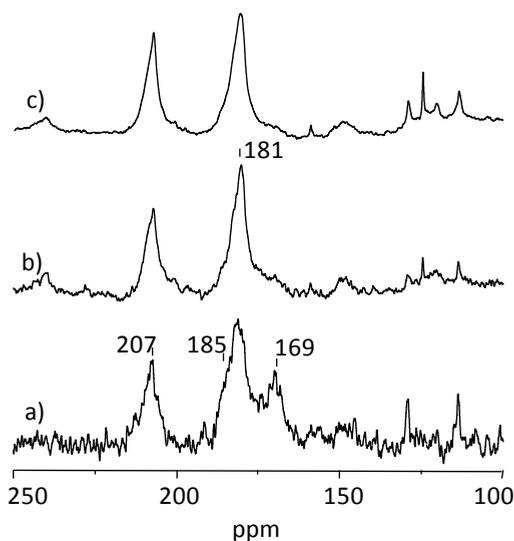


Figura 4.10. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y anisol adsorbidos sobre la zeolita Al-Beta(13) a temperatura ambiente (a), 373 K durante 1h (b) y 373 K durante 5h (c).

A temperatura ambiente (Figura 4.10.a), el espectro muestra la señal característica del grupo carbonilo de los acetilos ($\delta_{\text{CO}} = 168$ ppm) y una banda ancha a 181 ppm con un hombro a 185 ppm de acetilos interaccionando con moléculas libres. La señal a 181 ppm podría deberse a la presencia de ácido acético interaccionando por puentes de hidrógeno con los centros Brønsted, formado por la hidrólisis parcial del cloruro de acetilo. Asimismo, el espectro presenta una señal, ancha e intensa, de la *p*-metoxiacetofenona interaccionando con los centros Brønsted ($\delta_{\text{CO}} = 207$ ppm). Posteriores incrementos en la temperatura de tratamiento favorecen el avance de la reacción, aumentando la intensidad relativa de la señal a 207 ppm y disminuyendo la de la señal a 168 ppm, hasta prácticamente desaparecer tras calentar a 373 K durante 5 h (Figura 4.10.c), indicando que los grupos acetilo ($\delta_{\text{CO}} = 169$ ppm) intervienen en la reacción. Asimismo, se observa una cierta disminución de intensidad en el hombro a

185 ppm, aunque la presencia de la señal a 181 ppm no permite alcanzar conclusiones definitivas respecto a la reactividad de esta especie. Por tanto, los resultados obtenidos sugieren que la especie reactiva son los grupos acetilos ($\delta_{CO} = 169$ ppm), aunque parece probable que los grupos acetilo puenteados (185 ppm) también contribuyan, al menos en parte, al avance de la reacción.

Complementariamente al experimento arriba mostrado, se decidió realizar un experimento adicional en una zeolita Al-Beta(13). Para ello, se adsorbió cloruro de acetilo ($^*CH_3^*COCl$) sobre la zeolita deshidratada ($CH_3COCl/Al = 1$) y, posteriormente, se sometió a un tratamiento a vacío y 358 K durante 1h. Tras el tratamiento aplicado, se adsorbió anisol no marcado con ^{13}C , utilizando una relación $CH_3COCl/Anisol = 1$. El objetivo de este experimento es eliminar, en la medida de lo posible, las moléculas como HCl presentes en el medio, supuestamente implicadas en la formación de la señal a 185 ppm, y así favorecer la presencia de grupos acetilo sin interaccionar (168 ppm). En la siguiente figura se recogen los espectros de ^{13}C registrados a temperatura ambiente y tras los tratamientos a 363 y 373 K:

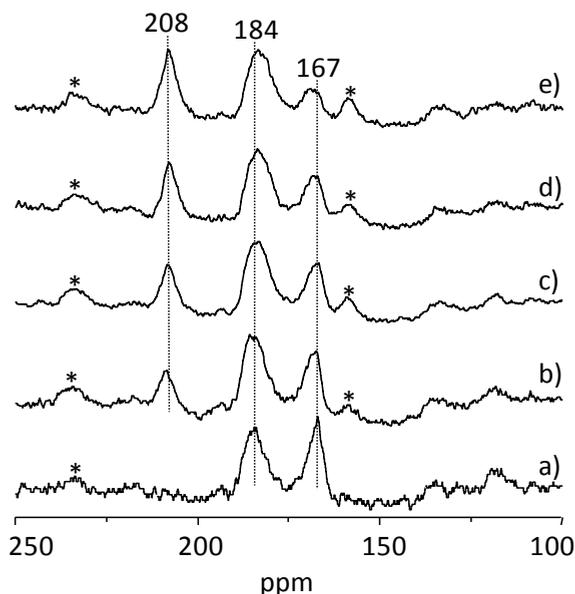


Figura 4.11. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y anisol adsorbidos sobre la zeolita Al-Beta(13) a temperatura ambiente (a), 363 K durante 90 min (b), 363 K durante 210 min (c), 363 K durante 390 min (d) y 373 K durante 180 min (e). Previamente a la adsorción de anisol se trató la muestra a vacío y 358 K durante 1h.

Al igual que ocurría cuando se utilizaba la zeolita original (Figura 4.10) el espectro registrado a 298 K presenta las señales características de los grupos acetilo (167 ppm) y de los grupos acetilo interaccionando con moléculas libres (184 ppm). No obstante, cabe indicar que, contrariamente, no se observa señal de producto a temperatura ambiente, lo que podría deberse al tratamiento previo aplicado. Tras el tratamiento térmico a 363 K durante 90 min (Figura 4.11.b), se aprecia una cierta disminución de la señal a 167 ppm, junto con la aparición de la señal típica de *p*-metoxiacetofenona interaccionando con los centros Brønsted (208 ppm). Posteriores aumentos en la temperatura y tiempo de tratamiento favorecen el avance de la

reacción, observándose una notable disminución en la intensidad de la señal a 168 ppm acompañada de un aumento en la señal a 208 ppm. Así pues, los resultados mostrados indican que la especie reactiva son los grupos acetilo formados sobre los centros ácidos Brønsted de la zeolita Al-Beta.

Por otra parte, esta misma muestra se utilizó para investigar la adsorción del producto de reacción, *p*-metoxiacetofenona, en los centros activos del catalizador. Para ello, una vez completada la reacción, se realizaron medidas a temperatura ambiente y calentando a 360 K en el interior del equipo de RMN, a fin de comprobar si el aumento de temperatura favorecía la desorción del producto. En la siguiente figura se muestran los espectros de ^{13}C registrados a 298 y 360 K, de la muestra tratada a 373 K durante 180 min:

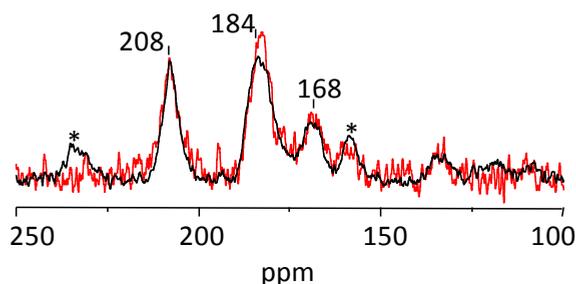


Figura 4.12. Espectros de ^{13}C MAS RMN tras la reacción de cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y anisol sobre la zeolita Al-Beta(13) durante el tratamiento a 360 K (en rojo) y tras el posterior enfriamiento a 298 K (en negro) en el interior del equipo de RMN.

Como se muestra en la figura anterior, el aumento de la temperatura hasta 360 K no favorece la desorción de la *p*-metoxiacetofenona que, de acuerdo a los cálculos teóricos previamente mostrados, se encuentra interaccionando mediante puentes de hidrógeno con los centros Brønsted de la zeolita. Este resultado indica que

el producto de reacción, una vez formado, queda fuertemente retenido en el interior de los canales, formando un complejo muy estable con los centros del catalizador. Este resultado apoya algunos de los trabajos publicados sobre la reacción de acilación, que atribuyen la rápida desactivación a la retención del producto sobre los centros activos.¹²⁻¹³

Por otra parte, con el propósito de evaluar la influencia de la acidez Brønsted y Lewis en la actividad catalítica y selectividad hacia la *p*-MAP, se decidió estudiar la reacción empleando dos zeolitas Beta sometidas a diferentes tratamientos y, por tanto, con diferente proporción de centros Brønsted y Lewis. En la siguiente figura se presentan los espectros de ¹³C registrados tras la adsorción consecutiva de cloruro de acetilo ($\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al} = 1$) y anisol ($\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Anisol} = 1$) sobre la zeolita Al-Beta(13) y sobre las zeolitas tratadas: Al-Beta-vapor(13) y Al-Beta-HCl(22). El anisol utilizado no se encuentra marcado con ¹³C.

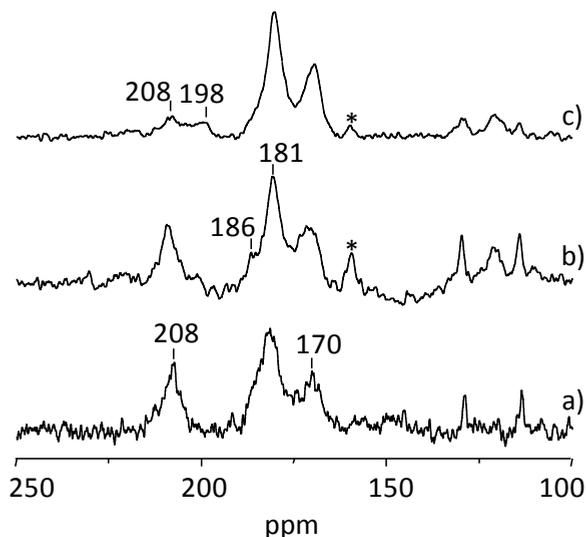


Figura 4.13. Espectros de ¹³C MAS RMN registrados tras la adsorción consecutiva de cloruro de acetilo y anisol sobre la zeolita Al-Beta(13) (a); Al-Beta-HCl(22) (b) y Al-Beta-vapor(13) (c).

Los espectros de ^{13}C registrados para las tres zeolitas del estudio muestran las señales características de los grupos acetilo, a 170 y 186 ppm, encontrándose esta última solapada con la señal, a 181 ppm, de ácido acético interaccionando con los centros Brønsted, posiblemente producido por la hidrólisis parcial del cloruro de acetilo por la presencia de trazas de agua residual en el medio de reacción. Asimismo, a 208 ppm, se observa la señal característica de la *p*-MAP interaccionando con los centros ácidos Brønsted, muy poco intensa en la zeolita Beta tratada con vapor. Este material presenta, además, una banda muy débil a 198 ppm que, de acuerdo con los cálculos teóricos realizados, podría tratarse de algo de *p*-metoxiacetofenona sin interaccionar. Aunque los resultados de la Figura 4.13 no permiten llegar a conclusiones definitivas respecto a la influencia del tipo de centros en la actividad catalítica y selectividad hacia la *p*-MAP, sugieren que la selectividad es ligeramente más alta en las zeolitas de menor acidez Lewis, Al-Beta(13) y Al-Beta-HCl(22).

Por otra parte, con el propósito de evaluar la influencia del tipo de agente acilante utilizado en la actividad catalítica de la zeolita Al-Beta(13), se realizaron dos experimentos adicionales con anhídrido acético ($(\text{CH}_3\text{-}^*\text{CO})_2\text{O}$) y ácido acético ($^*\text{CH}_3\text{-COOH}$) como agentes acilantes, utilizando las siguientes relaciones: (Agente acilante/Al= 1) y (Agente acilante)/Anisol= 1). La siguiente figura muestra los espectros de ^{13}C registrados tras la adsorción consecutiva de anhídrido acético y anisol en la zeolita Al-Beta(13).

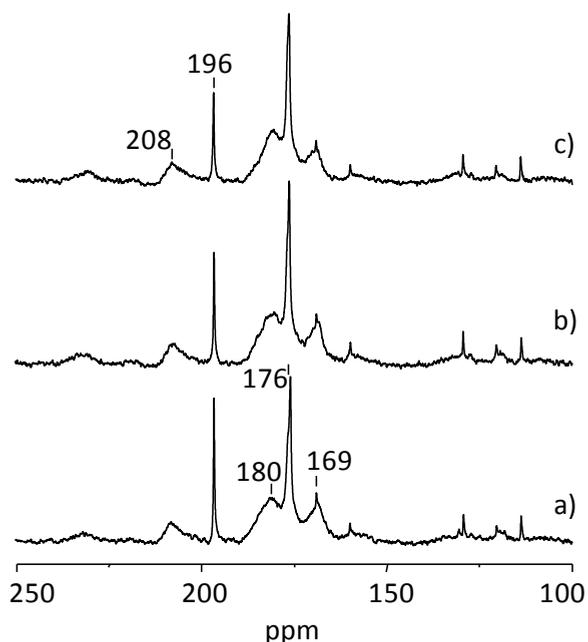


Figura 4.14. Espectros de ^{13}C MAS RMN registrados tras la adsorción consecutiva de anhídrido acético y anisol sobre la zeolita Al-Beta(13) a temperatura ambiente (a) y tras calentar a 323 K durante 30 min (b) y 373 K durante 60 min (c).

El espectro registrado a temperatura ambiente presenta varias diferencias respecto a los obtenidos utilizando cloruro de acetilo. Además de la señal típica de grupos acetilo (169 ppm), que también podría atribuirse a anhídrido libre, se observa la presencia de una señal muy fina a 176 ppm y otra, más ancha, a 180 ppm. De acuerdo con la reacción mostrada en el esquema 4.1, tanto la formación de un grupo acetilo a partir de anhídrido acético como la hidrólisis de este agente acilante implican la formación de una molécula de ácido acético, por lo que las señales a 176 y 180 ppm pueden asignarse al ácido acético libre e interaccionando por puentes de hidrógeno con los centros Brønsted de la zeolita, respectivamente.

Por otra parte, al igual que ocurría para el cloruro de acetilo, a temperatura ambiente ya se aprecia la aparición de la señal de *p*-metoxiacetofenona (208 ppm). Asimismo, se observa una señal fina e intensa a 196 ppm, de producto no interaccionando, que podría deberse a que todos los centros Brønsted se encuentran saturados, lo que favorecería la desorción del producto de reacción. Por último, cabe destacar, que en presencia de anhídrido acético, el anisol tampoco se adsorbe sobre la zeolita.

En el caso del ácido acético, el espectro registrado a temperatura ambiente (Figura 4.15.a) muestra diferencias sustanciales respecto a los obtenidos utilizando cloruro de acetilo o anhídrido acético. Así, además de las señales finas y poco intensas correspondientes al anisol no marcado, se observa la presencia de dos señales a 177 y 181 ppm correspondientes al ácido acético libre e interaccionando por puentes de hidrógeno con los centros Brønsted de la zeolita, respectivamente. No se aprecia la aparición de la señal típica de grupos acetilo (169 ppm) ni la señal correspondiente al producto de reacción (208 ppm). Este resultado indica que la acilación de anisol con ácido acético no tiene lugar en estas condiciones y que, probablemente, se requieran mayores temperaturas de reacción que cuando se utilizan los otros dos agentes acilantes, aunque se deben realizar experimentos adicionales a fin de confirmarlo.

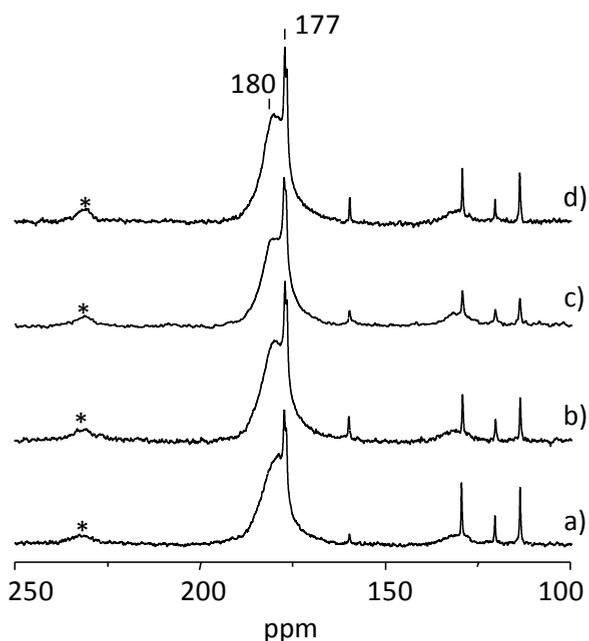
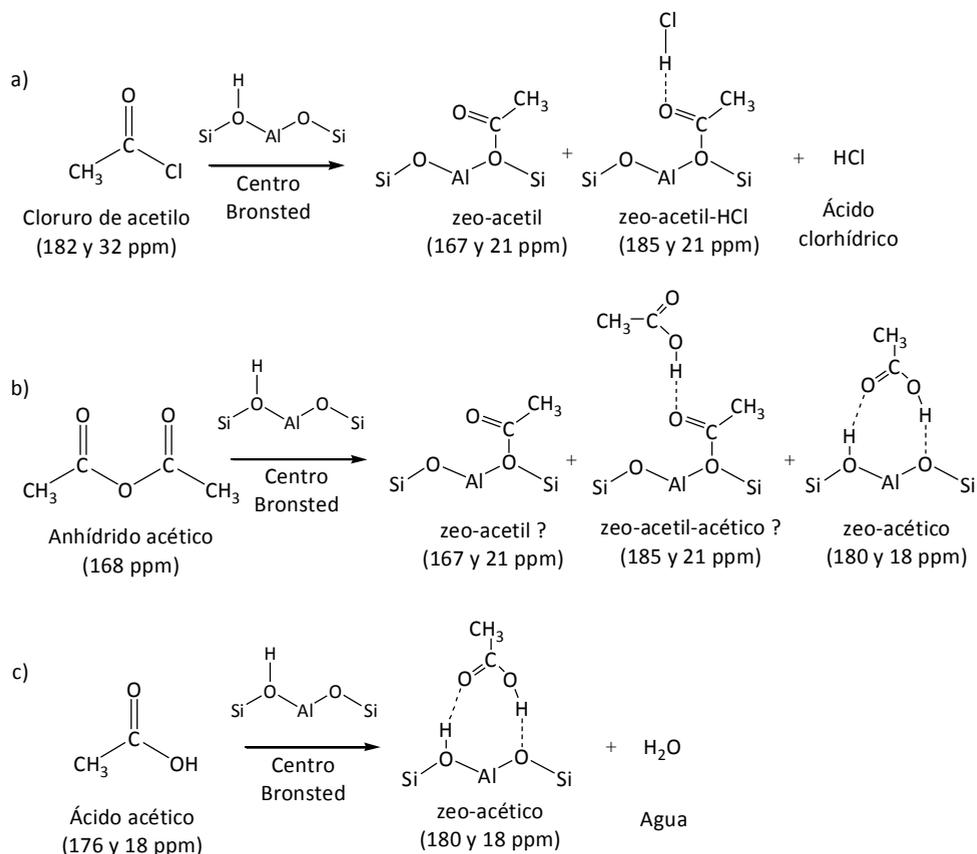


Figura 4.15. Espectros de ^{13}C MAS RMN registrados tras la adsorción consecutiva de ácido acético y anisol sobre la zeolita Al-Beta(13) a temperatura ambiente (a) y tras calentar a 323 K durante 30 min (b); 373 K durante 60 min (c); y 373 K durante 2.5h.

4.5. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo indican que el intermedio formado por la interacción del cloruro de acetilo con los centros ácidos Brønsted presentes en aluminosilicatos son los grupos acetilos (168 y 20 ppm), y no cationes acilio como se considera generalmente. Cuando se emplea ácido acético como agente acilante, éste interacciona con los centros Brønsted mediante puentes de hidrógeno (180 y 18 ppm), no observándose señales que indiquen la formación de grupos acetilo. Asimismo, cuando se utiliza anhídrido acético, se observa la presencia de anhídrido libre (168 ppm) y de ácido acético adsorbido sobre los centros Brønsted, aunque la

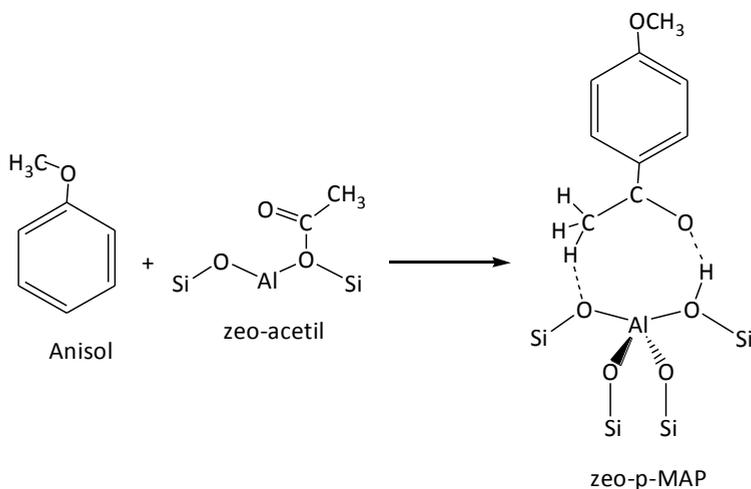
señal a 168 ppm también podría deberse a la formación de grupos acetilo. El siguiente esquema muestra las reacciones propuestas para los distintos agentes acilantes con un centro ácido Brønsted:



Esquema 4.2. Reacciones del cloruro de acetilo (a), anhídrido acético (b) y ácido acético (c) sobre un centro ácido Brønsted.

Por otra parte, los resultados obtenidos no permiten alcanzar conclusiones definitivas acerca de la influencia del tipo de centros, Brønsted y Lewis, y fortaleza ácida en la formación de los intermedios generados en las etapas iniciales de la reacción de acilación.

En cuanto al estudio de la reacción de acilación de anisol, los resultados mostrados indican que la especie reactiva son los grupos acetilos (169 ppm), aunque parece probable que los grupos acetilo puenteados (185 ppm) contribuyan al avance de la reacción. El producto de acilación, *p*-metoxiacetofenona (*p*-MAP), interacciona mediante puentes de hidrógeno con los centros Brønsted de las zeolitas, formando un complejo estable con el catalizador, en concordancia con trabajos previos en los que se atribuye la elevada desactivación del catalizador a la fuerte retención de este producto sobre los centros activos. A continuación, se muestra el esquema de reacción propuesto a partir de estas conclusiones:



Esquema 4.3. Esquema de reacción propuesto para la reacción de acilación de anisol.

Por otra parte, se observa que las moléculas de sustrato, al ser introducidas tras el agente acilante, no se adsorben sobre los centros ácidos Brønsted, sugiriendo que dichos centros interaccionan preferentemente con las moléculas de cloruro de acetilo. Asimismo, la presencia de trazas de agua residual en el sistema provoca la hidrólisis parcial del anisol a fenol y metanol.

Los resultados obtenidos utilizando diferentes agentes acilantes muestran una actividad catalítica muy similar cuando se utilizan cloruro de acetilo o anhídrido acético, mientras que en el caso del ácido acético se requieren mayores temperaturas de reacción. Respecto a los materiales utilizados como catalizadores, las zeolitas tipo BEA presentan una mayor actividad catalítica que las zeolitas del tipo MFI. No obstante, no se observa una clara influencia de la acidez Brønsted y Lewis en la actividad catalítica y selectividad hacia la *p*-MAP.

4.6. Bibliografía

1. A. Corma, M. J. Climent, H. Garcia, J. Primo, *Appl. Catal.*, 49 (1989) 109.
2. S. G. Wagholikar, P. S. Niphadkar, s. Mayadevi, S. Sivasanker, *Appl. Catal. A: Gen.*, 317 (2007) 250.
3. Y. Isaev, J. J. Fripiat, *J. Catal.*, 182 (1999) 257.
4. U. Freese, F. Heinrich, F. Roesner, *Catal. Today*, 49 (1999) 237.
5. A. Chatterjee, D. Bhattacharya, T. Iwasaki, T. Ebina, *J. Catal.*, 185 (1999) 23.
6. Y. Ma, Q. L. Wang, W. Jiang, B. Zuo, *Appl. Catal.*, 165 (1997) 199.
7. K. Gaare, D. Akporiaye, *J. Molec. Catal A: Chem.*, 109 (1996) 177.
8. A. Pandey, A. P. Singh, *Catal. Lett.*, 44 (1997) 129.
9. I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Perot, F. R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, *J. Molec. Catal.*, 93 (1994) 164.
10. I. Neves, F. Jayat, P. Magnoux, G. Perot, F. R. Ribeiro, M. Gubelmann, M. Guisnet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 717 (1994)
11. R. Sreekumar, R. Padmakumar, *Synth. Commun.*, 27 (1997) 777.
12. D. Rohan, C. Canaff, E. Fromentin, M. Guisnet, *J. Catal.*, 177 (1998) 296.
13. E. G. Derouane, C. J. Dillon, D. Bethell, S. B. Derouane-Abd Hamid, *J. Catal.*, 187 (1999) 209.

**5. Reacción de
transposición de
Beckmann en fase
heterogénea**

5.1. Introducción

En la presente investigación, se ha combinado cálculos teóricos y la RMN de sólidos *in situ* para estudiar la naturaleza y localización de los centros activos en la reacción de transposición de Beckmann de dos oximas de diferente tamaño (ciclohexanona y ciclododecanona oximas), empleando como catalizadores zeolitas con diferente tamaño de poro y materiales mesoporosos, con centros activos de distinta naturaleza. Así, se ha investigado la transposición de ciclohexanona y ciclododecanona oximas a ϵ -caprolactama y ω -lauro lactama, respectivamente, sobre aluminosilicatos, silicatos y borosilicatos microporosos tipo BEA y MFI, y mesoporosos tipo MCM-41. La zeolita ZSM-5 posee canales tridimensionales con anillos de 10 miembros y un diámetro de poro estimado de 5.5 Å, mientras que la zeolita Beta tiene canales tridimensionales con anillos de 12 miembros y un diámetro de poro de 6.7 Å. El material mesoporoso MCM-41 (sistema de simetría hexagonal), presenta un sistema ordenado de poros, con un diámetro de poro de 30 Å. Teniendo en cuenta el tamaño molecular de las oximas (ciclohexanona oxima: 4 Å; ciclododecanona oxima: 9 Å), la ciclohexanona oxima cabe perfectamente en los canales de las dos zeolitas y la MCM-41, mientras que la ciclododecanona oxima es demasiado voluminosa como para penetrar en los microporos de las zeolitas Beta y ZSM-5.

Los sólidos puramente silíceos utilizados en este capítulo poseen grupos silanoles de diferente naturaleza, mientras que los aluminosilicatos poseen centros ácidos Brønsted como centros activos. Asimismo, las zeolitas B-sustituidas poseen centros Brønsted de acidez intermedia y defectos estructurales generados por la extracción del boro de red durante el proceso de calcinación. La asignación y caracterización de estos centros se describe en el capítulo 3 de la presente tesis. El seguimiento de la reacción de transposición sobre borosilicatos mediante la RMN de ^{11}B nos permitirá investigar paralelamente los cambios inducidos en la coordinación de los átomos de boro.

5.2. Reacción de transposición de Beckmann en aluminosilicatos cristalinos micro y mesoporosos: centros ácidos Brønsted

5.2.1. Localización de la reacción

Como se ha comentado en el capítulo de introducción de esta tesis, no existen datos concluyentes en cuanto al lugar de adsorción y reacción de la ciclohexanona oxima en las zeolitas del tipo MFI.¹⁻¹³ Algunos autores indican que la oxima y/o la lactama no son capaces de difundir en el interior de los canales y que la reacción debe ocurrir en la superficie externa de los cristales, probablemente en la boca de poro.^{6,8,9,11,13} Otros autores, por el contrario, concluyen que tanto la oxima como la lactama pueden penetrar en el interior de los poros de la zeolita y que la reacción debe tener lugar, al menos en parte, en el interior de los canales.¹⁰

Con el objetivo de comprobar si las oximas y sus correspondientes productos de transposición pueden penetrar en los canales de las zeolitas del tipo BEA y MFI, se calcularon las energías de adsorción mostradas en la siguiente tabla:

Tabla 5.1. Energías de adsorción calculadas para ciclohexanona y ciclododecanona oximas y ϵ -caprolactama y ω -laurolactama en zeolitas de tipo MFI y BEA.

	E_{ads} (kcal.mol ⁻¹) (MFI)	E_{ads} (kcal.mol ⁻¹) (BEA)
Ciclohexanona oxima	-15.2	-27.0
ϵ -caprolactama	-11.0	-20.0
Ciclododecanona oxima	+21.9	-27.3
ω -laurolactama	+79.7	-31.3

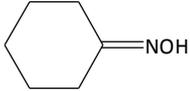
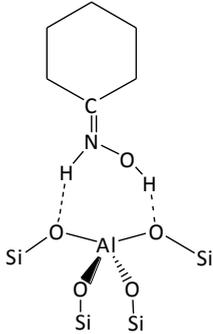
Los resultados obtenidos sugieren que tanto la ciclohexanona oxima como la ϵ -caprolactama son capaces de penetrar en los canales de las zeolitas del tipo BEA y MFI. En el caso de la ciclododecanona oxima y la ω -laurolactama, las energías de

adsorción obtenidas son negativas para la zeolita tipo BEA y positivas para la zeolita tipo MFI, lo que sugiere que ni la oxima ni la lactama son capaces de penetrar en el interior de los poros de este último material.

Con el propósito de confirmar estos resultados, se decidió investigar, mediante RMN de sólidos *in situ*, la adsorción de ciclohexanona y dodecanona oximas y sus productos de transposición sobre la forma ácida de las zeolitas tipo BEA y MFI y el material mesoporoso MCM-41. Para ayudar en la interpretación de los espectros, se realizaron cálculos teóricos para la estimación de los desplazamientos químicos de los posibles complejos formados con un centro ácido Brønsted.

La Tabla 5.2 presenta las energías de adsorción y los desplazamientos químicos, calculados y experimentales del grupo $C=^{15}N$ de la ciclohexanona oxima en su forma aislada e interaccionando con un centro ácido Brønsted (complejo $CHox-N/H$).

Tabla 5.2. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isotropos de ^{15}N del grupo $\text{C}=\text{N}$ calculados y experimentales de la ciclohexanona oxima en su forma aislada y en el complejo CHox-N/H.

		E_{ads} (kcal.mol^{-1})	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ (ppm) ^b
CHox (s)		-	-54.2	-56
CHox-N/H		^a	-141.7	-154

^a $\Delta E = 11.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ más estable que el complejo formado por la interacción de la oxima con el centro de aluminio mediante puentes de hidrógeno.

^b Los valores experimentales se han obtenido tras registrar los espectros a temperatura ambiente de la oxima sólida y adsorbida sobre la zeolita Al-Beta, y tras la reacción a temperaturas crecientes. Estos espectros se explicarán con detalle en posteriores apartados.

En conformidad con resultados previos,¹⁴ los cálculos realizados indican que la interacción de la oxima con un centro ácido Brønsted da lugar a la formación de la oxima N-protonada, $11.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ más estable que el complejo formado por la interacción mediante puentes de hidrógeno entre el centro ácido y el átomo de oxígeno de la oxima (no mostrado). La protonación en el átomo de nitrógeno implica una notable modificación del desplazamiento químico de la señal de ^{15}N (-141.7 ppm) respecto a la de la oxima sólida (-54.2 ppm).

La Figura 5.1 compara los resultados obtenidos al adsorber la ciclohexanona oxima (Figura 5.1.A) y la ciclododecanona oxima (Figura 5.2.B) en las zeolitas ácidas BEA (Si/Al=13) y MFI (Si/Al=15) y el material mesoporoso MCM-41 (Si/Al=15).

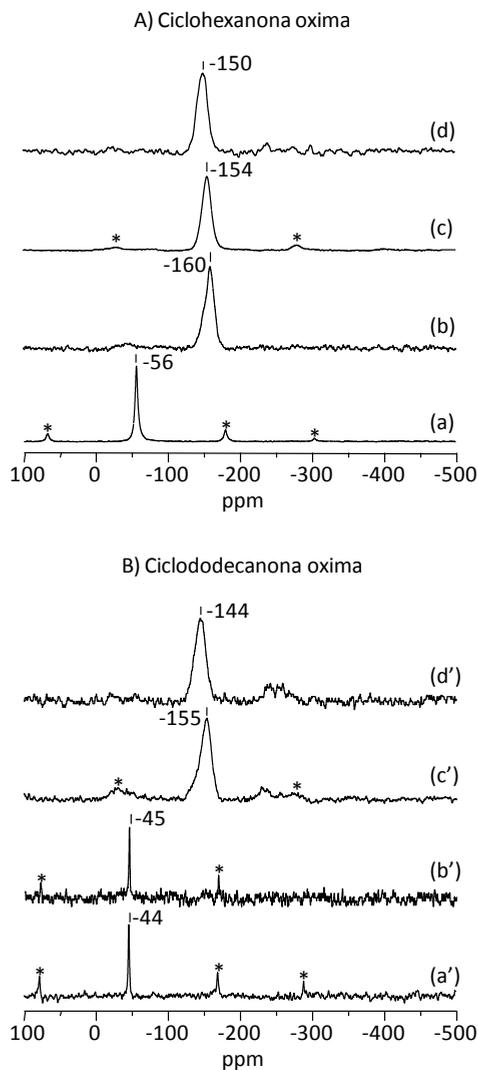


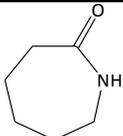
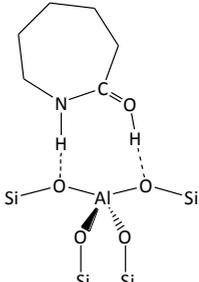
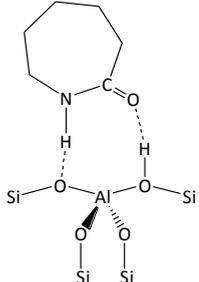
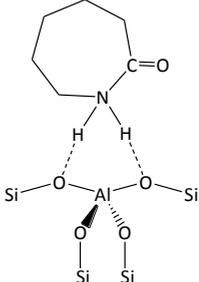
Figura 5.1. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de ciclohexanona oxima libre (a) y ciclododecanona oxima libre (a'), y adsorbidas sobre las zeolitas Al-ZSM-5 (b,b') y Al-Beta (c,c'), y el material mesoporoso Al-MCM-41 (d,d') a temperatura ambiente.

Cuando la ciclohexanona oxima se adsorbe sobre los tres catalizadores, la señal de ^{15}N se ensancha y desplaza a campo alto en el rango de desplazamiento químico entre -150 y -160 ppm, lo que de acuerdo con los cálculos teóricos mostrados, indica la formación de la oxima N-protonada. Resultados muy similares se obtienen para la ciclododecanona oxima sobre la zeolita Beta y el material mesoporoso MCM-41, mientras que en el caso de la zeolita del tipo MFI no se observa desplazamiento en la señal de la oxima, que aparece a -45 ppm. Los resultados de la Figura 5.1 permiten concluir que la ciclohexanona oxima es capaz de penetrar en el interior de la zeolita del tipo MFI incluso a temperatura ambiente, produciéndose su protonación en el átomo de nitrógeno sobre los centros Brønsted. En el caso de la ciclododecanona oxima, no se produce la protonación, ya que esta oxima es demasiado voluminosa como para penetrar en los canales de la zeolita Al-ZSM-5, y los centros ácidos Brønsted situados en la superficie del catalizador se encuentran en muy baja concentración y/o no son capaces de producir su protonación.

Por otra parte, los resultados recogidos en la Figura 5.1. muestran que el desplazamiento químico de ^{15}N de la oxima N-protonada aparece a frecuencias más bajas cuando la oxima se adsorbe sobre MCM-41, BEA y MFI, lo que sugiere que el desplazamiento químico de la señal está relacionado con la fuerza ácida del centro Brønsted, desplazándose a campo alto a medida que aumenta la fuerza ácida del catalizador.¹⁵

La siguiente tabla presenta las energías de adsorción y los desplazamientos químicos, calculados y experimentales del grupo 15N-H de la ϵ -caprolactama aislada e interaccionando con un centro ácido Brønsted (CPL-O/H, CPL-O/Hfijo y CPL-N/H). Los valores experimentales se han obtenido tras registrar los espectros a temperatura ambiente de la oxima sólida y adsorbida sobre la zeolita Al-Beta, y tras la reacción a temperaturas crecientes. Estos espectros se explicarán con detalle en posteriores apartados.

Tabla 5.3. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isotópicos del grupo $^{15}\text{N-H}$, calculados y experimentales, de la ϵ -caprolactama, en su forma aislada y en los complejos CPL-O/H, CPL-O/H_{fijo} y CPL-N/H.

		E_{ads} (kcal.mol ⁻¹)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ (ppm)
CPL (g)		-	-276.8	-275
CPL-O/H		-27.8	-244.5	-240
CPL-O/H _{fijo}		-26.1	-259.1	-260
CPL-N/H		-8.8	-292	-

Los cálculos teóricos realizados indican que la adsorción de la lactama sobre un centro ácido Brønsted produce la formación de la lactama O-protonada (CPL-O/H), más estable que la lactama protonada en el átomo de nitrógeno (CPL-N/H), en concordancia con cálculos teóricos previos.¹⁶ No obstante, la energía calculada para el modelo CPL-O/H_{fijo}, en el que la interacción se produce mediante enlaces de hidrógeno, es únicamente 1.7 kcal.mol⁻¹ menor que la de la estructura CPL-O/H, por lo que podrían coexistir las dos especies. El desplazamiento químico de ¹⁵N de la ε-caprolactama al interaccionar con un centro ácido Brønsted (CPL-O/H, CPL-O/H_{fijo}) se desplaza a campo bajo (-244.5 ppm y -259.1 ppm, respectivamente) respecto a la lactama libre (-276.8 ppm), siendo más acusado cuando se protona en el átomo de nitrógeno (-292 ppm).

La Figura 5.2 muestra los espectros de polarización cruzada de ¹H a ¹⁵N obtenidos tras tratar a 423 K la ciclohexanona oxima (A) y ciclododecanona oxima (B) en los catalizadores zeolíticos del tipo BEA y MFI y el material MCM-41. Como se ha mostrado anteriormente, la ciclododecanona oxima es demasiado voluminosa como para penetrar en los microporos de las zeolitas del tipo MFI, por lo que la reacción de transposición debe tener lugar, necesariamente, en los centros ácidos Brønsted situados en la superficie externa del catalizador, mientras que la ciclohexanona oxima debe reaccionar en los centros localizados en el interior de los poros.

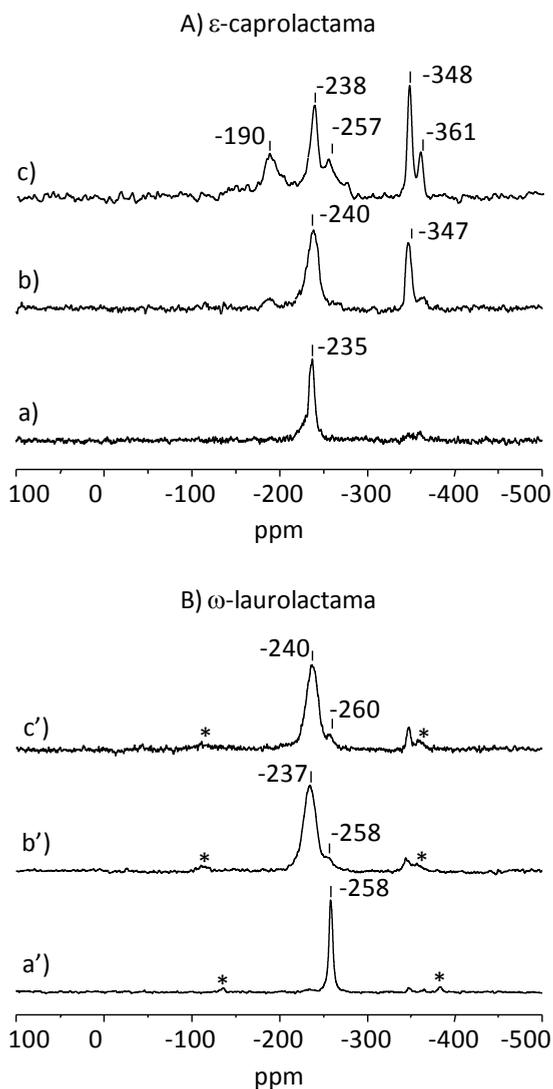


Figura 5.2. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de ϵ -caprolactama (A) y ω -laurolactama (B), adsorbidas sobre las zeolitas Al-ZSM-5 (a,a') y Al-Beta (b,b'), y el material mesoporoso Al-MCM-41 (c,c').

Los espectros obtenidos para la reacción de ciclohexanona oxima (Figura 5.2.A) presentan una señal en el rango de -235 a -240 ppm, junto con un pequeño hombro a -257 ppm en el material MCM-41. De acuerdo con los cálculos teóricos mostrados en la Tabla 5.3, las señales en el rango de -235 a -240 ppm podrían asignarse a lactama O-protonada, formada en los centros Brønsted situados en el interior de los poros, mientras que el hombro a -257 ppm podría atribuirse a la presencia de lactama interaccionando a través de puentes de hidrógeno. Cuando la reacción tiene lugar sobre la zeolita Beta y el material mesoporoso, los espectros registrados muestran señales adicionales atribuidas a productos secundarios, cuya identificación se muestra en posteriores apartados.

Los espectros correspondientes al tratamiento de la ciclododecanona oxima en la zeolita Beta y el material MCM-41 (Figura 5.2.B) presentan la señal de la lactama O-protonada, a aproximadamente -240 ppm, mientras que en la zeolita tipo MFI se observa la señal de lactama interaccionando por puentes de hidrógeno, desplazada a -258 ppm. Dado que la ciclododecanona oxima no es capaz de penetrar en el interior de los canales de esta zeolita, la presencia de la señal a -258 ppm muestra que los centros ácidos Brønsted localizados en la superficie externa son activos en la reacción de transposición.

Así pues, los resultados obtenidos permiten concluir que los centros ácidos Brønsted localizados en el interior de los canales de las zeolitas de tipo BEA y MFI y en el material mesoporoso MCM-41 protonan a las lactamas en el átomo de oxígeno.

Con el propósito de completar el trabajo realizado y evaluar la actividad catalítica y selectividad hacia la lactama de los centros Brønsted, se decidió investigar la reacción de transposición sobre la zeolita Al-ZSM-5 en un rango más amplio de temperaturas. La Figura 5.3 compara los espectros obtenidos para la ciclohexanona oxima y la ciclododecanona oxima en Al-ZSM-5, a temperatura ambiente y tras calentar a distintas temperaturas de reacción.

La reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima en la zeolita Al-ZSM-5 comienza tras el tratamiento a 373 K, como muestra la señal característica de la ϵ -caprolactama O-protonada (-235 ppm), mientras que en el caso de la ciclododecanona oxima es necesario calentar hasta los 423 K para que de comienzo la reacción, observándose a dicha temperatura la señal característica de la ω -laurolactama interaccionando por puentes de hidrógeno con los centros superficiales del catalizador (-258 ppm). Incrementos en la temperatura de tratamiento por encima de los 523 K favorecen, para ambas oximas, la aparición de señales en la zona de aminas, entre -320 y -364 ppm, y en la zona de nitrilos, entre -166 y -200 ppm, debidas a la generación de productos secundarios en reacciones paralelas y/o consecutivas, y cuya asignación se realizará en apartados posteriores.

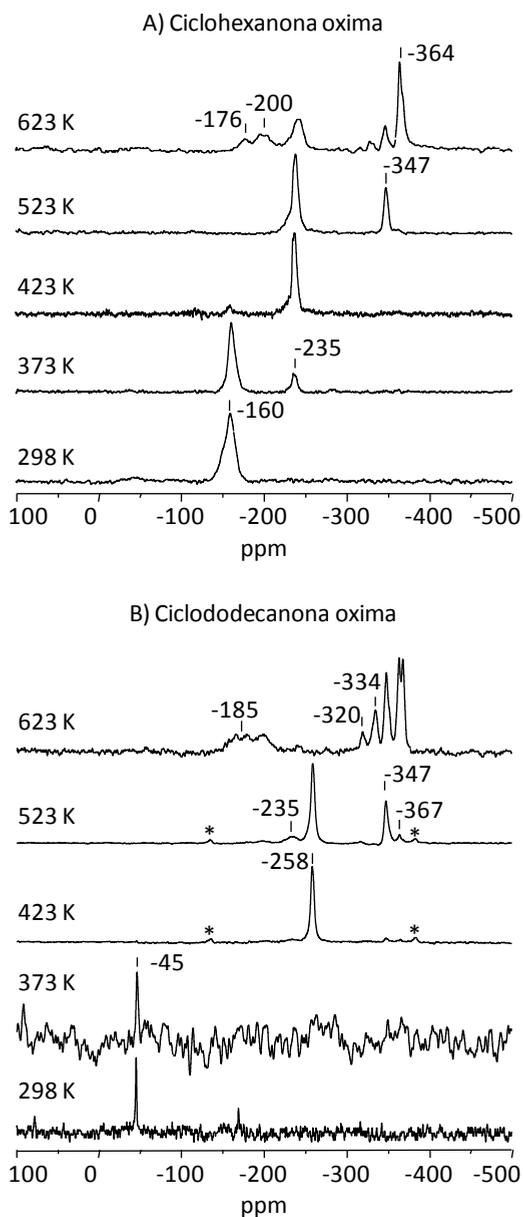


Figura 5.3. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de ciclohexanona oxima (A) y ciclododecanona oxima (B), adsorbidas sobre la zeolita Al-ZSM-5 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

Así pues, los resultados obtenidos en la zeolita del tipo MFI indican que los centros Brønsted localizados en la superficie externa de la zeolita son algo menos activos que los centros situados en el interior de los canales, precisando una mayor temperatura de tratamiento para que se produzca la reacción y obteniéndose una distribución de productos muy similar. La presencia de diferentes señales a altas temperaturas de tratamiento indica la formación de productos secundarios, de acuerdo con resultados de la bibliografía. En estos trabajos se concluye que cuando la reacción tiene lugar a altas temperaturas, los centros Brønsted favorecen la aparición de reacciones secundarias, como apertura de anillos, descomposición o polimerización.^{6,12,17}

5.2.2. Influencia de la topología

Con el objetivo de estudiar el efecto de la topología del catalizador en la actividad catalítica y distribución de productos, se decidió investigar, en un mayor rango de temperaturas, la reacción de transposición sobre la zeolita Al-Beta y el mesoporoso Al-MCM-41. Las Figuras 5.4 y 5.5 muestran los resultados obtenidos para estos materiales, a temperatura ambiente y tras el tratamiento a temperaturas de reacción crecientes.

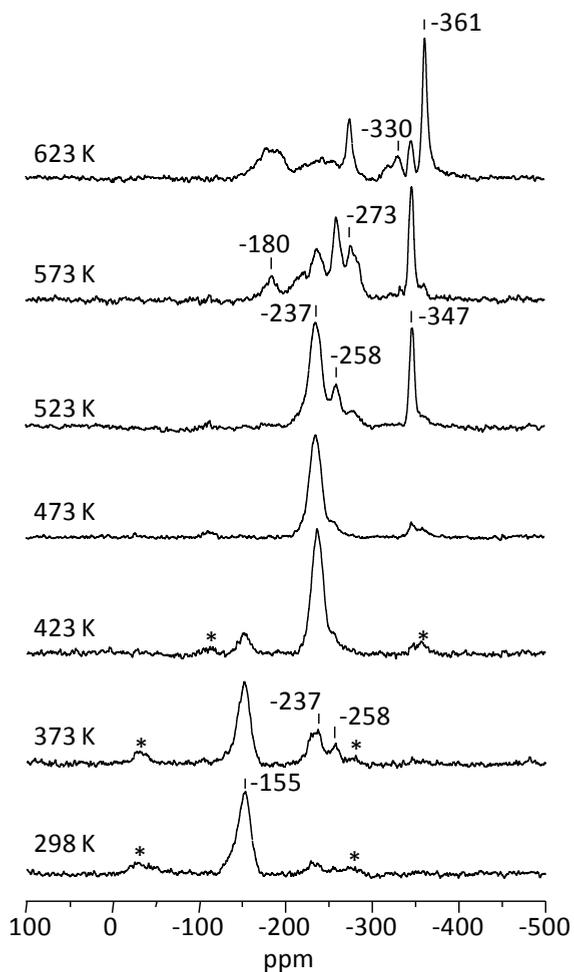


Figura 5.4. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

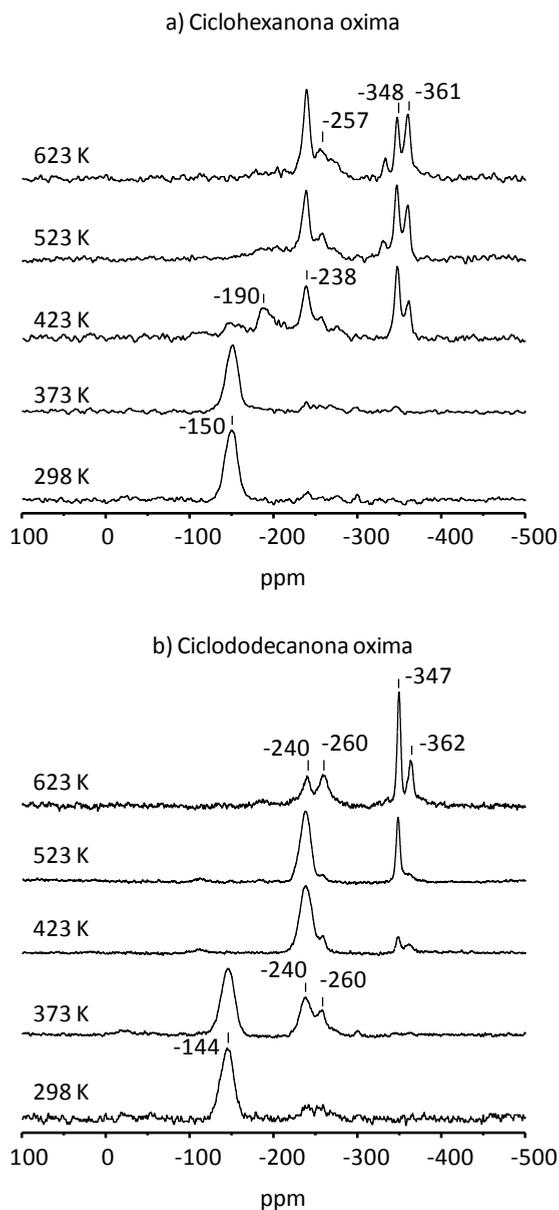


Figura 5.5. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima (a) y ciclododecanona oxima (b) adsorbidas sobre el material mesoporoso Al-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

La comparación de los espectros registrados para la zeolita Beta (Figura 5.4) y el material mesoporoso MCM-41 (Figura 5.5), no muestra diferencias apreciables en cuanto a la temperatura a la que se da la reacción de transposición. La señal a -240 ppm de la ω -laurolactama O-protonada comienza a aparecer tras calentar la ciclododecanona oxima a 373 K en ambos materiales, mientras que para la zeolita Al-ZSM-5, en cuyos canales no puede penetrar la oxima, se debe tratar el sistema a una temperatura algo mayor, 423 K (ver Figura 5.3). La formación de ϵ -caprolactama O-protonada (-240 ppm) comienza a una temperatura algo más baja en la Al-ZSM-5 (373 K) que en el material mesoporoso (423 K), probablemente por la mayor acidez de los centros Brønsted en la zeolita. Estos resultados indican que el tamaño de poro no tiene un efecto muy acusado en la temperatura a la que se inicia la reacción de transposición.

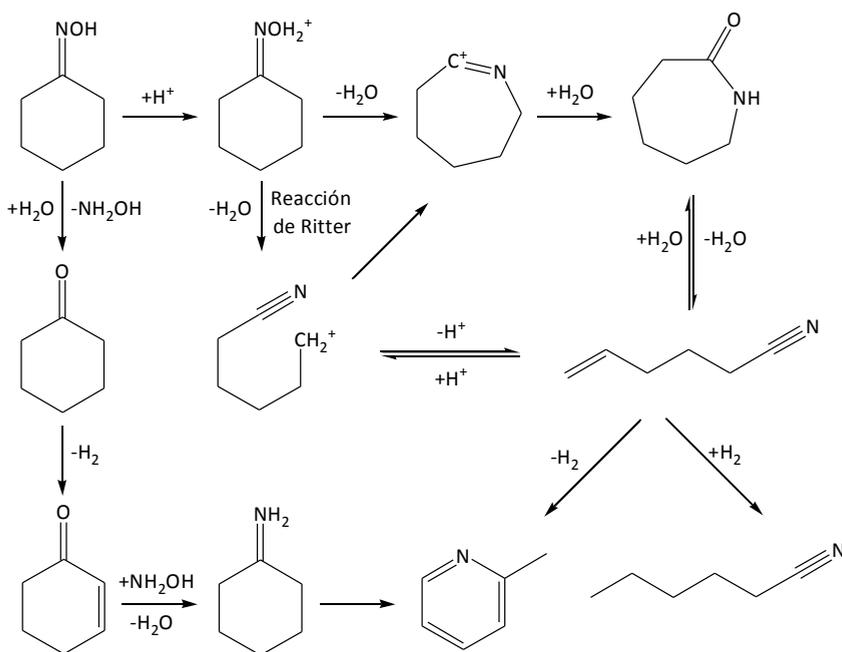
En todos los casos, tras la reacción a 423 K comienzan a aparecer señales en la zona de aminas, entre -300 y -400 ppm, que aumentan de intensidad con la temperatura de reacción, mientras que a altas temperaturas de tratamiento (623 K), se observan señales a -180 y -200 ppm, en la zona típica de los nitrilos. Así, los espectros registrados a 623 K no muestran diferencias sustanciales en cuanto a la distribución de productos procedentes de reacciones secundarias.

5.2.3. Identificación de productos secundarios

Uno de los objetivos de este estudio es la asignación de señales de RMN que aparecen en los espectros mostrados anteriormente y que, probablemente, sean debidas a la aparición de productos secundarios en reacciones paralelas y/o consecutivas. Siguiendo la misma metodología que en apartados anteriores, se han realizado cálculos teóricos para la estimación de los desplazamientos químicos de los posibles productos formados. Además, se han llevado a cabo extracciones de los productos de reacción para su posterior análisis por espectrometría de masas. La identificación de los productos secundarios generados durante la reacción permitirá

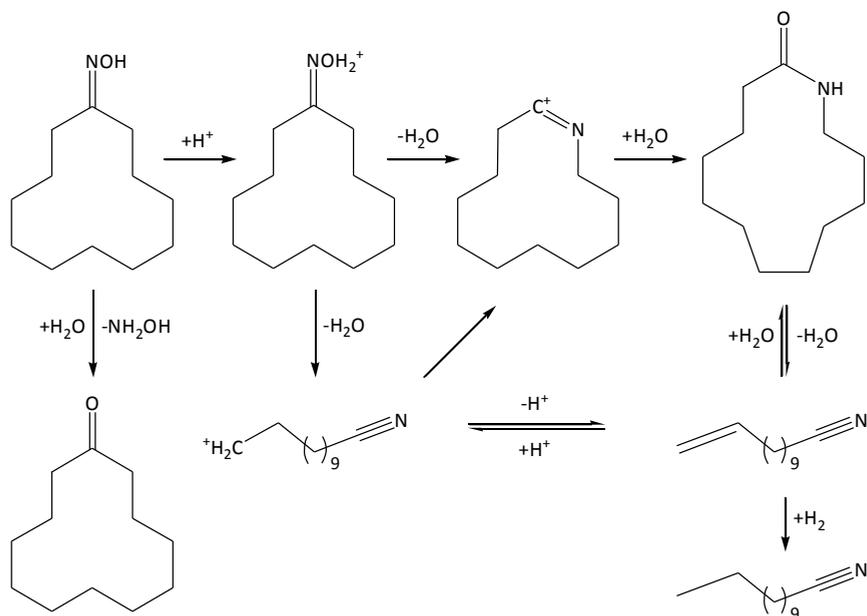
profundizar en el papel jugado por los centros ácidos Brønsted presentes en aluminosilicatos micro y mesoporosos.

Como se indicó en el capítulo de introducción de esta tesis, la mayor parte de los trabajos que existen sobre la transposición de Beckmann concluyen que aunque los centros de acidez Brønsted fuerte presentes en aluminosilicatos son activos en la reacción, a altas temperaturas pueden dar reacciones secundarias como apertura de anillos, descomposición y polimerización, disminuyendo la selectividad hacia la lactama.¹⁷⁻¹⁹ De acuerdo con dichos estudios, los productos secundarios más habituales en la reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima son: cianopenteno, cianopentano, 2-ciclohexen-1-ona, ciclohexanona e hidroxilamina y, ocasionalmente, anilina y 2-metilpiridina.^{2,6,12-13,17} En el Esquema 5.1 se muestra el esquema de reacción que describe la formación de dichos subproductos.



Esquema 5.1. Esquema de reacción de la ciclohexanona oxima. Adaptado de ².

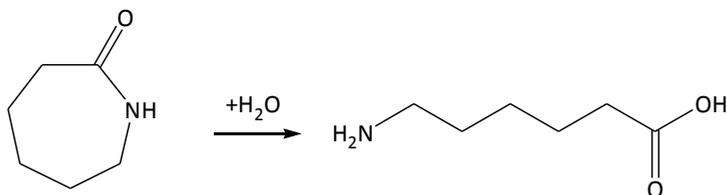
Análogamente, el esquema de reacción para la ciclododecanona oxima es:



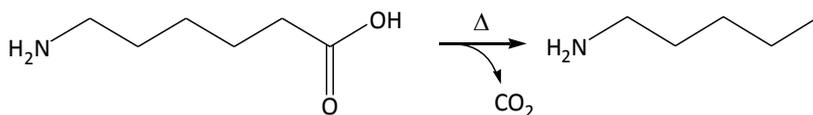
Esquema 5.2. Esquema de reacción de la ciclododecanona oxima.

De acuerdo con los esquemas de reacción mostrados, los productos secundarios más comunes son nitrilos y aminas. Los espectros recogidos en apartados anteriores muestran señales en el rango de desplazamiento químico típico de estos compuestos: entre -300 y -400 ppm para los grupos amino, y entre -150 y -180 ppm para los triples enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$.¹⁸ Así pues, parece probable que las señales que aparecen a -347 y -362 ppm en los espectros registrados a temperaturas de tratamiento entre 423 y 623 K se deban a la formación de distintas aminas y/o aminoácidos. En este sentido, dichas señales podrían atribuirse al aminoácido procedente de la hidrólisis de la lactama (ver Esquema 5.3), que es el primer paso en la ruta hacia la poliamida, o bien a la formación de una amina por descarboxilación del aminoácido (ver Esquema 5.4).¹⁸⁻²⁰ Asimismo, dichas bandas podrían también deberse a la formación de hidroxilamina por hidrólisis de la oxima o bien a amoniaco generado por

descomposición de la hidroxilamina. Las reacciones de hidrólisis se producirían como consecuencia de la presencia de agua residual en el medio de reacción o bien a la actividad de los silanoles presentes en el catalizador.²¹



Esquema 5.3. Reacción de hidrólisis de la ϵ -caprolactama. Adaptado de ¹⁹.



Esquema 5.4. Reacción de descarboxilación del ácido ϵ -aminocaproico. Adaptado de ¹⁹.

Con el propósito de asignar dichas señales, se calculó el desplazamiento químico de los posibles subproductos: ácido ϵ -aminocaproico (en su forma neutra y protonado sobre un centro Brønsted) e hidroxilamina (en fase sólida, fase gas y protonada sobre un centro Brønsted). Los resultados de dichos cálculos se presentan en la tabla que se muestra a continuación:

Tabla 5.4. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos del grupo $^{15}\text{N-H}$, calculados y experimentales, de la hidroxilamina en su forma aislada y en los complejos hidroxilamina-N/H e hidroxilamina-O/H, y del ácido ϵ -aminocaproico en su forma aislada y en el complejo ácido ϵ -aminocaproico-N/H.

	E_{ads} (kcal.mol $^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ (ppm)
Hidroxilamina (g)	-	-282.0	-
Clorhidrato de hidroxilamina (s)	-	-288.5	-288
Hidroxilamina-N/H	^a	-311.0	-
Hidroxilamina-O/H		-190.7	-
Ácido ϵ -aminocaproico	-	-357.8	-362
Ácido ϵ -aminocaproico-N/H	-	-346.5	-347

^a $\Delta E = 27.0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ más estable el modelo hidroxilamina-N/H.

La hidroxilamina libre en fase gas presenta un desplazamiento químico muy similar al del clorhidrato de hidroxilamina. La señal de la hidroxilamina se desplaza a campo alto cuando interacciona con el centro Brønsted a través del átomo de nitrógeno (-311 ppm) y a campo bajo cuando interacciona a través del átomo de oxígeno (-190.7 ppm), produciéndose en ambos casos la protonación de la molécula. Por otra parte, el ácido ϵ -aminocaproico muestra un desplazamiento químico característico del enlace N-H (-357.8 ppm), que se desplaza a campo bajo cuando se protona en un centro Brønsted en su átomo de nitrógeno (-346.5 ppm).

Así pues, de acuerdo con los desplazamientos químicos calculados, las señales observadas a -347 y -362 ppm podrían atribuirse, tentativamente, al ácido ϵ -aminocaproico N-protonado y al ácido ϵ -aminocaproico en su forma neutra, respectivamente, procedentes de la hidrólisis de la ϵ -caprolactama (ver Esquema 5.3).

Por otra parte, en el rango de desplazamientos químicos comprendido entre -150 y -180 ppm, en la zona de nitrilos,¹⁸ las señales que aparecen se pueden deber a la formación de cianopenteno, en el caso de la transposición de ciclohexanona oxima, o a cianoundeceno, en el caso de la ciclododecanona oxima. No obstante, en los espectros entre $T_r = 573$ K y $T_r = 623$ K registrados para la ciclododecanona oxima adsorbida sobre las zeolitas Al-Beta y Al-ZSM-5 (ver Figuras 5.4 y 5.3), se observan señales a campo más alto, entre -180 y -200 ppm. Con el propósito de averiguar si estas señales se pueden atribuir a la interacción de nitrilos con los centros ácidos de los catalizadores, se calculó el desplazamiento químico de una molécula de acetonitrilo en fase gas, protonada e interaccionando sobre un centro ácido Brønsted. Los resultados de dichos cálculos se presentan en la tabla que se muestra a continuación:

Tabla 5.5. Desplazamientos químicos isotropos del grupo $C\equiv^{15}N$, calculados y experimentales, del acetonitrilo en fase gas, protonado y en el complejo acetonitrilo-N/H.

	$\delta^{15}N_{\text{calc}}$ (ppm)	$\delta^{15}N_{\text{exp}}$ (ppm)
Acetonitrilo (g)	-124.2	-
Acetonitrilo N-protonado (g)	-262	-
Acetonitrilo-N/H	-161.6	-180 a -200

El acetonitrilo libre en fase gas presenta un desplazamiento característico del triple enlace $C\equiv N$ (-124.2 ppm), que se desplaza a campo alto cuando interacciona a través de puentes de hidrógeno con el centro ácido Brønsted (-161.6 ppm) y aún más cuando se produce la protonación de la molécula en el átomo de nitrógeno (-262 ppm). Si extrapolamos estos resultados a las moléculas que nos interesan, cianopenteno y cianoundeceno, las señales observadas entre -180 y -200 ppm podrían

atribuirse a moléculas de cianopenteno o cianoundeceno interactuando mediante enlaces de hidrógeno con los centros ácidos de la zeolita.

Con objeto de confirmar las asignaciones realizadas, se prepararon dos muestras de ciclododecanona oxima adsorbida sobre Al-ZSM-5 y sobre Al-MCM-41, y se trataron a $T_r = 623$ K. Tras registrar los espectros de ^{15}N y confirmar la presencia de las señales en la zona de aminas y en la de nitrilos, se llevaron a cabo extracciones sólido-líquido de las muestras. Las disoluciones resultantes se analizaron por espectrometría de masas, pero la baja concentración de los productos formados durante el transcurso de la reacción no hizo posible su identificación mediante dicha técnica.

5.2.4. Efecto del agua en la reacción

Como se ha mostrado en el apartado anterior, la presencia de agua residual en el medio de reacción puede favorecer la hidrólisis de la oxima para dar hidroxilamina, o bien de la lactama para dar su correspondiente aminoácido. Con objeto de estudiar cómo afecta la presencia de agua en la reacción de transposición de Beckmann, se preparó una muestra de ciclododecanona oxima en el material Al-MCM-41 no deshidratado y se registraron los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N ($^1\text{H}/^{15}\text{N}$) a temperatura ambiente y tras el tratamiento a diferentes temperaturas (ver Figura 5.6). El contenido en agua del material no deshidratado era de, aproximadamente, un 15%.

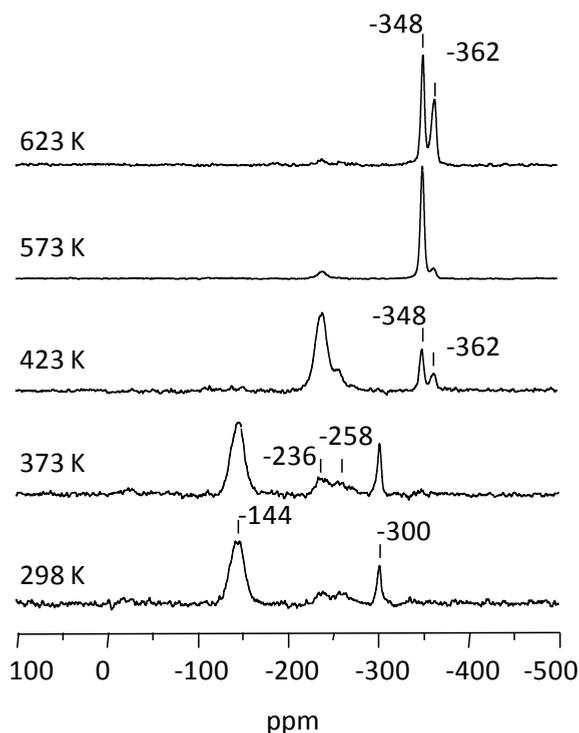


Figura 5.6. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso no deshidratado Al-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

A pesar de la presencia de agua, la ciclododecanona oxima se protona a temperatura ambiente en el átomo de nitrógeno (-144 ppm). Asimismo, se observa una banda de menor intensidad a -300 ppm que, de acuerdo con los cálculos teóricos mostrados en la Tabla 5.4, se puede atribuir a hidroxilamina protonada en el átomo de nitrógeno. Por otra parte, en dicho espectro se observan, además, dos bandas muy poco intensas a -236 y -258 ppm, características de la ω -lauro lactama O-protonada e interaccionando por puentes de hidrógeno con los centros Brønsted del catalizador. La observación de dichas señales antes del tratamiento térmico podría deberse a un

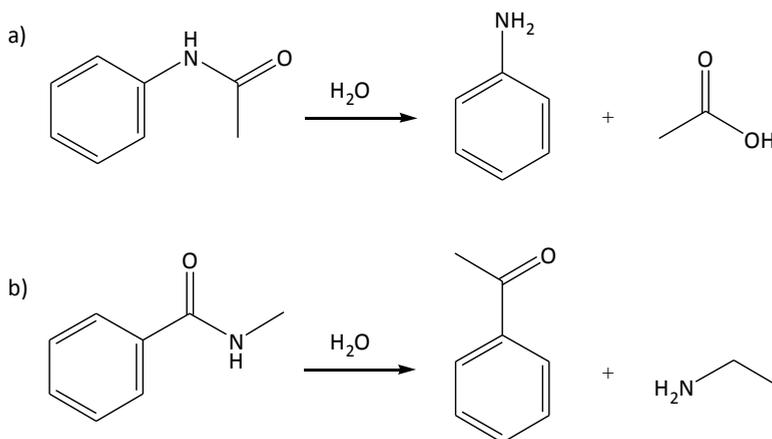
sobrecalentamiento de la muestra durante el proceso de sellado. Tras el calentamiento a 423 K, se aprecia un aumento de intensidad de la banda de lactama O-protonada, apareciendo dos nuevas resonancias a -348 y -362 ppm, atribuidas al ácido aminododecanoico N-protonado y al ácido aminododecanoico neutro, respectivamente.

La comparación de los espectros aquí mostrados con los recogidos en la Figura 5.5, correspondientes a la reacción de la ciclododecanona en este mismo material deshidratado, permite concluir que la presencia de agua en el medio de reacción favorece la formación de productos secundarios. Más concretamente, la existencia de trazas de agua en el medio de reacción favorece un aumento de las intensidades relativas de las señales correspondientes al aminoácido, corroborando su asignación como producto de la hidrólisis de la lactama. Por tanto, en el caso de la reacción de transposición de Beckmann de oximas cíclicas, como ciclohexanona y ciclododecanona oximas, el agua residual favorece la hidrólisis de las mismas a su cetona de partida e hidroxilamina, así como la hidrólisis de la lactama, el producto de la transposición, a su correspondiente aminoácido.

Por otra parte, en el caso de la transposición de oximas lineales como la acetofenona oxima, estudios espectroscópicos *in situ* realizados sobre la zeolita Al-Beta sugieren que la presencia de agua residual en el sistema de reacción favorece la hidrólisis parcial del producto de reacción, acetanilida, para dar anilina, inhibiendo, al mismo tiempo, la formación del isómero de la acetanilida, *N*-metilbenzamida. Hay que mencionar que la reacción de transposición de Beckmann es altamente estereoespecífica. La reacción de la acetofenona oxima en fase heterogénea sobre catalizadores ácidos produce la acetanilida como isómero mayoritario, y *N*-metilbenzamida en una proporción más baja.²² La acetanilida es una amida, relacionada con el paracetamol, que puede ser sintetizada mediante la transposición de Beckmann de acetofenona oxima en fase heterogénea.²²⁻²⁴ A pesar de que esta amida presenta un cierto interés industrial como intermedio en la síntesis de

productos farmacéuticos y como aditivo del agua oxigenada, polímeros, barnices y cauchos, solamente existen unos pocos estudios sobre su síntesis empleando catalizadores sólidos, siendo la mayor parte de los mismos en fase líquida.²²⁻²⁴

En la bibliografía se ha descrito la hidrólisis de los productos de la reacción de transposición de Beckmann, ya sea por la presencia de algo de agua en el medio de reacción o por la actividad de los silanoles presentes en el catalizador.¹¹⁻¹³ Las reacciones de hidrólisis correspondientes se presentan en el siguiente esquema:



Esquema 5.5. Reacciones de hidrólisis de acetanilida (a) y N-metilbenzamida (b).

Con el propósito de determinar el efecto del agua en dicha reacción, se preparó una muestra adsorbiendo acetofenona oxima sobre una zeolita Al-Beta no deshidratada, con una relación oxima/H₂O de 21. Los espectros de polarización cruzada de ¹H a ¹⁵N (¹H/¹⁵N) de la acetofenona oxima adsorbida en la zeolita Al-Beta (oxima/H₂O=21) se muestran en la siguiente figura:

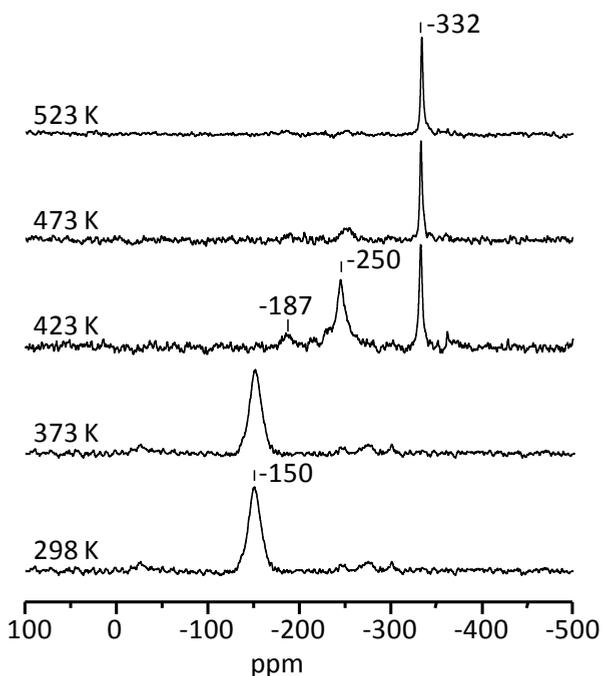


Figura 5.7. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta no deshidratada (relación oxima/ H_2O =21), a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

Al igual que ocurría para las oximas cíclicas, la presencia de agua no inhibe la protonación de la oxima, como indica la presencia de una banda ancha a -150 ppm. Cuando la temperatura de tratamiento alcanza los 423 K, la señal correspondiente a la oxima desaparece, observándose nuevas resonancias en la zona típica de nitrilos (-187 ppm), en la de amidas (-250 ppm) y en la de aminas (-332 ppm). De acuerdo con cálculos teóricos recogidos en la bibliografía,²⁵ la señal a -332 ppm puede ser asignada a anilina, producto de hidrólisis de la acetanilida, protonada sobre los centros Brønsted del catalizador. Por otra parte, el pico de amidas se encuentra ligeramente desplazado a campo alto, apareciendo en una posición similar a la del isómero de la

acetanilida, *N*-metilbenzamida. No obstante, el espectro de ^{15}N registrado no muestra la formación de la *N*-metilbenzamida ni de su producto de hidrólisis, metilamina. Este resultado sugiere que la señal a -250 ppm se corresponde con el producto principal de la transposición, acetanilida y que por tanto, el desplazamiento químico de la misma se modifica por la presencia de agua. Para confirmar dicha asignación, se calculó el desplazamiento químico del complejo formado por la interacción de acetanilida con una molécula de agua, obteniéndose un valor muy próximo al hallado experimentalmente ($\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}} = -248.2$ ppm). Posteriores análisis por espectrometría de masas confirmaron la ausencia *N*-metilbenzamida en los productos de reacción, indicando que la presencia de agua en el medio inhibe la isomerización de la oxima (o bien la migración del metilo en *syn*) durante la transposición. Cuando la temperatura de tratamiento alcanza los 473 K, la hidrólisis de la acetanilida para dar anilina prácticamente se completa, observándose únicamente en el espectro una señal intensa de anilina (-332 ppm) y una señal muy débil de acetanilida (-250 ppm).

5.2.5. Efecto de la concentración de oxima

Con objeto de determinar la influencia de la concentración de oxima en la interacción de reactivos y productos con los centros ácidos Brønsted, así como en la actividad y selectividad de dichos centros en la reacción de transposición, se llevaron a cabo dos experimentos adicionales en los que se adsorbieron ciclohexanona y ciclododecanona oximas en una zeolita Al-ZSM-5 previamente deshidratada, con una relación oxima/Al=1.5. Los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N ($^1\text{H}/^{15}\text{N}$) de la ciclohexanona oxima adsorbida en la zeolita Al-ZSM-5 (oxima/Al=1.5) se muestran en la siguiente figura:

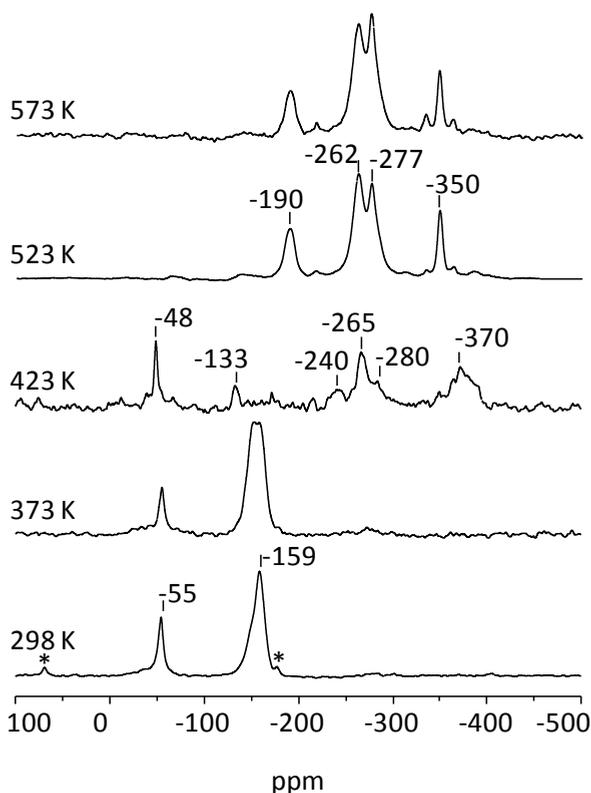


Figura 5.8. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-ZSM-5 (relación ciclohexanona oxima/Al=1.5), a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

A temperatura ambiente, el espectro de ^{15}N muestra la señal característica de la ciclohexanona oxima N-protonada, junto con una señal mucho menos intensa correspondiente a la oxima libre (-55 ppm). Este resultado indica que la concentración de oxima utilizada es superior al número de centros Brønsted presentes en el catalizador y que por tanto, no es posible protonar toda la oxima. Tras tratar el sistema a 423 K, la señal de la oxima protonada desaparece, observándose diferentes señales en la zona de lactamas (-240, -265 y -280 ppm), en la de nitrilos (-133 ppm) y

en la de aminas (-370 ppm). Cuando la temperatura de calentamiento alcanza los 523 K, las señales en la zona de lactamas se hacen más evidentes. El espectro de ^{15}N registrado a dicha temperatura muestra la señal correspondiente a la lactama interaccionando por puentes de hidrógeno con los centros Brønsted del catalizador (-262 ppm), mas una señal a -277 ppm correspondiente a la lactama libre. La presencia de dichas señales sugiere que cuando la concentración de oxima supera el porcentaje de saturación de los centros, la lactama producida no se protona, interaccionando preferentemente mediante puentes de hidrógeno. Asimismo, el espectro registrado presenta las señales correspondientes al cianopenteno N-protonado (-190 ppm) y al aminoácido N-protonado (-350 ppm).

La comparación de estos resultados con los obtenidos tras adsorber la oxima sobre esta misma zeolita con una relación oxima/Al=0.5 (ver Figura 5.3), permite concluir que una mayor concentración de oxima inhibe la formación de la lactama O-protonada. Asimismo, la distribución de productos obtenida indica una mayor selectividad a elevadas temperaturas de tratamiento cuando se trabaja con concentraciones más altas. Esto podría deberse a que gran parte de la lactama se encuentra libre (señal a -277 ppm) y que por tanto, no interacciona con los centros que favorecen la formación de productos secundarios en la reacción. En cuanto a la actividad catalítica, no se aprecian diferencias significativas en la temperatura a la que se da la reacción de transposición (423 K), lo que sugiere que la concentración de oxima no tiene un efecto muy acusado en la actividad del catalizador.

La figura que se muestra a continuación recoge los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N ($^1\text{H}/^{15}\text{N}$) de la ciclododecanona oxima adsorbida en la zeolita Al-ZSM-5 (oxima/Al=1.5). Como se mostró en anteriores apartados, esta oxima es demasiado voluminosa como para penetrar en los canales de la zeolita MFI, por lo que su transposición tiene lugar en la superficie externa del catalizador.

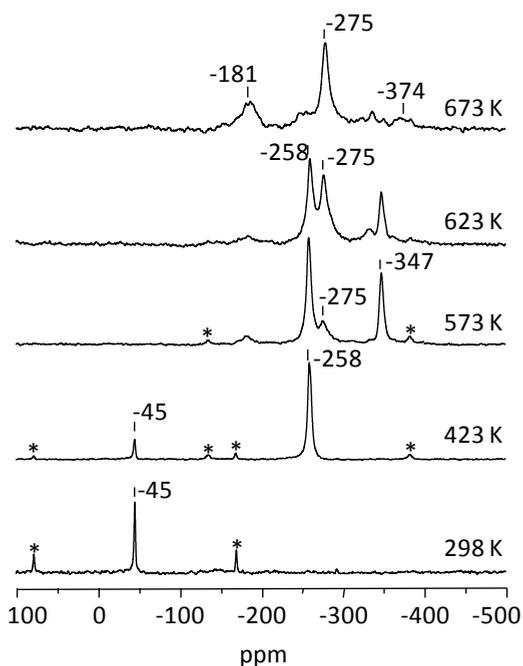


Figura 5.9. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-ZSM-5 (relación ciclododecanona oxima/Al=1.5), a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

Al igual que ocurría para la ciclohexanona oxima, los espectros registrados para una relación ciclododecanona oxima/Al=1.5 no muestran diferencias significativas en cuanto al tipo de interacción de la oxima y la temperatura a la que tiene lugar su transposición. No obstante, los espectros registrados a $T_r > 423$ K muestran una distribución de productos diferente a cuando se trabaja con una relación oxima/Al=0.5, dando lugar a una mayor selectividad hacia la lactama. Así, a 623 K, el espectro de ^{15}N muestra las señales correspondientes a la lactama interaccionando por puentes de hidrógeno (-258 ppm) y a la lactama libre (-275 ppm), junto con una señal más débil atribuida al aminoácido N-protonado (-347 ppm). Por el contrario, el espectro registrado a esta misma temperatura con una relación

oxima/Al = 0.5 (ver Figura 5.3), muestra diferentes señales en la zona de aminas y en la de nitrilos, no observándose ninguna señal de lactama. Al igual que se indicó para la ciclohexanona oxima, esto podría deberse a que gran parte de la lactama se encuentra libre, no interaccionando con los centros que favorecen la formación de productos secundarios.

5.2.6. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este apartado permiten concluir que los centros ácidos Brønsted localizados en el interior de los canales de la zeolita de tipo BEA y en el material mesoporoso MCM-41 protonan la ciclohexanona y la ciclododecanona oxima en el átomo de nitrógeno, y a las lactamas en el átomo de oxígeno.

En el caso de las zeolitas del tipo MFI, la ciclohexanona oxima es capaz de penetrar en el interior de los canales incluso a temperatura ambiente, produciéndose su protonación sobre los centros Brønsted. Contrariamente, la ciclododecanona oxima no se protona, ya que es demasiado voluminosa como para penetrar en los canales de la zeolita Al-ZSM-5, y los centros ácidos Brønsted situados en la superficie del catalizador se encuentran en muy baja concentración y/o no son capaces de producir su protonación.

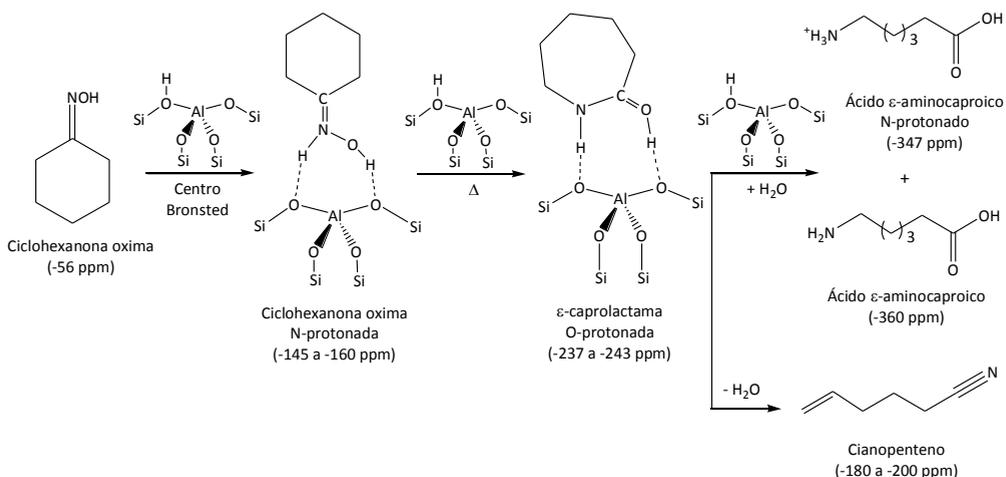
Los centros Brønsted localizados en la superficie externa de la zeolita son algo menos activos que los centros situados en el interior de los canales, precisando una mayor temperatura de tratamiento para que se produzca la reacción y obteniéndose una distribución de productos muy similar. La presencia de diferentes señales a altas temperaturas de tratamiento indica la formación de productos secundarios, identificados como un aminoácido procedente de la hidrólisis de la lactama, y nitrilos, producidos por la deshidratación de las lactamas.

La presencia de agua en el medio de reacción favorece la hidrólisis de las oximas a su cetona de partida e hidroxilamina, así como la hidrólisis de la lactama, el producto de la transposición, a su correspondiente aminoácido.

Una mayor concentración de oxima inhibe la formación de la lactama O-protonada, aunque no se aprecian diferencias significativas en la temperatura a la que se da la reacción de transposición. La selectividad hacia la lactama a elevadas temperaturas de tratamiento es mayor cuando se trabaja con concentraciones más altas, probablemente porque la lactama no interacciona con los centros que favorecen la formación de productos secundarios en la reacción.

En el caso de la transposición de acetofenona oxima, la presencia de agua inhibe la isomerización de la oxima (o bien la migración del metilo en *syn*) durante la transposición, obteniéndose únicamente acetanilida como producto de transposición. Asimismo, la presencia de agua favorece la hidrólisis de la amida a anilina y ácido acético.

En la siguiente figura se muestra el esquema de reacción propuesto, a partir de estas conclusiones, para la reacción de ciclohexanona oxima en un centro Brønsted:



Esquema 5.6. Esquema de reacción propuesto para la reacción de ciclohexanona oxima en un centro ácido Brønsted.

5.3. Reacción de transposición de Beckmann en silicatos cristalinos micro y mesoporosos: grupos silanoles

Los grupos silanoles presentes en materiales micro y mesoporosos son centros activos en la reacción de transposición de Beckmann.^{1,3-5,11,13,26} Con el objetivo de investigar la naturaleza y localización de los grupos silanoles que son activos en la reacción, se decidió realizar un estudio utilizando catalizadores puramente silíceos con diferentes tipos y concentraciones de grupos silanoles.

Como se comentó en el capítulo de introducción de esta tesis, algunos trabajos sobre la transposición de ciclohexanona oxima en fase gas proponen que los grupos silanoles puenteados formando nidos, denominados silanoles “nests”, son los más adecuados para la reacción.^{5,13,26-27} Por ello, se decidió estudiar la reacción mediante RMN de sólidos *in situ*, utilizando una zeolita que denominamos Silicalita-Nests, con grupos silanoles “nests” y, en menor concentración, silanoles aislados en el interior de sus poros (ver Capítulo 3. Procedimiento Experimental). Esta zeolita se preparó por tratamiento básico de la zeolita Silicalita-1, con el fin de generar defectos estructurales del tipo “nests”.

Análogamente al trabajo realizado en aluminosilicatos, se han realizado cálculos teóricos para la estimación de los desplazamientos químicos de los posibles complejos formados con un grupo silanol, a fin de ayudar en la interpretación de los espectros. La Tabla 5.6 presenta los desplazamientos químicos, calculados y experimentales, de la ciclohexanona oxima y de la ϵ -caprolactama aisladas y en los complejos CHox-N/SiOH, CHox-O/SiOH y CPL-O/SiOH. Los valores experimentales se han obtenido tras registrar el espectro a temperatura ambiente de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Silicalita-Nests y tras la reacción a temperaturas crecientes.

Tabla 5.6. Energías de adsorción y desplazamientos químicos de ^{15}N calculados y experimentales, del grupo $\text{C}=\text{N}$ de la ciclohexanona oxima y del grupo $^{15}\text{N-H}$ de la ϵ -caprolactama, aisladas y en los complejos CHox-N/SiOH , CHox-O/SiOH y CPL-O/SiOH .

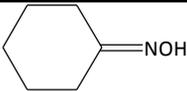
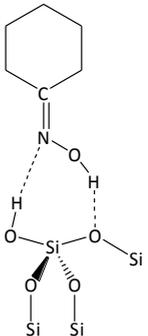
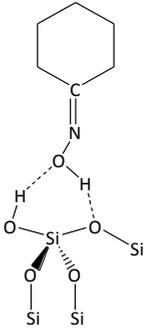
		E_{ads} (kcal.mol^{-1})	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ (ppm)
CHox (s)			-54.2	-57
CHox-N/SiOH		a	-63.7	-
CHox-O/SiOH			-38.7	-48

Tabla 5.6. (Continuación)

	E_{ads} (kcal.mol ⁻¹)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ (ppm)
CPL (g)		-276.8	-
CPL-O/SiOH	-9.6	-268.3	-267

^a $\Delta E = 4.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ más estable el modelo CHox-N/SiOH.

Los cálculos teóricos realizados indican que ni la ciclohexanona oxima ni la ϵ -caprolactama se protonan sobre los grupos silanoles, produciéndose la interacción de las mismas a través de enlaces por puentes de hidrógeno. Así, cuando el átomo de nitrógeno de la ciclohexanona oxima interacciona con el grupo Si-OH de la zeolita (CHox-N/SiOH), la señal de la oxima se desplaza a campo alto (-63.7 ppm) respecto a la señal de la oxima libre (-54.2 ppm), mientras que cuando interacciona el átomo de oxígeno (CHox-O/SiOH), la señal se desplaza a campo bajo (-38.7 ppm). La energía calculada para el modelo CHox-N/SiOH es solamente $4.7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ mayor que la del complejo CHox-O/SiOH por lo que podrían coexistir ambas especies. Por otra parte, el desplazamiento químico del grupo $^{15}\text{N-H}$ de la ϵ -caprolactama al interaccionar con un centro silanol (CPL-O/SiOH) se mueve ligeramente a campo bajo (-268.3 ppm) respecto a la lactama libre (-276.8 ppm). Este efecto en el desplazamiento químico no es tan significativo como en el caso de la protonación de las moléculas de oxima y

lactama sobre los centros ácidos Brønsted, ya que la interacción con los grupos silanoles es mucho más débil.

En la Figura 5.10 se muestran los espectros de ^{15}N obtenidos para la ciclohexanona y ciclododecanona oximas adsorbidas sobre la zeolita Silicalita-Nests, a temperatura ambiente y tras calentar a distintas temperaturas de reacción.

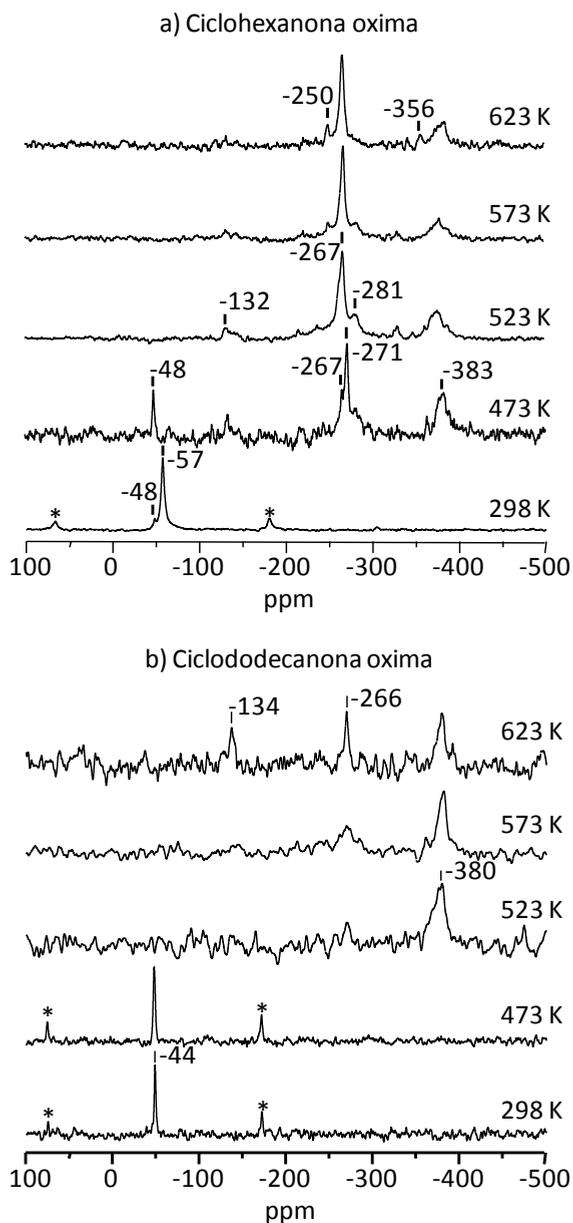


Figura 5.10. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de ciclohexanona oxima (a) y ciclododecanona oxima (b), adsorbidas sobre la zeolita Silicalita-Nests a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

Tal como se mostró para la zeolita Al-ZSM-5, las moléculas de ciclododecanona oxima son demasiado voluminosas (9 Å) para penetrar en los microporos de las zeolitas del tipo MFI (5 Å), por lo que la reacción únicamente puede producirse en los centros localizados en la superficie externa del material. La ciclohexanona oxima, de menor tamaño molecular (4 Å), es capaz de penetrar en los poros de la zeolita y acceder a los centros situados en el interior de los canales. El espectro registrado tras adsorber la ciclohexanona oxima sobre la zeolita Silicalita-Nests muestra dos señales a -48 y -57 ppm que, de acuerdo con los cálculos teóricos, pueden ser atribuidas a la ciclohexanona oxima interaccionando con los grupos silanoles del material a través de su átomo de oxígeno y a la ciclohexanona oxima libre, respectivamente. En el caso de la ciclododecanona oxima, el espectro registrado presenta una señal fina a -44 ppm, típica de la ciclododecanona oxima libre, lo que indica que esta oxima no se difunde en el material puramente silíceo.

Tras el tratamiento a 473 K, se produce la transformación de la ciclohexanona oxima, observándose en el espectro la señal correspondiente a la ϵ -caprolactama interaccionando con un grupo silanol (-267 ppm) y una banda ancha en la zona típica de aminas (-383 ppm). Contrariamente, la transformación de la ciclododecanona oxima, que tiene lugar en los centros superficiales, requiere una temperatura de tratamiento mayor, observándose la señal característica de la ω -lauro lactama (-266 ppm) tras el calentamiento a 573 K. Asimismo, a 523 K se observa la aparición de una banda ancha en la zona de aminas (-380 ppm), y a 623 K en la zona de nitrilos (-134 ppm), indicando una distribución de productos diferente, con una menor selectividad hacia la lactama.

Así pues, los resultados obtenidos indican que los grupos silanoles situados en la superficie externa de la zeolita Silicalita-Nests son menos activos y selectivos hacia la lactama que los silanoles enlazados por puentes de hidrógeno (silanoles "nests") localizados en el interior de los poros. Asimismo, la comparación de estos resultados con los obtenidos sobre el homólogo ácido de este material (ver Figura 5.3),

concuera con los resultados obtenidos en diferentes publicaciones, en las que se muestra la elevada selectividad hacia la lactama obtenida sobre catalizadores puramente silíceos del tipo MFI cuando la reacción se lleva a cabo en fase gas a elevadas temperaturas.¹¹⁻¹²

Por otra parte, con el propósito de profundizar en la actividad y selectividad de los silanoles puenteados y aislados en la reacción de transposición, se decidió estudiar la reacción sobre dos zeolitas Beta: una sintetizada en medio OH (Si-Beta-OH), con una elevada concentración de silanoles puenteados, y otra, sintetizada en medio fluoruro (Si-Beta-F), con una baja concentración de defectos estructurales y predominando los grupos silanoles aislados (ver Capítulo 3. Procedimiento Experimental). La Figura 5.11 compara los resultados obtenidos para la ciclododecanona oxima adsorbida sobre las dos zeolitas Beta:

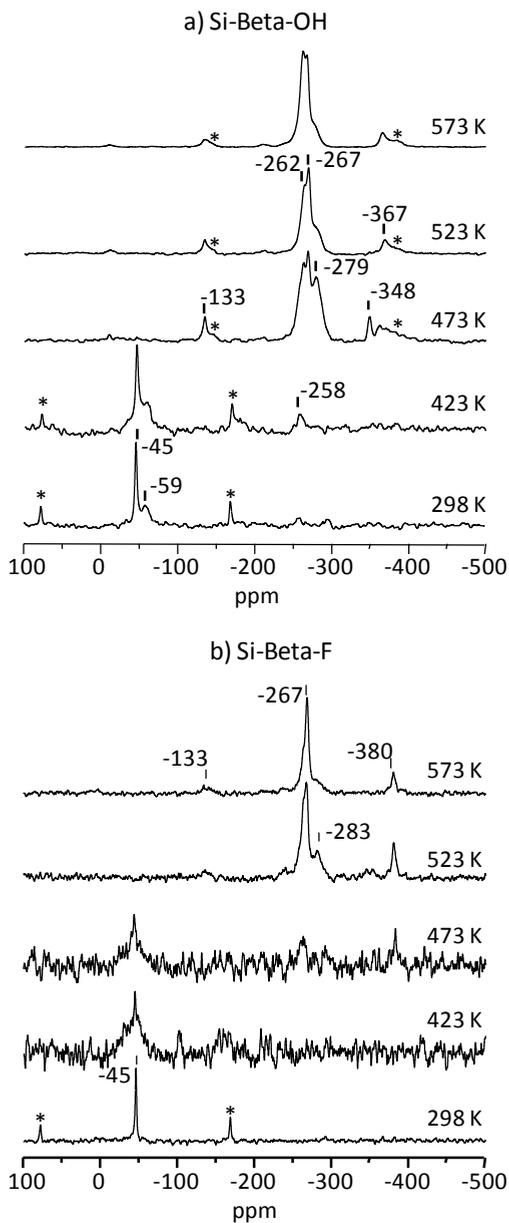


Figura 5.11. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre las zeolitas Si-Beta-OH (a) y Si-Beta-F (b), a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

El espectro de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre Si-Beta-OH a temperatura ambiente es muy similar al registrado para la ciclohexanona oxima sobre la Silicalita-Nests, presentando una banda ancha con dos señales superpuestas correspondientes a la oxima libre (-45 ppm) e interaccionando con los grupos silanoles puenteados a través de su átomo de nitrógeno (-59 ppm). El espectro de esta misma oxima sobre Si-Beta-F presenta únicamente la señal correspondiente a la oxima libre, probablemente por el bajo contenido de grupos silanoles. Tras el tratamiento a 423 K, se observa la aparición de una banda ancha junto con la señal de la oxima libre superpuesta, lo que indicaría que el tratamiento térmico favorece la adsorción e interacción de la oxima con los grupos silanoles internos.

El espectro de la ciclododecanona oxima en Si-Beta-OH tratada a 423 K presenta una banda muy débil en la zona de lactamas que, tras el tratamiento a 473 K pasa a dominar el espectro, presentando contribuciones a -279 y -267 ppm, correspondientes a la ω -lauro lactama libre e interaccionando con los grupos silanoles, respectivamente. La comparación de estos resultados con los obtenidos para la transformación de ciclohexanona oxima en Silicalita-Nests, muestran una mayor actividad catalítica para la Si-Beta-OH, produciéndose la transposición a una temperatura algo menor (423 K).

Por otra parte, cuando la ciclododecanona oxima en Si-Beta-F se trata a 473 K se observa la aparición de una señal muy débil característica de la lactama (-267 ppm) junto con una resonancia en la zona de aminas, a -380 ppm. Este resultado sugiere que los grupos silanoles aislados son algo menos selectivos que los grupos silanoles enlazados por puentes de hidrógeno. Asimismo, la temperatura a la que se da la reacción es mucho menor para la Si-Beta-OH (423 K) que para la Si-Beta-F (473 K), indicando una mayor actividad de los silanoles puenteados frente a los silanoles aislados.

En último lugar, se decidió estudiar la reacción de transposición de ciclohexanona y dodecanona oximas utilizando un material mesoporoso del tipo MCM-41 como catalizador. Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente figura:

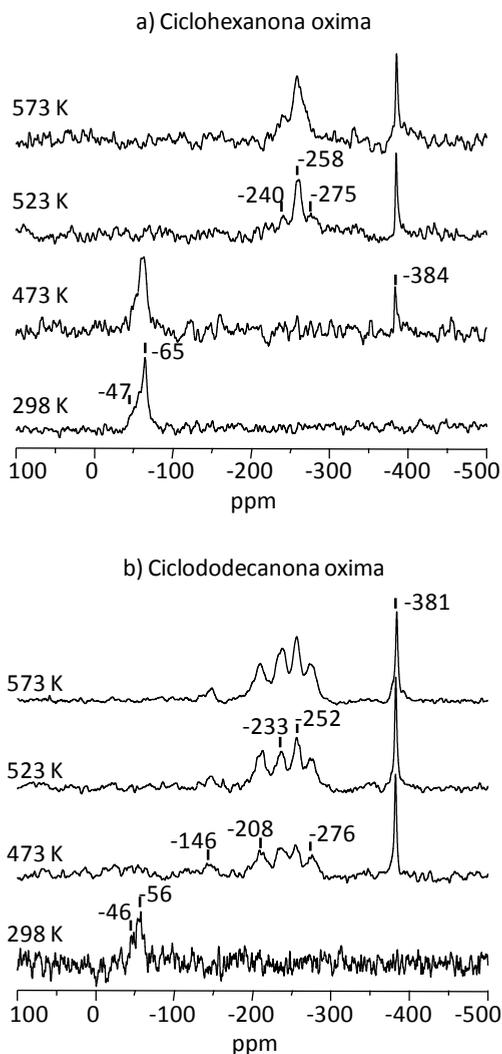


Figura 5.12. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima (a) y ciclododecanona oxima (b) adsorbidas sobre el material mesoporoso Si-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

Los espectros registrados tras la adsorción de las oximas en el material mesoporoso muestran una banda ancha con diferentes contribuciones (-45 a -65 ppm) correspondiente a la oxima adsorbida en el catalizador. Tras calentar la muestra de dodecanona oxima a 473 K, se observa la aparición de diferentes señales en la zona de lactamas (-208, -233, -252 y -276 ppm), en la zona de aminas (-381 ppm) y en la zona de nitrilos (-146 ppm), indicando el inicio de la reacción de transposición. En el caso de la transformación de la ciclohexanona oxima es necesario aumentar la temperatura de tratamiento a 523 K para que de comienzo la reacción, observándose la aparición de diferentes señales en la zona de lactamas, en el rango de -240 a -275 ppm. No obstante, a 473 K ya se aprecia la aparición de una señal en la zona de aminas (-384 ppm).

El material mesoporoso MCM-41 utilizado se caracteriza porque las paredes que conforman los canales no presentan una estructura cristalina, sino que son amorfas. Por tanto, para poder evaluar el efecto de los grupos silanoles localizados en dichas paredes, presumiblemente amorfos, en la actividad catalítica y la selectividad a la lactama se ha escogido una sílice amorfa para estudiar la reacción de transposición de ciclohexanona y dodecanona oximas:

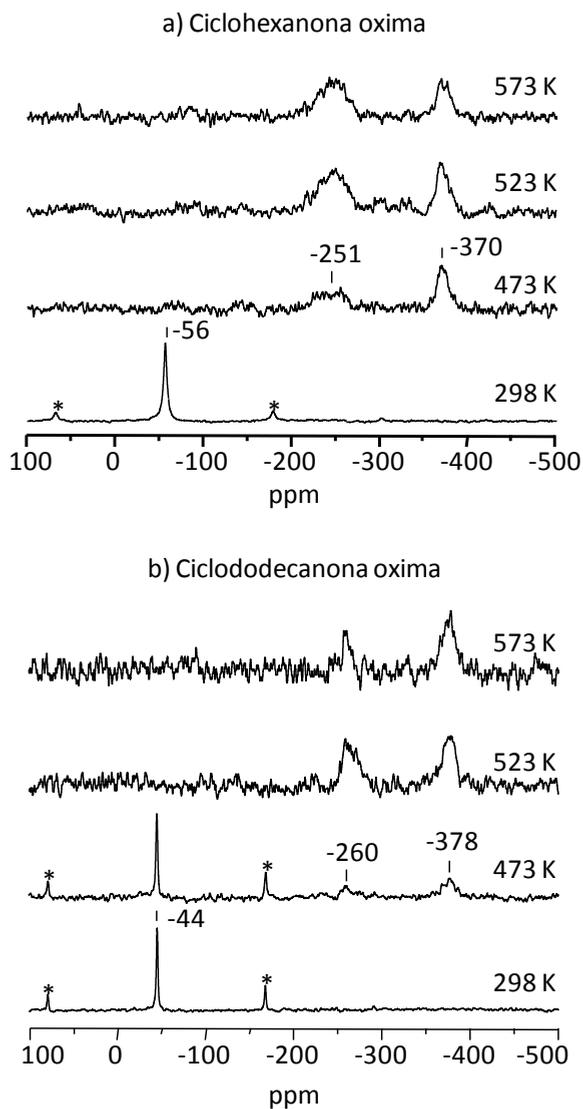


Figura 5.13. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima (a) y ciclododecanona oxima (b) adsorbidas sobre SiO_2 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

Los espectros de ^{15}N adquiridos tras adsorber las oximas en la sílice amorfa, muestran las señales características de la ciclohexanona oxima (-56 ppm) y ciclododecanona oxima (-44 ppm) libres. Tras tratar la muestra de ciclododecanona oxima a 473 K, se observa la aparición de una resonancia a -260 ppm, de la lactama interaccionando por puentes de hidrógeno con los grupos silanoles presentes en el material amorfo, junto con otra señal, localizada en la zona típica de aminas (aprox. -378 ppm). El espectro registrado a esta misma temperatura para la ciclohexanona oxima resulta muy similar al anteriormente descrito, aunque la ausencia de la señal de oxima indica una reactividad algo mayor. Asimismo, los espectros adquiridos a mayores temperaturas muestran una distribución de productos idéntica para las dos oximas.

Los resultados aquí mostrados indican que los grupos silanoles presentes en la sílice amorfa son menos activos que los silanoles puenteados e igual de activos que los grupos silanoles aislados. No obstante, pese a ser activa en la reacción de transposición, la SiO_2 presenta una baja selectividad hacia la lactama, dando lugar a la generación de productos secundarios cuyas señales se localizan en la zona de aminas (-370 a -378 ppm).

5.3.1. Identificación de productos secundarios

Como se mostró en el apartado 5.2.3, los centros ácidos Brønsted presentes en aluminosilicatos micro y mesoporosos favorecen reacciones secundarias como apertura de anillos, descomposición o polimerización,¹⁷⁻¹⁹ siendo los subproductos más habituales nitrilos y aminoácidos. Los estudios publicados utilizando como catalizadores zeolitas y materiales mesoporosos puramente silíceos indican que los grupos silanoles son más selectivos hacia la lactama cuando la reacción se lleva a cabo en fase gas a elevadas temperaturas, observándose una menor desactivación del catalizador.^{1,3-5,11,13,26} Así pues, para identificar los subproductos formados, se han realizado cálculos teóricos de los desplazamientos químicos de los posibles

subproductos, así como extracciones de los productos de reacción para su posterior análisis por espectrometría de masas.

Los espectros presentados en apartados anteriores muestran señales entre -133 y -146 ppm, muy próximas al rango de desplazamiento químico típico de los triples enlaces $C\equiv N$.¹⁸ Con el objetivo de determinar si estas señales pueden ser asignadas a nitrilos interaccionando con los grupos silanoles de los catalizadores, se calculó el desplazamiento químico de una molécula de acetonitrilo interaccionando con un grupo silanol en la zeolita Beta pura sílice. El valor de desplazamiento químico calculado, $\delta^{15}N_{\text{calc}}$, fue de -143.9 ppm, algo menor que para los centros ácidos Brønsted (-161.6 ppm, ver Tabla 5.5) debido, probablemente, a la débil acidez de los mismos.

Si extrapolamos este resultado a las moléculas que nos interesan, cianopenteno y cianoundeceno, las señales observadas entre -133 y -146 ppm podrían atribuirse a moléculas de cianopenteno o cianoundeceno interaccionando mediante enlaces de hidrógeno con los grupos silanoles del catalizador.

Por otra parte, en los espectros mostrados anteriormente se aprecian también señales a, aproximadamente, -380 ppm, en el rango de desplazamiento químico típico de los grupos amino.¹⁸ Así, parece probable que dichas señales se deban a la formación de distintas aminas y/o aminoácidos, procedentes de la hidrólisis de la lactama, algo de hidroxilamina generada por la hidrólisis de la oxima o bien a amoniaco generado en la descomposición de la hidroxilamina. Las reacciones de hidrólisis se deberían a la presencia de agua residual en el medio de reacción o bien a la actividad de los silanoles presentes en el catalizador.²¹ Con el propósito de asignar dichas señales, se calculó el desplazamiento químico de los posibles subproductos interaccionando con un grupo silanol: ácido ϵ -aminocaproico e hidroxilamina. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5.7 Energías de adsorción y desplazamientos químicos isotópicos calculados del grupo $^{15}\text{N-H}$ de la hidroxilamina en los complejos hidroxilamina-N/SiOH e hidroxilamina-O/SiOH, y del ácido ε -aminocaproico en el complejo ácido ε -aminocaproico-N/SiOH.

	E_{ads} (kcal.mol $^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ (ppm)
Hidroxilamina-O/SiOH	a	-275
Hidroxilamina-N/SiOH		-293
Ácido ε -aminocaproico-N/SiOH	-	-351.6

^a $\Delta E = 4.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ más estable el modelo Hidroxilamina-O/SiOH.

De acuerdo con los desplazamientos químicos calculados para el ácido ε -aminocaproico y la hidroxilamina, parece poco probable que la señal a -380 ppm se corresponda con alguno de los productos mencionados. Por todo ello, con el fin de asignar la señal a -380 ppm, se prepararon dos muestras de ciclododecanona oxima adsorbida sobre la SiO_2 y sobre el material mesoporoso Si-MCM-41, y se trataron a 473 K. Tras medir los espectros de ^{15}N y confirmar la presencia de las señales a -146 y -381 ppm para la Si-MCM-41, y a -378 ppm para la SiO_2 , se llevaron a cabo extracciones sólido-líquido de las muestras. Las disoluciones resultantes se analizaron por espectrometría de masas, obteniéndose varios compuestos de diferente peso molecular. Tras la reacción de la ciclododecanona oxima en Si-MCM-41, se detectaron dos productos de peso molecular 182 u.m.a. y un tercer compuesto con 198 u.m.a., mientras que cuando la reacción se realiza en SiO_2 solamente se detectaron dos compuestos: uno, con 182 u.m.a. y otro, con 198 u.m.a. De acuerdo con los fragmentos obtenidos, los compuestos con 182 u.m.a. se corresponderían con cianoundeceno y ciclododecanona, mientras que el de 198 u.m.a. se asignaría a ω -laurolactama.

Así pues, los resultados obtenidos mediante espectrometría de masas indican que la reacción de hidrólisis de la ciclododecanona oxima a su correspondiente cetona e hidroxilamina se produce paralelamente durante el transcurso de la reacción de transposición. Pese a que no se observa ninguna señal que pueda ser asignada a hidroxilamina, parece probable que ésta se descomponga por efecto de la temperatura para dar amoníaco, observándose por tanto la señal a -380 ppm. Asimismo, las extracciones realizadas permiten confirmar la asignación de la señal a -146 ppm a cianoundeceno interaccionando con los grupos silanoles del catalizador. La ausencia del aminoácido en los productos de reacción analizados sugiere, además, que es necesaria la presencia de centros Brønsted para que tenga lugar la hidrólisis de la lactama

5.3.2. Efecto de la presencia de agua en el medio de reacción

Como se ha mostrado en el apartado anterior, la presencia de agua residual en el medio de reacción puede favorecer la hidrólisis de la oxima a su correspondiente cetona e hidroxilamina. Con objeto de estudiar cómo afecta la presencia de agua en la reacción de transposición de Beckmann, se preparó una muestra de ciclododecanona oxima adsorbida sobre el material Si-MCM-41 no deshidratado y se registraron los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N ($^1\text{H}/^{15}\text{N}$) a temperatura ambiente y tras el tratamiento a diferentes temperaturas (ver Figura 5.14). El contenido en agua del material no deshidratado era de, aproximadamente, un 6%.

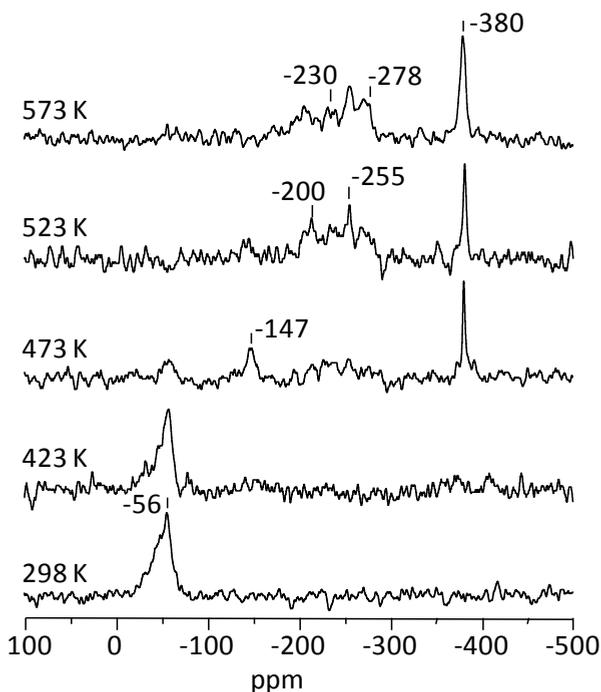


Figura 5.14. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso no deshidratado Si-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

A temperatura ambiente, el espectro de la oxima adsorbida en Si-MCM-41 no deshidratada presenta una banda ancha, a -56 ppm, indicando la adsorción de la oxima en el material. Al aumentar la temperatura de tratamiento a 473 K, se observa la aparición de una señal fina en la zona típica de aminas, a -381 ppm, probablemente generada por la descomposición de la hidroxilamina a amoníaco. Asimismo, el espectro presenta una señal a -147 ppm, característica del cianoundeceno interaccionando con los grupos silanoles del catalizador. Tras calentar el sistema a 523 K, la reacción de transposición se completa en su totalidad, desapareciendo la banda correspondiente a la oxima y observándose nuevas señales en la zona de lactamas (-200, -230, -255 y -278 ppm) que pueden ser atribuidas a diferentes

interacciones de la ω -lauro lactama con el catalizador mesoporoso, salvo en el caso de la banda a -278 ppm, asignada a ω -lauro lactama libre.

La comparación de los espectros aquí mostrados con los recogidos en la Figura 5.12, correspondientes a la ciclododecanona adsorbida sobre este mismo material deshidratado, permite concluir que la presencia de agua en el medio de reacción no tiene un efecto muy acusado en la evolución de los espectros para la Si-MCM-41. No obstante, cabe destacar que la señal a -380 ppm presenta una anchura algo mayor, lo que sugiere un mayor grado de hidrólisis de la oxima.

En el caso de oximas lineales como la acetofenona oxima, se ha demostrado que la presencia de agua residual tiene un efecto muy acusado cuando se emplean catalizadores con centros ácidos Brønsted (ver apartado 5.2.4). Asimismo, en el caso de materiales puramente silíceos, se ha demostrado que únicamente se obtiene como producto de la transposición la acetanilida y que, por tanto, su isómero, *N*-metilbenzamida, requiere de la presencia de centros Brønsted. Con el propósito de determinar el efecto del agua en la reacción de transposición de acetofenona oxima en catalizadores puramente silíceos, se preparó una muestra adsorbiendo acetofenona oxima sobre una zeolita Silicalita-Nests no deshidratada, con una relación oxima/H₂O de 7, mas una segunda muestra utilizando el catalizador deshidratado. Los espectros de polarización cruzada de ¹H a ¹⁵N (¹H/¹⁵N) de la acetofenona oxima adsorbida en la zeolita Silicalita-Nests deshidratada y sin deshidratar (oxima/H₂O=7) se muestran en la siguiente figura:

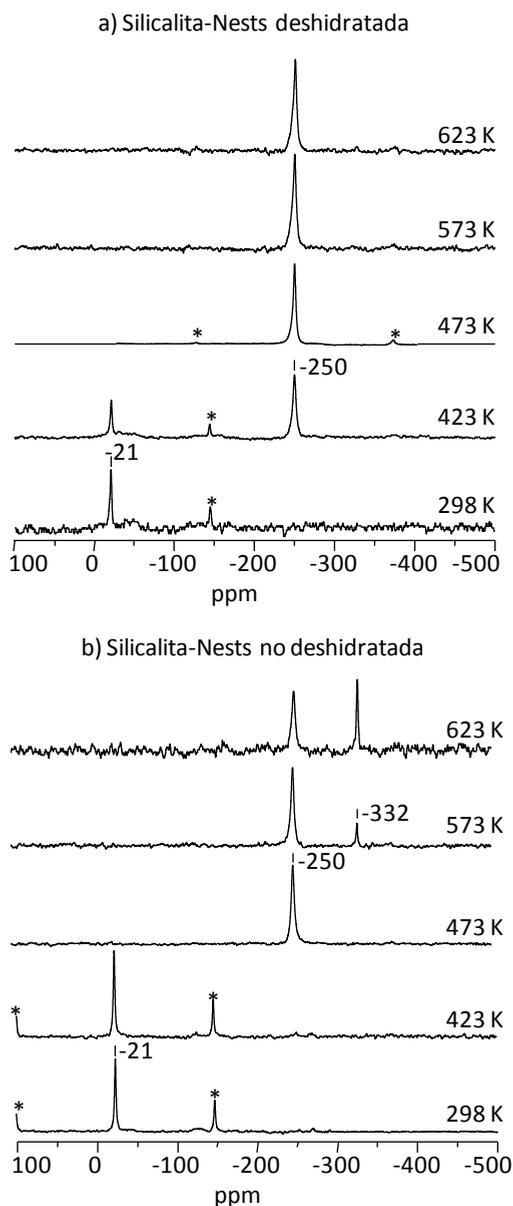


Figura 5.15. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Silicalita-Nests deshidratada (a) y sin deshidratar (b), a temperatura ambiente, y tras calentar a temperaturas crecientes.

A temperatura ambiente, el espectro registrado para la zeolita deshidratada muestra la señal característica de la oxima sólida (-21 ppm) y, tras el tratamiento a 423 K, una señal a -250 ppm, característica de la acetanilida interaccionando con los grupos silanoles. Posteriores incrementos en la temperatura de calentamiento no producen ninguna modificación en los espectros registrados, no apreciándose la aparición de señales de productos secundarios. Por el contrario, en el caso de la zeolita no deshidratada, es necesario aumentar la temperatura a 473 K para que se de la reacción de transposición, observándose una señal débil de anilina (-332 ppm) a temperaturas de reacción superiores a los 523 K, indicando la hidrólisis parcial del producto de reacción, acetanilida.

5.3.3. Efecto de la concentración de oxima

Con el objetivo de determinar la influencia de la concentración de oxima en la interacción de reactivos y productos con los grupos silanoles, así como en la actividad y selectividad de dichos centros en la reacción de transposición, se llevó a cabo un experimento adicional adsorbiendo ciclododecanona oxima en una zeolita Silicalita-Nests previamente deshidratada, con una relación oxima/Al=1.5. Los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N ($^1\text{H}/^{15}\text{N}$) se muestran en la siguiente figura:

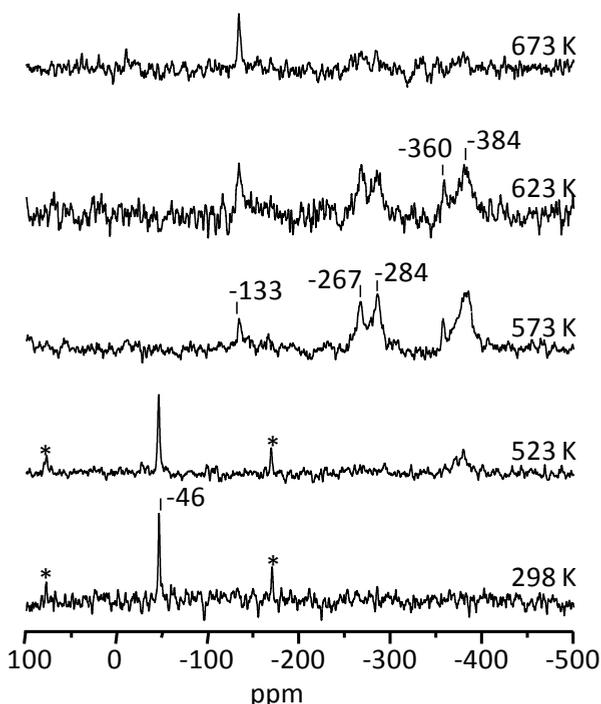


Figura 5.16 Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre la zeolita Silicalita-Nests (relación oxima/centro=1.5) a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes.

El espectro registrado tras la adsorción de la oxima muestra una señal a -46 ppm, correspondiente a la oxima sólida. Tras calentar la muestra a 573 K, se observa la aparición de la señal característica de la lactama interaccionando con los grupos silanoles (-267 ppm), indicando que la reacción de transposición ha tenido lugar. Asimismo, se aprecian diferentes señales en la zona de aminas (-381 ppm), en la zona de nitrilos (-146 ppm) y a -284 ppm. La comparación de estos espectros con los correspondientes a la Figura 5.10 sugiere que la concentración de oxima no tiene una gran influencia en la reacción de transposición. Pese a que la temperatura a la que se da la reacción es algo mayor en la muestra más concentrada, la distribución de

productos obtenida es prácticamente idéntica, observándose también una baja selectividad hacia la lactama por la formación de nitrilos y aminas en reacciones secundarias. La diferencia más significativa sería la aparición de una señal a -284 ppm tras el tratamiento a 573 K. Dado el desplazamiento químico que presenta, dicha señal podría asignarse a algo de hidroxilamina formada por hidrólisis de la oxima o también a lactama en fase gas.

5.3.4. Conclusiones

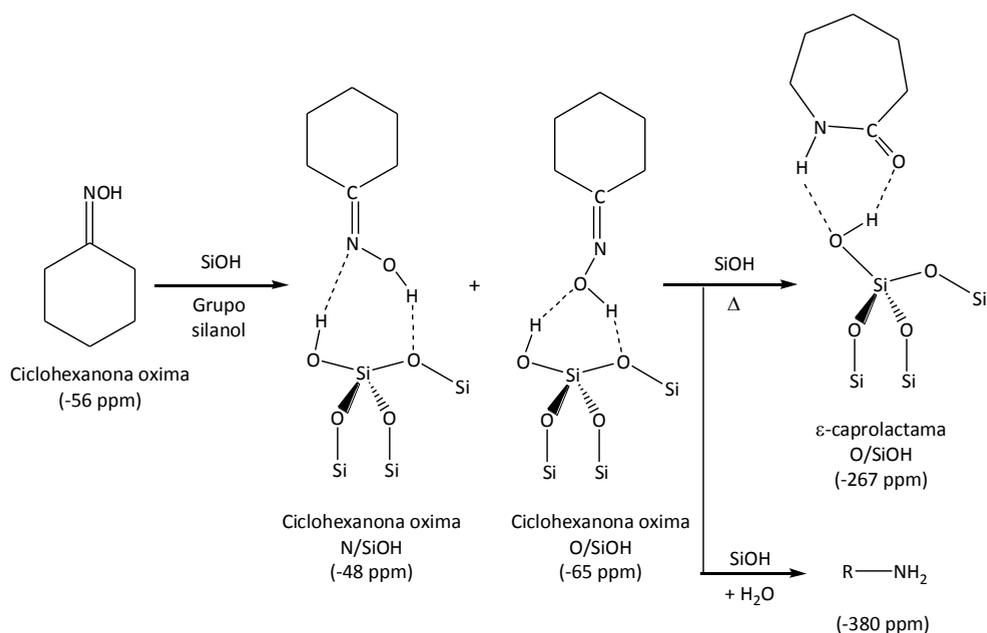
Los resultados obtenidos en este apartado indican que ni las oximas ni las lactamas se protonan sobre los grupos silanoles, produciéndose la interacción de las mismas a través de enlaces por puentes de hidrógeno.

Los grupos silanoles aislados son menos activos y selectivos hacia la lactama que los silanoles enlazados por puentes de hidrógeno o silanoles “nests”, localizados en el interior de los poros.

La presencia de señales a altas temperaturas de tratamiento indica la formación de productos secundarios, identificados como algún tipo de amina o bien hidroxilamina procedente de la hidrólisis de la oxima, y nitrilos, producidos por la deshidratación de las lactamas. Así, la presencia de agua en el medio de reacción parece favorecer la hidrólisis de las oximas a su cetona de partida e hidroxilamina.

No se observa una notable influencia de la concentración de oxima en la actividad catalítica y en la selectividad hacia la lactama.

En la siguiente figura se muestra el esquema de reacción propuesto, a partir de estas conclusiones, para la reacción de ciclohexanona oxima en un grupo silanol:



Esquema 5.7. Esquema de reacción propuesto para la reacción de ciclohexanona oxima en un grupo silanol.

5.4. Reacción de transposición de Beckmann en borosilicatos cristalinos microporosos

La reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima ha sido estudiada empleando como catalizadores zeolitas B-sustituidas,^{26,28} donde los átomos de boro de la red generan centros ácidos más débiles que los análogos con aluminio. Estos trabajos concluyen que los centros activos para la reacción son grupos silanoles vecinales o defectos estructurales generados por la extracción del boro de la red durante el proceso de calcinación.^{26,28} Sin embargo, trabajos realizados utilizando RMN de sólidos *in situ* concluyen que la ciclohexanona oxima N-protonada se forma a temperatura ambiente sobre la zeolita B-ZSM-5.²⁹ La caracterización estructural de este tipo de materiales mediante RMN de sólidos ha mostrado que el enlace entre el átomo de boro coordinado trigonalmente y los oxígenos de red puede romperse por hidratación, sustituyéndose los enlaces B-O-Si por grupos B-OH, y restablecerse

posteriormente mediante la deshidratación del catalizador.³⁰⁻³⁴ Así, la coordinación de los átomos de boro puede variar de tetraédrica, en una muestra completamente hidratada, a trigonal, en el estado deshidratado.³⁰⁻³² Asimismo, se ha sugerido que los átomos de boro en posiciones tetraédricas se encuentran asociados con cationes que no forman enlaces covalentes con la red de la zeolita, como Na^+ , NH_4^+ o protones hidratados.²⁸

Así pues, el seguimiento de la reacción de transposición en estos materiales mediante la RMN de ^{15}N y ^{11}B , combinada con cálculos teóricos, permitirá estudiar la actividad y selectividad de este tipo de centros en la reacción de transposición, así como para investigar los cambios inducidos en la coordinación de los átomos de boro.

5.4.1. Cálculos teóricos

5.4.1.1. Validación del modelo de clúster de zeolita

Por analogía con el clúster utilizado para representar un centro ácido Brønsted en sólidos aluminosilicatos, la primera elección para la simulación de un centro ácido en la zeolita B-Beta fue un clúster compuesto por un átomo de boro y cuatro grupos $-\text{OSi}-$ en su primera esfera de coordinación, con un protón compensando la carga negativa. Este modelo, denominado T5, no resultó adecuado en la predicción de los resultados experimentales (ver Capítulo 3. Procedimiento Experimental), por lo que se construyó un clúster de mayor tamaño compuesto por 21 tetraedros, denominado 21T.

Para evaluar la validez del modelo 21T, se calculó la estructura del centro de boro compensado por un protón, intercambiado con Na^+ y de los complejos de interacción resultantes tras la adsorción de una serie de moléculas sonda: amoníaco, piridina, acetona y agua. Asimismo, se comparó el desplazamiento químico isótopo de ^{11}B calculado, con los datos experimentales recogidos en la bibliografía. La coordinación de los átomos de boro y la geometría del centro de adsorción se definió a partir de dos distancias características que aparecen representadas en la Figura

5.17: $av(rB-O_b)$, la distancia media del enlace entre el átomo de boro y los tres oxígenos en coordinación trigonal; y $rB-O_a$, la distancia entre el átomo de boro y el oxígeno perteneciente al grupo silanol adyacente.

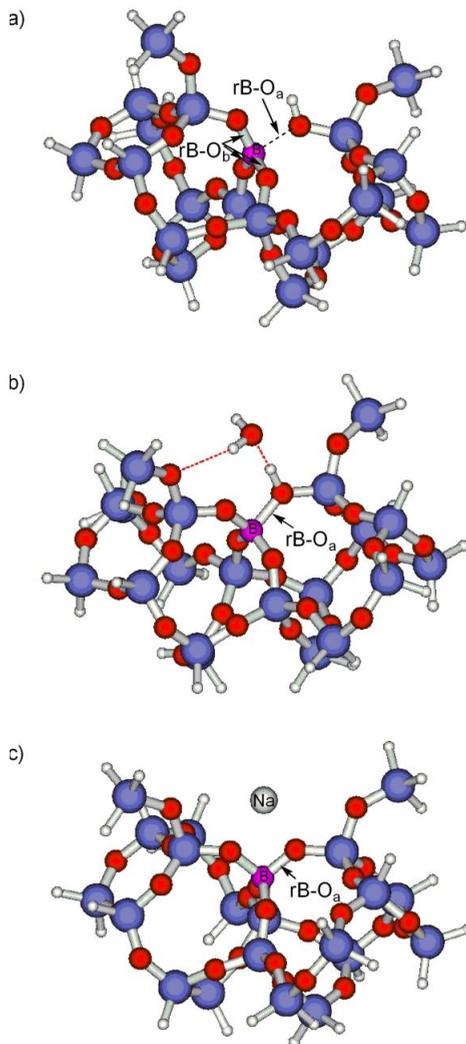


Figura 5.17. Estructuras optimizadas del modelo de clúster 21T (a), agua adsorbida en el clúster 21T (b), y clúster 21T intercambiado por Na^+ (c). Las esferas coloreadas corresponden a diferentes tipos de átomos: rojo, O; blanco, H; rosa, B; y azul, Si.

La Tabla 5.8 muestra los valores de estas dos distancias características, $av(rB-O_b)$ y $rB-O_a$, obtenidas de los clústers optimizados, mientras que la Tabla 5.9 recoge los desplazamientos químicos calculados de ^{11}B ($\delta^{11}B_{calc}$) y experimentales ($\delta^{11}B_{exp}$) recogidos en la bibliografía.

Tabla 5.8. Distancia entre el átomo de boro y el oxígeno perteneciente al grupo silanol adyacente ($rB-O_a$) y distancia media de enlace entre el átomo de boro en coordinación trigonal $av(rB-O_b)$, definidas en la Figura 5.17

	$rB-O_a$	$av(rB-O_b)$
Centro Brønsted	1.956	1.389
Na ⁺ intercambiado	1.513	1.457
+ NH ₃	1.553	1.444
+ piridina	1.530	1.447
+ H ₂ O	1.701	1.417
+ 2H ₂ O	1.633	1.426
+ 3H ₂ O	1.549	1.445
+ (CH ₃) ₂ CO	1.704	1.414

Tabla 5.9. Desplazamientos químicos isótopos de ^{11}B y ^{15}N calculados para los modelos que simulan un centro de boro (Figura 5.17.a), del centro intercambiado con Na^+ (Figura 5.17.b), y tras la adsorción de amoníaco, piridina, agua (Figura 5.17.c) y acetona. También se incluyen los desplazamientos químicos isótopos de ^{11}B y ^{15}N experimentales recogidos en la bibliografía.

	$\delta^{11}\text{B}_{\text{calc}}$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ (ppm)	$\delta^{11}\text{B}_{\text{exp}}$ (ppm)	Ref.	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ (ppm)	Ref.
Centro	10.5	-	10.5	31,32	-	-
Brønsted						
Na^+ intercambiado	-3.6		-3.5 a -3.7	31	-	-
+ NH_3	-3.3	-365.3	-3.9	34	-341.2 ^a -353 a -364 ^b	35 36
+ piridina	-2.9	-168.5	-3.6	34	-169 ^c	37
+ H_2O	0.6	-			-	-
+ $2\text{H}_2\text{O}$	1.5	-			-	-
+ $3\text{H}_2\text{O}$	-3.4	-	-3.5 a -3.7	31	-	-
+ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1.1	-	10.5	34	-	-

^a ^{15}N -cloruro amónico.

^b ^{15}N -amoniaco adsorbido sobre la zeolita HY.

^c ^{15}N -cloruro de piridinio.

Como se muestra en la Figura 5.17.a, la optimización de la geometría del clúster de zeolita indica, de acuerdo con los resultados experimentales, que en la zeolita deshidratada el boro se encuentra coordinado trigonalmente, de manera que la distancia $r\text{B-O}_a$ (1.956 Å) es mayor que $av(r\text{B-O}_b)$ (1.389 Å) y el protón forma un silanol adyacente (ver Tabla 5.8). Asimismo, el desplazamiento químico isótopo de ^{11}B calculado para el centro ácido Brønsted, $\delta^{11}\text{B}_{\text{calc}}=10.5$ ppm, es idéntico al valor

experimental hallado para el boro trigonal. La optimización del clúster intercambiado con Na^+ muestra que las distancias $r\text{B-O}_a$ y $av(r\text{B-O}_b)$ son muy similares y que, por tanto, los átomos de boro están en coordinación tetraédrica. El desplazamiento químico isótopo de ^{11}B calculado cambia, además, a $\delta^{11}\text{B}_{\text{calc}} = -3.6$ ppm, en consonancia con las observaciones experimentales realizadas para zeolitas con boro intercambiadas con Na^+ (ver Tabla 5.9).

Las simulaciones realizadas para la adsorción de moléculas sonda como amoníaco y piridina muestran a estas moléculas protonadas sobre los centros ácidos, siendo los desplazamientos químicos de ^{15}N calculados muy similares a los hallados experimentalmente. La similitud entre las distancias $r\text{B-O}_a$ (1.53-1.55 Å) y $av(r\text{B-O}_b)$ (1.44-1.45 Å) (ver Tabla 5.8) indica que los átomos de boro presentan una coordinación tetraédrica, siendo la geometría resultante análoga a la mostrada en la Figura 5.17.c para el clúster intercambiado por Na^+ . Los desplazamientos químicos isótopos de ^{11}B se encuentran, además, en el rango -2.9 a -3.3 ppm, muy próximos a los valores experimentales obtenidos para el boro en posiciones tetraédricas.

Por el contrario, las simulaciones realizadas para la adsorción de una o dos moléculas de agua indican que el protón ácido permanece enlazado a la red de la zeolita, formando un grupo hidroxilo puente Si-OH-B como en las zeolitas con aluminio (ver Figura 5.17.b). La distancia optimizada entre el átomo de boro y el oxígeno del grupo silanol adyacente, $r\text{B-O}_a$, calculada en presencia de una o dos moléculas de agua (1.6 - 1.7 Å), presenta un valor intermedio entre una coordinación tetraédrica (~ 1.5 Å) y una trigonal (~ 1.9 Å), y el desplazamiento químico isótopo calculado, $\delta^{11}\text{B}_{\text{calc}}$, se encuentra próximo al del boro coordinado tetraédricamente. No obstante, se ha demostrado experimentalmente que los átomos de boro poseen coordinación tetraédrica en la forma hidratada de las zeolitas B-sustituídas, admitiéndose que este cambio de coordinación está asociado con la formación de un catión hidronio. De hecho, cuando una tercera molécula de agua se incluye en el modelo teórico, el protón ácido se transfiere espontáneamente, obteniéndose un

cación hidronio solvatado, en concordancia con cálculos teóricos previos realizados para las zeolitas con aluminio. La distancia r_{B-O_a} (1.55 Å) es, en este caso, muy similar a la distancia $av(r_{B-O_b})$ (1.45 Å) y el desplazamiento químico calculado es de -3.4 ppm, muy próximo al obtenido experimentalmente para el boro tetraédrico.

Experimentalmente, los espectros de ^{11}B de las zeolitas con boro tras la adsorción de acetona presentan las señales cuadrupolares características del boro en posición trigonal, no produciéndose la protonación de la molécula de acetona. Los resultados obtenidos en las simulaciones también indican que la molécula de acetona no se protona, produciéndose la interacción con el protón ácido de la zeolita mediante puentes de hidrógeno. Sin embargo, el entorno del boro se modifica y el protón ácido forma un grupo hidroxilo puente Si-OH-B, al igual que se describió para los complejos con una o dos moléculas de agua. Así, el valor optimizado para la distancia r_{B-O_a} (1.7 Å) es mayor que el obtenido para la distancia $av(r_{B-O_b})$ (1.41 Å), por lo que la geometría del centro es intermedia entre la característica del boro tetraédrico y la del boro trigonal. De esta manera, aunque no se produce la protonación del adsorbato, el desplazamiento químico isótropo calculado, $\delta^{11}\text{B}_{\text{calc}}=1.1$ ppm, es más próximo al desplazamiento del boro en coordinación tetraédrica que en coordinación trigonal, aunque experimentalmente el desplazamiento es más típico del boro trigonal. De esta forma, en la simulación de la adsorción de una molécula, el ^{11}B puede aparecer en coordinación tetraédrica aunque no haya transferencia del protón al adsorbato, por lo que para predecir si la protonación de las moléculas de adsorbato tiene lugar, es aconsejable combinar RMN de ^{11}B del centro de la zeolita con RMN de ^{13}C o ^{15}N de la molécula adsorbida.

5.4.1.2. Estudio de la naturaleza de la interacción oxima/amida-centro ácido de boro

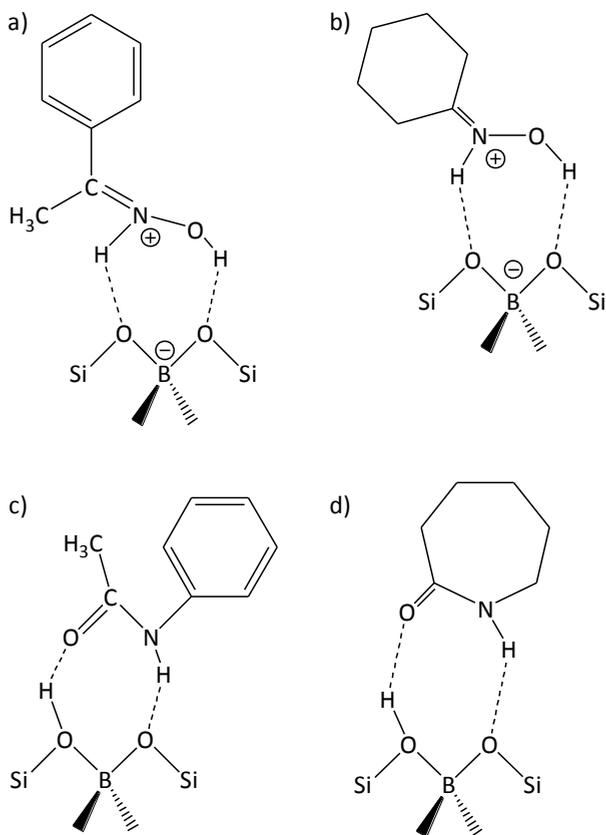


Figura 5.18. Estructuras optimizadas de acetofenona oxima (a), ciclohexanona oxima (b), acetanilida (c) y ϵ -caprolactama (d), adsorbidas sobre un centro de boro en la zeolita B-Beta.

La Figura 5.18 muestra los complejos de interacción de acetofenona oxima y ciclohexanona oxima, y sus productos de transposición, acetanilida y ϵ -caprolactama, respectivamente, con un centro de boro en la zeolita Beta empleando el clúster de zeolita de 21 T de la Figura 17.a. Las distancias medias características, $\text{av}(\text{rB}-\text{O}_b)$ y

$rB-O_a$, y los desplazamientos químicos de ^{11}B y ^{15}N calculados se recogen en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Distancias entre el átomo de boro y el oxígeno perteneciente al grupo silanol adyacente ($rB-O_a$), distancia media de enlace entre el átomo de boro en coordinación trigonal $av(rB-O_b)$, y desplazamientos químicos isotropos de ^{11}B y ^{15}N calculados para los modelos de acetofenona oxima y ciclohexanona oxima, y sus productos de transposición, acetanilida y ε -caprolactama, respectivamente, con un centro de boro en la zeolita Beta

	$rB-O_a$	$av(rB-O_b)$	ΔH_{ads} (kcal/mol)	$\delta^{11}B_{calc}$ (ppm)	$\delta^{15}N_{calc}$ (ppm)	$\delta^{11}B_{exp}$ (ppm)	$\delta^{15}N_{exp}$ (ppm)
Acetofenona oxima N-protonada	1.520	1.458	-	-3.1	-150.0	-2.0	-149
Ciclohexanona oxima N-protonada	1.499	1.460	-	-3.6	-152.5	-2.1	-155
Acetanilida	1.699	1.418	2.4	1.6	-244.0	-10.5	-246
Acetanilida O- protonada	1.540	1.449	0	-2.8	-226.3	-	-
ε -caprolactama	1.655	1.422	0	-0.7	-263.6	-10.5	-251

De acuerdo con los cálculos aquí mostrados, las moléculas de acetofenona y ciclohexanona oxima capturan el protón ácido de la zeolita, aunque la acidez sea menor que la de un centro Brønsted asociado a aluminio. Con la protonación de la oxima, el boro adquiere coordinación tetraédrica (ver similitudes en las distancias $rB-O_a$ y $av(rB-O_b)$ mostradas en la Tabla 5.10), en concordancia con los resultados experimentales mostrados en posteriores apartados y también recogidos en la

bibliografía. Asimismo, los desplazamientos químicos calculados $\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ y $\delta^{11}\text{B}_{\text{calc}}$ concuerdan con los resultados obtenidos experimentalmente (ver Tabla 5.10).

En cuanto a los productos de transposición, acetanilida y ϵ -caprolactama, los cálculos teóricos realizados indican que la ϵ -caprolactama O-protonada devuelve espontáneamente el protón al centro ácido Brønsted, mientras que la acetanilida protonada en el átomo de oxígeno presenta una mayor estabilidad que las especies formando puentes de hidrógeno, aunque la diferencia de energía es pequeña. Los cálculos teóricos realizados para la acetanilida O-protonada indican que el boro se encuentra coordinado tetraédricamente, con un desplazamiento $\delta^{11}\text{B}_{\text{calc}} = -2.8$ ppm, al igual que ocurriría para las moléculas de piridina y amoníaco. En el caso de las amidas no protonadas, los resultados deberían ser muy similares a los obtenidos para la adsorción de una o dos moléculas de agua y acetona, con una distancia $r_{\text{B-O}_a}$ y un desplazamiento químico isótropo de boro ($\delta^{11}\text{B}_{\text{calc}} = 0-2$ ppm) intermedios entre los hallados para una coordinación trigonal y para una coordinación tetraédrica (ver Tabla 5.10). No obstante, los resultados experimentales muestran al boro coordinado trigonalmente ya que, como se ha mostrado en la simulación de la adsorción de moléculas sonda, la descripción teórica del desplazamiento químico isótropo de boro no es completamente correcta cuando las moléculas de adsorbato no se protonan sobre el grupo hidroxilo ácido.

5.4.2. RMN de sólidos *in situ*

5.4.2.1. Acetofenona oxima

La Figura 5.19 muestra los espectros de RMN de ^{11}B y los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N ($^1\text{H}/^{15}\text{N}$) de la acetofenona oxima libre y adsorbida sobre la zeolita B-Beta a temperatura ambiente y tras el tratamiento a 423 K. Para su comparación, la Figura 5.19.a muestra el espectro de ^{11}B de la zeolita deshidratada y la Figura 5.19.a' el espectro de ^{15}N de la oxima sólida.

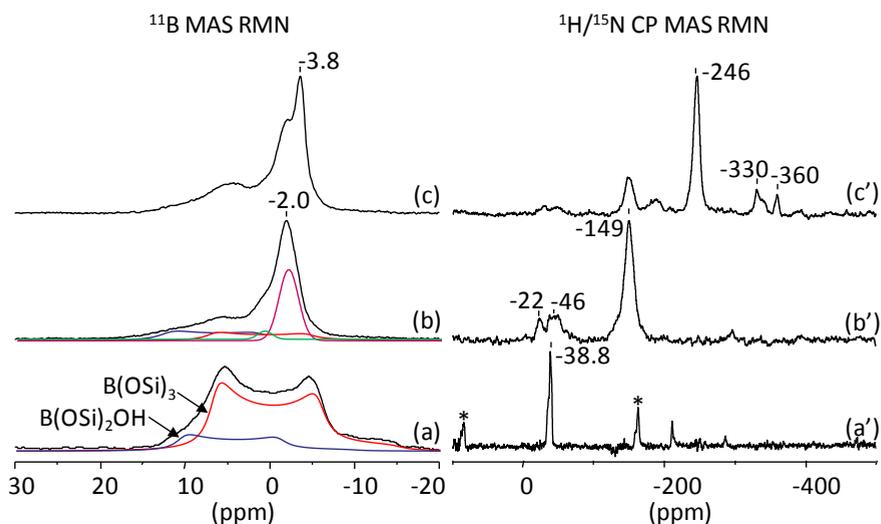


Figura 5.19. Espectros de ^{11}B de la zeolita B-Beta: deshidratada (a), tras la adsorción de acetofenona oxima a temperatura ambiente (b), y tras calentar a 423 K (c). Espectros de $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP MAS RMN de la acetofenona oxima sólida (a'), adsorbida a temperatura ambiente sobre la zeolita B-Beta (b'), y tras calentar a 423 K (c').

El espectro de ^{11}B de la zeolita B-Beta deshidratada presenta una señal típica de núcleos cuadrupolares, que se puede simular empleando dos señales de boro en coordinación trigonal. La señal, caracterizada por un desplazamiento químico isótopo ($\delta^{11}\text{B}_{\text{exp}}$) de 10.5 ppm, una constante de acoplamiento cuadrupolar (C_{QCC}) de 2.6 MHz y un parámetro de asimetría (η) de 0.1, se puede asignar a boro unido a tres átomos de silicio de red a través de tres átomos de oxígeno, $\text{B}(\text{OSi})_3$. La segunda de las señales, con $\delta^{11}\text{B}_{\text{exp}} = 15.3$ ppm, $C_{\text{QCC}} = 2.5$ MHz y $\eta = 0.1$, se corresponde con $\text{B}(\text{OSi})_2\text{OH}$, donde el boro se encuentra menos anclado a la red de la zeolita. Ambos tipos de centros, $\text{B}(\text{OSi})_3$ (modelo mostrado en la Figura 5.17.a) y $\text{B}(\text{OSi})_2\text{OH}$, tienen uno o dos grupos silanoles adyacentes, respectivamente. Tras la adsorción de la oxima en la zeolita B-Beta, los espectros de ^{11}B y ^{15}N de las Figuras 5.19.a y 5.19.a',

respectivamente, cambian considerablemente. El espectro de ^{15}N de la acetofenona oxima sólida presenta una banda relativamente estrecha a -38.8 ppm (Figura 5.19.a') que se ensancha y desplaza apreciablemente (-149 ppm) cuando se adsorbe sobre la zeolita B-Beta (Figura 5.19.b'), indicando la formación de la oxima N-protonada. Asimismo, el espectro de ^{15}N muestra dos señales adicionales a -22 y -46 ppm, características de la acetofenona oxima interaccionando con los grupos hidroxilos de la zeolita a través de puentes de hidrógeno. Bajo estas mismas condiciones, el espectro de ^{11}B de la zeolita tras la adsorción de la oxima presenta las dos señales de boro trigonal antes descritas, aunque con menor intensidad, más una nueva señal, más simétrica, a -2.2 ppm, correspondiente a un 40% del boro presente en la muestra de zeolita (Figura 5.19.b). La aparición de esta nueva señal es coherente con el cambio de coordinación del boro a un entorno tetraédrico más simétrico ($\text{B}(\text{OSi})_4$), estando compensada la carga negativa por la oxima protonada, de acuerdo con el modelo mostrado en la Figura 5.17a obtenido mediante cálculos teóricos. Esta asignación puede ser también confirmada a partir del experimento de correlación heteronuclear $^1\text{H}/^{11}\text{B}$ mostrado en la Figura 5.20. El espectro de ^1H en la dimensión F1 se compone de tres bandas anchas a 3.7 , 8.8 y 12.4 ppm, correspondientes al grupo metilo, el anillo aromático y a los protones del grupo $(\equiv\text{NHOH})^+$, respectivamente, de la oxima adsorbida sobre la zeolita. Estas bandas correlacionan con la señal de ^{11}B , en la dimensión F2, a -2.2 ppm, correspondiente al boro tetraédricamente coordinado.

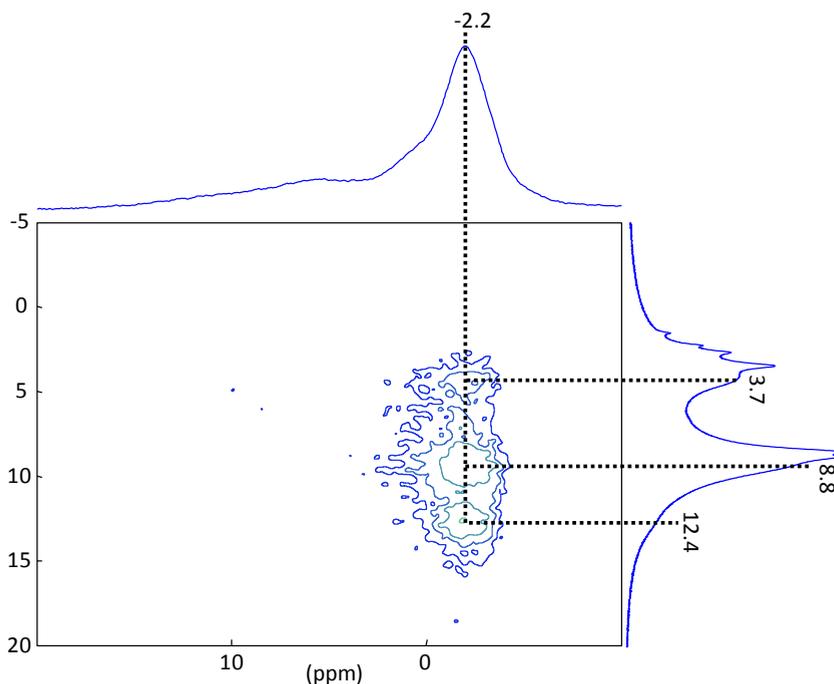


Figura 5.20. Experimento de correlación heteronuclear (HETCOR) $^1\text{H}/^{11}\text{B}$ de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita B-Beta a temperatura ambiente.

El espectro de ^{15}N tras el calentamiento a 423 K, presenta una resonancia muy intensa de acetanilida (-246 ppm), junto con dos señales débiles a -330 y -360 ppm, atribuidas a los cationes anilinio y metilamonio, respectivamente. Estos dos últimos productos se generan por hidrólisis de la acetanilida y de su isómero *N*-metilbenzamida (detectado en muy baja concentración mediante cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas (GC-MS)), respectivamente, debido a la presencia de agua residual en el medio de reacción. Cabe destacar que la formación de *N*-metilbenzamida (y sus productos de hidrólisis), requiere de la presencia de centros ácidos Brønsted, como se concluyó al estudiar la reacción sobre sólidos aluminosilicatos. De acuerdo con los cálculos teóricos de $\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$, mostrados en la

Tabla 5.10, la señal a -246 ppm puede asignarse a acetanilida no protonada, interaccionando con el centro ácido mediante puentes de hidrógeno. El espectro de ^{11}B de la Figura 5.19.c presenta, a su vez, las dos señales de boro trigonal más dos señales de boro en posiciones tetraédricas: una a -2 ppm, asociada con la oxima N-protonada aún presente en la muestra, y una nueva a -3.6 ppm, que se asigna a boro asociado con los cationes anilinio y metilamonio N-protonados. Con objeto de comprobar que la acetanilida no se protona y que el boro permanece en coordinación trigonal tras su adsorción, se realizó un experimento adicional en el cual se adsorbió acetanilida no marcada en ^{15}N y se trató a 373 K. El espectro de ^{11}B registrado tras la adsorción indica que los átomos de boro en la zeolita B-Beta permanecen coordinados trigonalmente. Este resultado apoya que la acetanilida no se protona en la zeolita, formando puentes de hidrógeno con los centros ácidos de boro o bien con los grupos silanoles, tal y como se concluyó al comparar $\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ (ver Tabla 5.10).

5.4.2.2. *Ciclohexanona y ciclododecanona oximas*

En la siguiente figura se muestran los espectros de RMN de ^{11}B y los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N ($^1\text{H}/^{15}\text{N}$) de ciclohexanona y ciclododecanona oximas, libres y adsorbidas sobre la zeolita B-Beta.

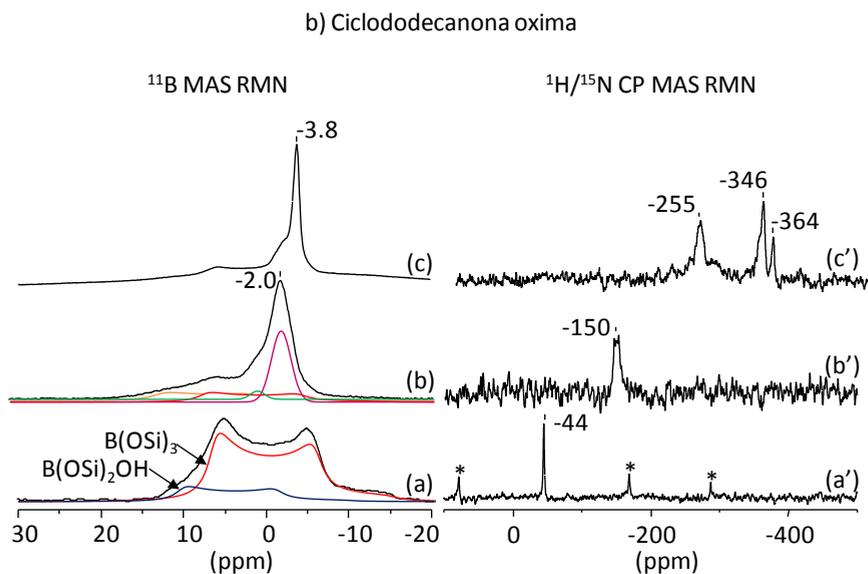
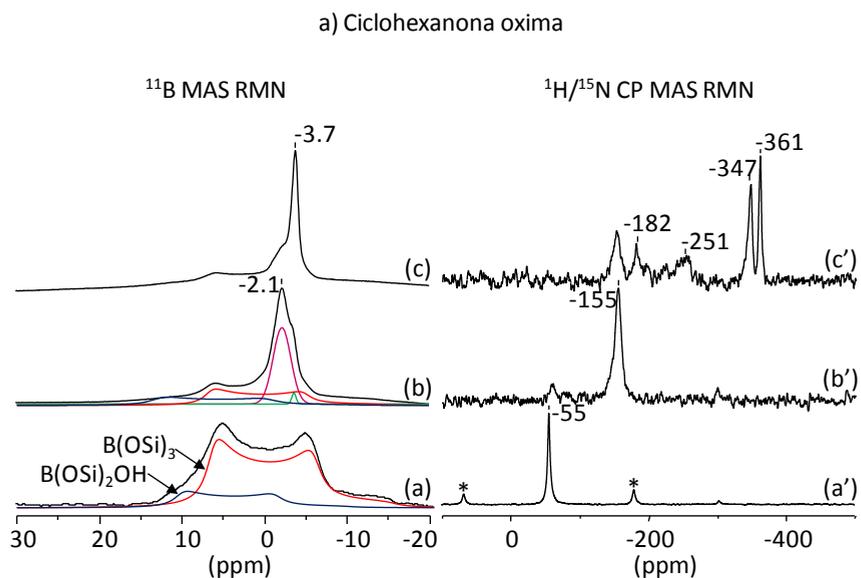


Figura 5.21. Espectros de ^{11}B de la ciclohexanona (A) y ciclododecanona (B) oximas en la zeolita B-Beta: deshidratada (a,a'), tras la adsorción de ciclohexanona oxima a temperatura ambiente (b,b'), y tras calentar a 423 K (c,c').

A temperatura ambiente, los espectros de ^{15}N de las oximas adsorbidas sobre la zeolita B-Beta presentan la señal característica de la oxima N-protonada. Bajo estas mismas condiciones, el espectro de ^{11}B , muestra las señales cuadrupolares típicas del boro en coordinación trigonal, junto con una banda correspondiente al boro tetraédrico asociado a la oxima N-protonada, a aproximadamente -2 ppm. Tras el calentamiento a 423 K, el espectro de la ciclohexanona oxima presenta una banda ancha a -250 ppm, correspondiente a la ϵ -caprolactama, y algo de ciclohexanona oxima N-protonada sin reaccionar. Además de estas dos señales, se aprecian dos resonancias, intensas y finas, a -347 ppm y -361 ppm, atribuidas al ácido aminocaproico protonado y sin protonar, respectivamente, formado por hidrólisis de la ϵ -caprolactama, y un pico menos intenso a -182 ppm, característico del cianopenteno. Cabe destacar que la formación del cianopenteno y del aminoácido se corresponde con la presencia de centros ácidos Brønsted en las zeolitas B-sustituídas, al igual que se observó en aluminosilicatos micro y mesoporosos (ver apartado 5.2). Por otra parte, el espectro registrado para la ciclododecanona oxima a esta temperatura muestra una distribución de productos ligeramente diferente. No se observan las señales en la zona de nitrilos, y la reacción de transposición se ha completado en su totalidad. Asimismo, se aprecia una mayor intensidad de la señal correspondiente a la lactama, lo que indica una mayor selectividad hacia la misma. Por su parte, los espectros de ^{11}B registrados a esa temperatura presentan las señales de boro trigonal y dos más correspondientes a boro en coordinación tetraédrica: una más débil a aproximadamente -2 ppm, asociada a la oxima protonada, y otra a -3.7 ppm, que podría estar asociada al aminoácido N-protonado.

5.4.3. Conclusiones

Los resultados obtenidos a partir de cálculos teóricos concuerdan con los datos experimentales obtenidos para la zeolita intercambiada con Na^+ y para la adsorción de las moléculas básicas como el amoníaco y piridina. Estas moléculas se protonan en los centros ácidos, cambiando la coordinación del boro de trigonal a

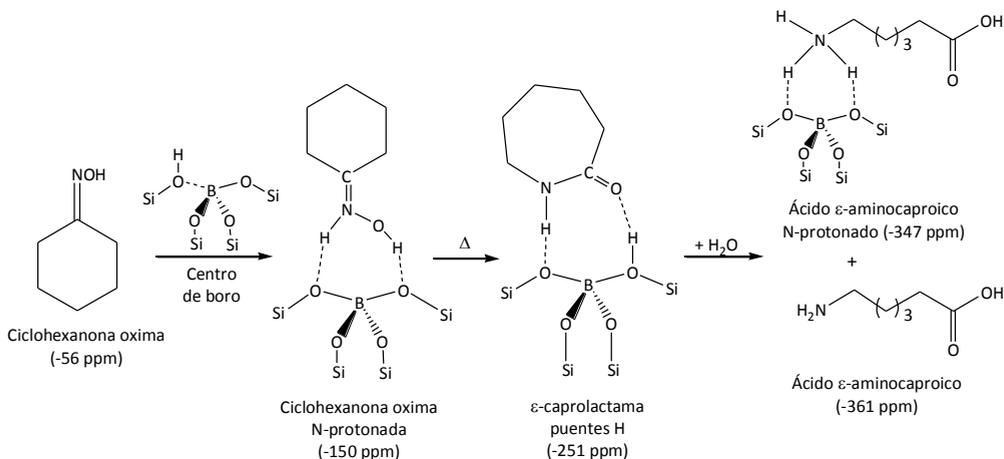
tetraédrica. La carga negativa se compensa por la molécula orgánica cargada positivamente. Por otra parte, la simulación de la hidratación del centro de boro requiere la utilización de tres moléculas de agua para que la coordinación del boro sea tetraédrica, como se observa experimentalmente.

La descripción teórica del desplazamiento químico isotrópico ^{11}B de los complejos en los que las moléculas adsorbidas interaccionan mediante puentes de hidrógeno con el centro Brønsted muestra discrepancias con los resultados experimentales. En este caso, los cálculos teóricos predicen la formación de grupos hidroxilo puente B-OH-Si como en las zeolitas con aluminio, siendo la coordinación del boro para esta geometría intermedia entre trigonal y tetraédrica. Sin embargo, experimentalmente se observa que el boro mantiene una coordinación trigonal cuando se adsorben moléculas que no se protonan, tales como la acetona.

Los resultados obtenidos mediante la combinación de cálculos teóricos y RMN de sólidos *in situ* para la adsorción de las oximas y amidas resultan coherentes con los mostrados para moléculas sonda. Las simulaciones realizadas predicen adecuadamente la protonación de las oximas en el átomo de nitrógeno, así como el cambio de coordinación del boro de trigonal a tetraédrico. En el caso de las amidas, los productos de la reacción de transposición, éstas no se protonan e interaccionan con los centros mediante puentes de hidrógeno. No obstante, experimentalmente se observa que el boro se encuentra en coordinación trigonal, mientras que las simulaciones predicen una coordinación intermedia entre trigonal y tetraédrica, así como un cambio en el desplazamiento de ^{11}B .

Con todo, los resultados de este apartado indican que los centros activos en las zeolitas con boro son los centros Brønsted, y no defectos de estructura generados por la extracción de boro de la red. Asimismo, la naturaleza de los subproductos formados apoya la acidez Brønsted de los centros activos del material.

A continuación se muestra el esquema de reacción propuesto, a partir de estas conclusiones, para la reacción de ciclohexanona oxima en un centro de boro:



Esquema 5.8. Esquema de reacción propuesto para la reacción de la ciclohexanona oxima en un centro Brønsted de boro.

5.5. Bibliografía

1. G. Dalhoff, J. P. M. Niederer, W. F. Hölderich, *Catal. Rev.*, 43 (2001) 381.
2. T. Tatsumi, in *"Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis"*, Eds. R. A. Sheldon, H. van Bekkum Eds.; 2001; Wiley-VCH, Weinheim, pp. 185.
3. H. Sato, *Catal. Rev.-Sci. En.*, 39 (1997) 395.
4. H. Ichihashi, M. Ishida, A. Shiga, M. Kitamura, T. Suzuki, K. Suenobu, K. Sugita, *Catal. Surv. Asia*, 7 (2003) 261.
5. G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, W. F. Hölderich, *J. Catal.*, 186 (1999) 12.
6. T. Takahashi, M. N. A. Nasution, T. Kai, *Applied Catal. A: Gen.*, 210 (2001) 339.
7. T. Yashima, N. Oka, T. Komatsu, *Catal. Today*. 38 (1997) 249.
8. A. B. Fernández, A. Marinas, T. Blasco, V. Fornés, A. Corma, *J Catal.*, 243 (2006) 270.
9. Y. Izumi, H. Ichihashi, Y. Shimazu, M. Kitamura, H. Sato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80 (2007) 1280.
10. H. Kath, R. Gläser, J. Weitkamp, *Chem. Eng. Technol.*, 24 (2001) 2.

11. H. Sato, K. Hirose, S. Kitamura, Y. Nakamura, *Stud. Surface. Sci. Catal.*, 49 (1989) 1213.
12. T. Yashima, K. Miura, T. Komatsu, T. *Zeolites Rel. Micropor. Mater.*, 84 (1994) 1897.
13. W. F. Hölderich, J. Röseler, G. P. Heitmann, A. T. Liebens, *Catal Today*, 37 (1997) 353.
14. A. B. Fernández, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 44 (2005) 2370.
15. A. Corma, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 559.
16. T. Bucko, J. Hafner, L. Benco, *J. Phys. Chem. A.*, 108 (2004) 11388.
17. T. Yashima, N. Oka, T. Komatsu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 35/36 (2000) 173.
18. M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 1981.
19. L. G. Donaruma, W. Z. Heldt, *Org. React.*, 1 (1960) 11.
20. J. March, in *“Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structures”*, 3rd edition; 1985; Wiley, New York, pp. 1346.
21. A. Aucejo, M. C. Burguet, A. Corma, V. Fornes, *Appl. Catal.*, 22 (1986) 187.
22. P. Landis, P. B. Venuto, *J Catal.*, 6 (1966) 245.
23. M. A. Camblor, A. Corma, H. Garcia, V. Semmer-Herlédan, S. Valencia, *J. Catal.*, 177 (1998) 267.
24. E. Gutierrez, A. J. Aznar and E. Ruiz-Hitzky, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 59 (1991) 539.
25. A. B. Fernandez, I. Lezcano-Gonzalez, M. Boronat, T. Blasco, A. Corma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 5134.
26. G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A: Gen.*, 185 (1999) 99.
27. H. Ichihashi, M. Kitamura, *Catal. Today*, 73 (2002) 23.
28. G. P. Heitmann, G. Dahlhoff, J. P. M. Niederer, W. F. Holderich, *J. Catal.*, 194 (2000) 122.
29. V. R. Reddy Marthala, Y. Jiang, J. Huang, W. Wang, R. Glaeser, M. Hunger, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 14812.
30. R. De Ruiter, A. P. M. Kentgens, J. Grootendorst, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Zeolites*, 13 (1993) 128.
31. C. Fild, D. F. Shantz, R. F. Lobo, H. Koller, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 3091.
32. H. Koller, C. Fild, R. F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 79 (2005) 215.
33. J. Hwang, C.-Y. Chen, S. I. Zones, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 18535.

34. V. R. R. Marthala, W. Wang, J. Jiao, Y. Jiang, J. Huang, M. Hunger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 99 (2007) 91.
35. M. V. Verner, X. Rozanska, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 1702.
36. S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64 (1991) 688.
37. W. L. Earl, P. O. Fritz, A. A. V. Gibson and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 2091.

**6. Reacción de
transposición de
Beckmann en líquidos
iónicos**

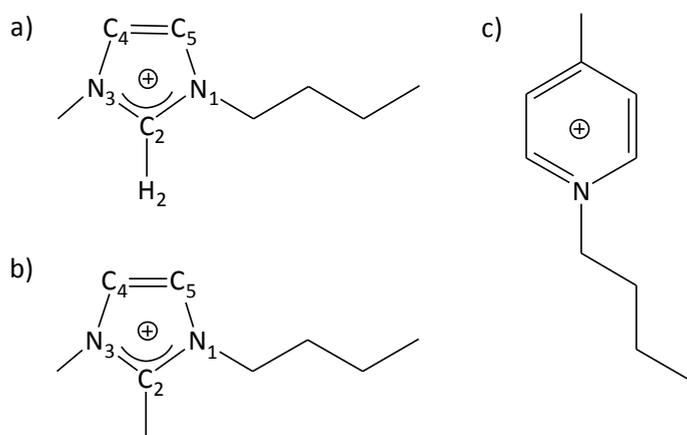
6.1. Introducción

Los líquidos iónicos pueden definirse como sales cuyo punto de fusión es inferior a 100°C. Se componen de cationes orgánicos voluminosos compensados por aniones orgánicos o inorgánicos, con la peculiaridad de que muchos de ellos son líquidos a temperatura ambiente.¹ Sus propiedades únicas favorecen su aplicación en diversos campos como síntesis, catálisis, biocatálisis, tecnologías de separación, electroquímica, química analítica y nanotecnología.¹⁻³ En el campo de la catálisis, se emplean habitualmente como disolventes. Sin embargo, tras una adecuada funcionalización, también pueden ser utilizados como catalizadores en diferentes procesos.⁴⁻⁵

La reacción de transposición de Beckmann de oximas en amidas se ha estudiado utilizando diferentes tipos de líquidos iónicos como medio de reacción. Estos procesos presentan ciertas ventajas frente al método clásico de síntesis, destacando la elevada selectividad y los tiempos de reacción más cortos, entre otros. Así, líquidos iónicos basados en cationes imidazolio y piridinio han dado buenos resultados como medio de reacción en la transposición de diferentes oximas, empleando compuestos fosforados (PCl_5 , POCl_3 , P_2O_5)⁶⁻⁸ o ácido metabórico⁹ como catalizadores. Más recientemente, se han probado como catalizadores ácidos de Lewis (AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , BF_3) en diferentes líquidos iónicos,¹⁰ así como líquidos iónicos con acidez Bronsted,¹¹⁻¹⁴ o bien basados en el catión caprolactamio, con BF_4^- , NO_3^- y CF_3COO^- como aniones.¹⁵⁻¹⁶

En la presente investigación, se han utilizado diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas para estudiar la reacción de transposición de ciclohexanona y ciclododecanona oximas en diferentes líquidos iónicos basados en cationes imidazolio y piridinio. El objetivo es comprobar si el protón H2 del anillo del catión 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{C}_4\text{mim}]^+$) (ver Esquema 6.1) resulta lo suficientemente ácido como

para catalizar la reacción de transposición de Beckmann. Así, se ha estudiado la actividad catalítica de tres líquidos iónicos compuestos por este catión, con aniones hexafluorofosfato ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$), bromuro ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{Br}^-$) o tetrafluoroborato ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$) compensado la carga positiva. Para su comparación, también se han estudiado otros líquidos iónicos compuestos por cationes que no contienen el mencionado protón ácido: 1-butil-4-metilpiridinio ($[\text{C}_4\text{mpyr}]^+\text{PF}_6^-$) y 1-butil-2,3-dimetilimidazolio ($[\text{C}_4\text{m}_2\text{im}]^+\text{PF}_6^-$) hexafluorofosfatos (ver Esquema 6.1).



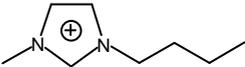
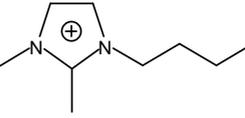
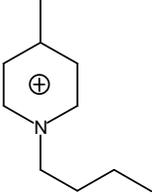
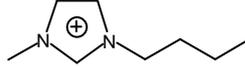
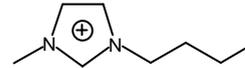
Esquema 6.1. Cationes 1-butil-3-metilimidazolio (a), 1-butil-2,3-dimetilimidazolio (b), y 1-butil-4-metilpiridinio (c) de los líquidos iónicos estudiados en el presente capítulo.

6.2. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en líquidos iónicos

La Tabla 6.1 muestra los resultados obtenidos tras calentar a 403 K durante 2h la mezcla de ciclododecanona oxima con cada uno de los líquidos iónicos. El contenido en agua de los líquidos iónicos se determinó de acuerdo al método descrito en el procedimiento experimental de esta tesis (ver Capítulo 3). La concentración de

HF formado se calculó al final de la reacción según el procedimiento recogido en el Capítulo 3 de esta tesis.

Tabla 6.1. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -lauro lactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado.

LÍQUIDO IÓNICO	H ₂ O (ppm)	X (%)	S _{lact} (%)	HF (ppm)
	1647	99.9	99.5	3194
 PF ₆ ⁻	2468	0	0	nd
	4068	100	95.8	5338
 BF ₄ ⁻	1986	0	0	nd
 Br ⁻	4270	0.1	0	Nd

Los resultados recogidos en la Tabla 6.1 indican que los únicos líquidos iónicos activos y selectivos en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima son [C₄mim]⁺PF₆⁻ y [C₄mpyr]⁺PF₆⁻. La nula actividad catalítica

del $[\text{C}_4\text{dmim}]^+\text{PF}_6^-$ resulta coherente con la ausencia del protón H2 en el anillo aromático, mientras que la elevada actividad del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ podría estar directamente relacionada con la presencia de dicho protón. No obstante, los resultados obtenidos indican que este mismo catión es inactivo en la reacción cuando la carga positiva la compensa un anión tetrafluoroborato o bromuro, mientras que cuando se utiliza el líquido iónico compuesto por un catión piridinio se obtiene una elevada actividad catalítica y selectividad hacia la lactama, pese a la ausencia del protón H2 ácido.

Así pues, con el propósito de comprender los resultados experimentales mostrados, se decidió estudiar la reacción de transposición de ciclododecanona oxima en $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ empleando la RMN en disolución como técnica fundamental. Sin embargo, debido a problemas de solubilidad de la oxima en el líquido iónico, no se pudieron hallar las condiciones experimentales adecuadas para estudiar la reacción evitando el uso de un disolvente deuterado (ver Capítulo 3. Procedimiento Experimental), por lo que se decidió realizar un estudio mediante RMN de sólidos in situ. Para su comparación, se decidió investigar la reacción en un líquido iónico que no es activo, $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$.

En las siguientes figuras se muestran los espectros de ^1H a ^{15}N CP MAS RMN (Figura 6.1), ^{31}P MAS y ^{19}F MAS RMN (Figura 6.2) de la mezcla de ciclododecanona oxima marcada en ^{15}N y $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ en relación molar 1:1. Los espectros se registraron a temperatura ambiente y tras calentar a 323 K durante 5 y 20 min.

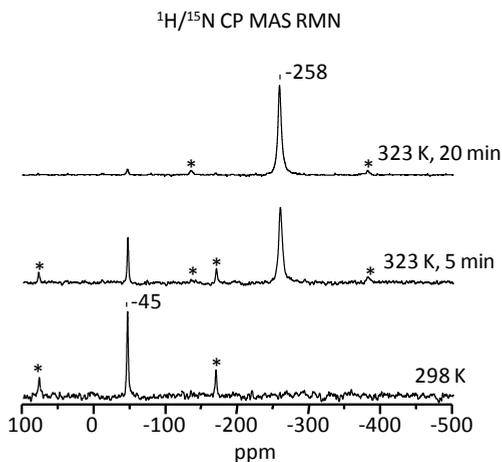


Figura 6.1. Espectros de $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP MAS RMN de la mezcla de ciclododecanona oxima y $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ a temperatura ambiente y tras calentar a 323 K.

A temperatura ambiente, el espectro de ^1H a ^{15}N CP MAS RMN muestra una única señal débil a -45 ppm, propia de la oxima libre. Tras la aplicación del tratamiento térmico a 323 K durante 5 min, se observa la aparición de una nueva resonancia a -258 ppm, característica de ω -laurolactama, que domina el espectro cuando el tiempo de reacción alcanza los 20 min, observándose únicamente una señal muy débil de oxima sin reaccionar. La posterior extracción de los productos de reacción y análisis mediante cromatografía de gases muestra una conversión de la oxima del 84.5%, con un 99.9% de selectividad hacia la lactama.

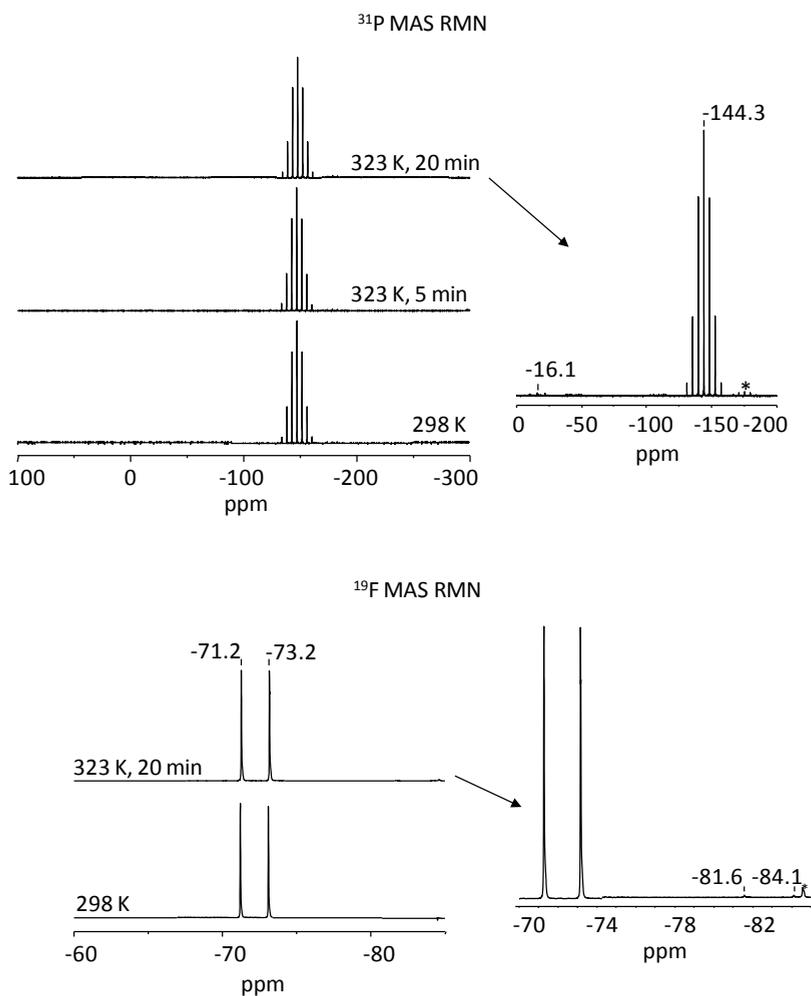
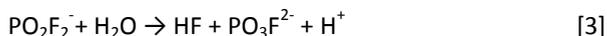
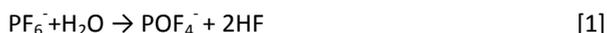


Figura 6.2. Espectros de ^{31}P y ^{19}F MAS RMN de la mezcla de ciclododecanona oxima y $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$, a temperatura ambiente y tras calentar a 323 K.

Los espectros de ^{19}F MAS RMN de la Figura 6.2 presentan, tanto a temperatura ambiente como tras el tratamiento térmico, un doblete centrado a -72.2 ppm, con una constante de acoplamiento, $J(^{31}\text{P} \text{ } ^{19}\text{F})$, de 708 Hz, típico del anión hexafluorofosfato (PF_6^-).¹⁷ Asimismo, en los espectros de ^{31}P MAS RMN se observa el

septuplete característico de este anión, con la misma contante de acoplamiento, centrado a -144.3 ppm.¹⁷ Tras 5 min de reacción, el espectro de ^{19}F presenta un doblete muy débil a -82.9 ppm, que se hace más apreciable tras el tratamiento aplicado durante 20 min. Dicho doblete, con una constante de acoplamiento, $J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F})$, de 960 Hz, se atribuye a la presencia de aniones PO_2F_2^- .¹⁷ Este resultado concuerda con el obtenido a partir del espectro de ^{31}P , en el que se observa un triplete débil a -16.1 ppm, propio del anión PO_2F_2^- , con la misma constante de acoplamiento, $J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F})$, observada en el espectro de ^{19}F .

Este resultado indica que el anión hexafluorofosfato se ha hidrolizado parcialmente durante el tratamiento térmico a 323 K y que, por tanto, algo de agua residual permanece en el medio pese a la evacuación de la mezcla de reacción previa al proceso de sellado de la ampolla. La hidrólisis del anión hexafluorofosfato se puede describir según las reacciones que se muestran a continuación:



Esquema 6.2. Reacciones de hidrólisis del anión hexafluorofosfato.

Adaptado de ¹⁷.

Con el objetivo de extrapolar a escala de laboratorio los resultados obtenidos en los experimentos realizados mediante RMN de sólidos in situ se realizaron una serie de experimentos adicionales. Por una parte, se homogeneizó en un mortero una

mezcla de $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ y oxima en relación molar 1:1. Una vez homogeneizada, la muestra se trató a diferentes temperaturas (323, 338 y 348 K) y tiempos de reacción (40, 120 y 160 min) con una velocidad de agitación de 1500 rpm. Finalizado el tratamiento, las diferentes alícuotas se analizaron por RMN de líquidos de ^1H , ^{13}C y ^{31}P , comprobándose que en ningún caso se había producido reacción de la oxima ni hidrólisis del anión hexafluorofosfato.

Como la velocidad de giro empleada en el equipo de sólidos (5000 rps) es considerablemente superior a la velocidad de agitación utilizada en el experimento (1500 rpm), se decidió realizar un experimento adicional con el objetivo de determinar la posible influencia de esta variable en la reactividad. Así pues, se selló una nueva ampolla, también con relación molar 1:1 y se giró a 5000 rps durante 1h. Posteriormente, la muestra extraída de la ampolla se trató a 323, 348 y 373 K durante también 1 h y se analizó por RMN, no produciéndose reacción ni hidrólisis tampoco en este caso.

En último lugar, se pensó en la posibilidad de que el tratamiento a vacío de la mezcla de reacción tuviese un efecto importante en la reactividad. Para comprobarlo, se preparó un tubo a vacío con muestra con relación molar 1:1. La mezcla se trató a diferentes temperaturas (323 y 338 K) durante 1 h y se extrajeron diferentes alícuotas que fueron analizadas mediante RMN en disolución, no habiendo reacción ni hidrólisis en ninguno de los casos. Por tanto, no fuimos capaces de reproducir la actividad del líquido iónico a una temperatura tan baja.

Por otra parte, la reacción de transposición también se ha estudiado mediante RMN de sólidos *in situ*, utilizando un líquido iónico no activo en la reacción. Así, la siguiente figura recoge los espectros de ^1H a ^{15}N CP MAS RMN, ^{31}P MAS y ^{19}F MAS RMN de la mezcla de ciclododecanona oxima y $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, a temperatura ambiente y tras calentar a 323 K durante 5 min. Debido a problemas de giro de la

ampolla en el equipo de RMN no fue posible registrar los espectros tras el tratamiento realizado a 323 K durante 20 min.

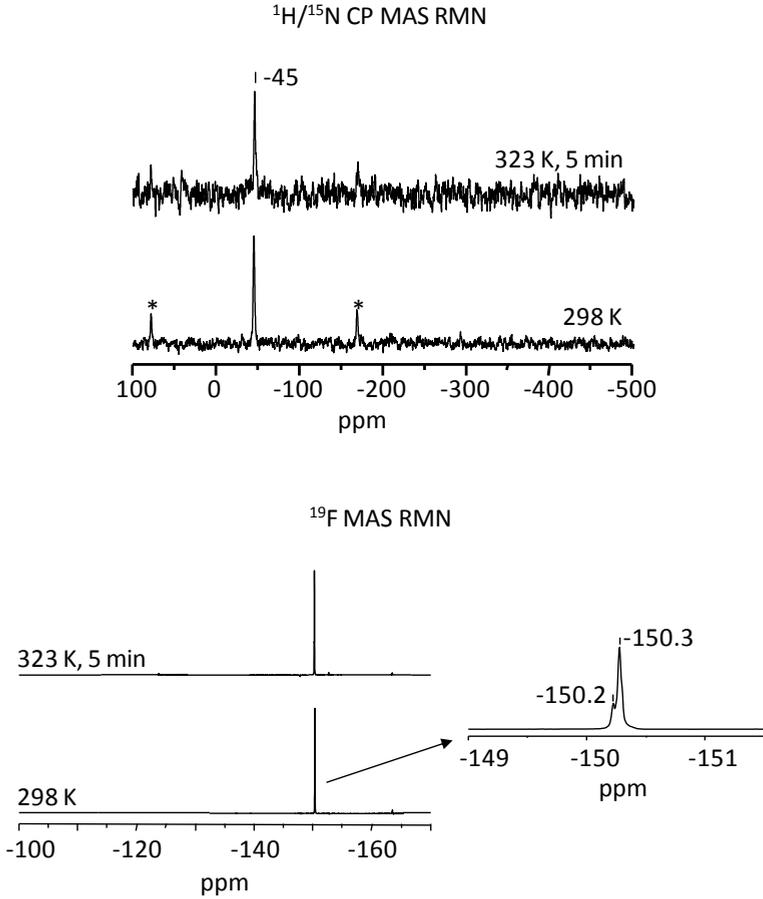


Figura 6.3. Espectros de $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP y ^{19}F MAS RMN de la mezcla de ciclododecanona oxima y $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ a temperatura ambiente y tras calentar a 323 K.

Tanto a temperatura ambiente como tras el tratamiento a 323 K, el espectro de ^1H a ^{15}N CP MAS RMN muestra una única señal débil a -45 ppm, propia de la oxima libre, indicando que, bajo estas condiciones, no se produce la reacción de transposición. Asimismo, los espectros de ^{19}F MAS RMN presentan una única señal (-150 ppm), característica del anión tetrafluoroborato. Dicha señal, que aparece ampliada en la figura 6.3, presenta dos contribuciones diferenciadas, relacionadas con la abundancia natural del boro. La contribución a -150.2 ppm, menos intensa, se correspondería con aniones tetrafluoroborato con átomos de ^{10}B (20% de abundancia natural), mientras que la banda a -150.3 ppm se trataría de los aniones con átomos de ^{11}B (80% abundancia natural).

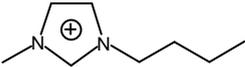
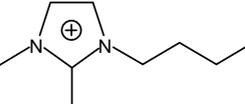
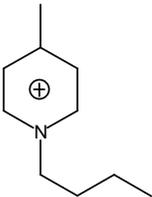
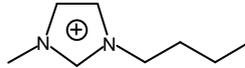
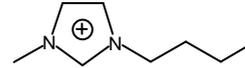
Los resultados obtenidos mediante RMN de sólidos indican que, bajo las particulares condiciones experimentales utilizadas, la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima tiene lugar a 323 K en 5 min, produciéndose paralelamente la hidrólisis parcial del anión hexafluorofosfato según las reacciones mostradas en el esquema 6.2. Asimismo, cuando se emplea 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato, la transposición no se produce, al menos bajo estas mismas condiciones, no observándose ninguna reacción paralela de descomposición del anión que compensa la carga positiva, BF_4^- .

Asimismo, cabe destacar que en ninguno de los espectros de ^{19}F registrados se detectó ninguna señal que pueda ser asignada a ácido fluorhídrico. Sin embargo, de acuerdo con las ecuaciones mostradas, la hidrólisis del PF_6^- implica necesariamente la formación de dicho ácido, que puede actuar como catalizador en la reacción de transposición. Con el objetivo de determinar si se había producido la hidrólisis del anión hexafluorofosfato durante el tratamiento térmico aplicado en los experimentos convencionales (mostrados en la Tabla 6.1), se analizaron mediante ^1H , ^{19}F y ^{31}P RMN en disolución las mezclas obtenidas al final de la reacción (ver Tabla 6.1). La señal de ^{31}P RMN característica del anión PO_2F_2^- solamente se observó tras la reacción de la

oxima en $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ y en $[\text{C}_4\text{mpyr}]^+\text{PF}_6^-$, activos en la reacción, lo que sugiere que el ácido fluorhídrico es el auténtico catalizador de la reacción. La cantidad de ácido producida, que aparece indicada en la tabla 6.1, se estimó a partir de la estequiometría de las reacciones mostradas en el esquema 6.2 y la cuantificación de la señal de ^{31}P RMN correspondiente al anión PO_2F_2^- , según el procedimiento descrito en el capítulo 3 de esta tesis. El balance molecular entre el ácido y el agua fue próximo al 80% en todos los experimentos. No obstante, cabe destacar que en algunos casos se encontraron dificultades para cerrar los balances entre el agua y el ácido generado. Por otra parte, en los experimentos realizados utilizando los líquidos iónicos que no son activos en la reacción, $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{Br}^-$ y $[\text{C}_4\text{dmim}]^+\text{PF}_6^-$, no se detectaron señales correspondientes a PO_2F_2^- ni a ningún producto procedente de la descomposición de los aniones tetrafluoroborato o bromuro. Este resultado sugiere que los aniones de estos líquidos iónicos presentan una menor tendencia a hidrolizarse o bien que la cantidad de agua requerida para la hidrólisis es mayor que en el caso de $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{C}_4\text{mpyr}]^+\text{PF}_6^-$.

Así pues, con el propósito de determinar si la adición de mayores cantidades de agua a la mezcla de reacción puede facilitar la hidrólisis de los aniones de $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{Br}^-$ y $[\text{C}_4\text{dmim}]^+\text{PF}_6^-$, se realizaron una serie de experimentos adicionales añadiendo entre un 2.3 y un 3 wt% de agua a las diferentes mezclas de reacción. La conversión de la oxima y la selectividad hacia la lactama se determinó por cromatografía de gases, y la hidrólisis de los aniones se estudió mediante ^1H , ^{31}P y ^{19}F RMN utilizando una disolución de la mezcla de reacción tras el tratamiento térmico. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 6.2. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -lauro lactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado.

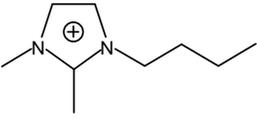
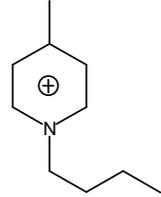
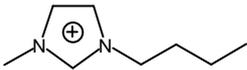
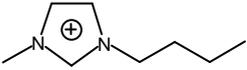
LÍQUIDO IÓNICO	H ₂ O (ppm)	X (%)	S _{lact} (%)	HF (ppm)
	29152	100	78	63357
 PF ₆ ⁻	22433	0.3	0	nd
	24937	100	84	54049
 BF ₄ ⁻	28437	1.5	68.0	nd
 Br ⁻	30880	1.6	50.6	nd

Los resultados mostrados indican que la reacción de transposición únicamente se produce cuando se emplean [C₄mim]⁺PF₆⁻ y [C₄mpyr]⁺PF₆⁻, observándose en ambos casos en el espectro de ³¹P el triplete característico del anión PO₂F₂⁻ (-16.1 ppm; 960 Hz),¹⁷ indicando la hidrólisis del anión hexafluorofosfato. En el caso de [C₄mim]⁺BF₄⁻, [C₄mim]⁺Br⁻ y [C₄dmim]⁺PF₆⁻, no se produce conversión alguna

de la oxima, y los espectros de ^1H , ^{31}P y ^{19}F RMN no muestran señales que indiquen la descomposición parcial o total de sus correspondientes aniones. Por tanto, pese a la deliberada adición de agua, dichos aniones no son hidrolizados y no se produce la transposición de la oxima. Por otra parte, para los líquidos iónicos activos en la reacción, la adición de agua produce un incremento muy acusado en el grado de hidrólisis del anión hexafluorofosfato, acompañado de un descenso en la selectividad hacia la lactama, provocado por la hidrólisis parcial de la ciclododecanona oxima a su correspondiente cetona.

Con el objetivo de estudiar la hidrólisis de los diferentes aniones que componen los líquidos iónicos seleccionados para este estudio, se llevaron a cabo una serie de experimentos complementarios en los que los líquidos iónicos sin oxima se trataron a 403 K durante 2h. La mezcla resultante se analizó mediante ^1H , ^{31}P y ^{19}F RMN. La tabla que se presenta a continuación recoge los resultados obtenidos:

Tabla 6.3. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -lauro lactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado.

LÍQUIDO IÓNICO	H_2O (ppm)	X (%)	S_{lact} (%)	HF (ppm)
	2468	0	0	nd
	PF_6^- 4068	100	97.3	11088
	BF_4^- 1986	0	0	nd
	Br^- 4270	0	0	nd

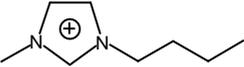
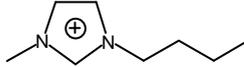
Los resultados obtenidos indican que ninguno de los líquidos iónicos inactivos en la reacción de transposición, $[C_4mim]^+BF_4^-$, $[C_4mim]^+Br^-$ y $[C_4dmim]^+PF_6^-$, se hidrolizan durante el tratamiento térmico, no observándose señal alguna en los espectros de 1H , ^{31}P y ^{19}F que pueda ser atribuida a algún producto procedente de su descomposición. Por otra parte, cuando este mismo experimento se lleva a cabo utilizando $[C_4mpyr]^+PF_6^-$, el anión es hidrolizado, obteniéndose un contenido relativamente elevado de ácido fluorhídrico. La adición posterior de ciclododecanona oxima a la mezcla resultante y el calentamiento en las mismas condiciones da lugar a una prácticamente completa conversión de la oxima, con una elevada selectividad

hacia la lactama, obteniéndose un resultado muy similar al hallado sin realizar un calentamiento previo del líquido iónico. Así pues, los resultados obtenidos indican que la reacción del líquido iónico con agua no se ve especialmente influenciada por la presencia de ciclododecanona oxima.

Con el propósito de comprobar que el ácido fluorhídrico producido en la hidrólisis del anión hexafluorofosfato es realmente el catalizador en la transposición de ciclododecanona oxima en $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{C}_4\text{mpyr}]^+\text{PF}_6^-$, se diseñaron una serie de experimentos adicionales. Si el ácido fluorhídrico producido actúa realmente como catalizador, la ausencia de agua en el medio podría inhibir la hidrólisis del anión y, por tanto, la transposición de la oxima no tendría lugar. Por ello, previamente a ser utilizado, se evacuó el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ calentando a 348 K durante 12h en vacío dinámico y, posteriormente, se llevó a cabo la reacción en atmósfera inerte. La temperatura de evacuación se seleccionó por ser la más comúnmente utilizada en la bibliografía.^{2,18-19} Tras el tratamiento de evacuación, se analizó el líquido iónico para garantizar que no se había producido hidrólisis del anión con anterioridad a su empleo en la reacción de transposición.

La siguiente tabla recoge los resultados obtenidos tras calentar a 403 K durante 2h la mezcla de ciclododecanona oxima con el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ previamente deshidratado. Para su comparación, también se incluyen los resultados hallados cuando este mismo experimento se realiza utilizando un líquido iónico que no es activo en la transposición, $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$.

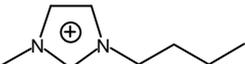
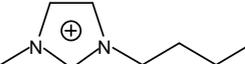
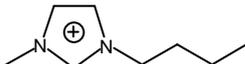
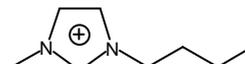
Tabla 6.4. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -lauro lactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado.

LÍQUIDO IÓNICO		H ₂ O (ppm)	X (%)	S _{lact} (%)	HF (ppm)
	PF ₆ ⁻	460	99.5	99.5	1020
	BF ₄ ⁻	940	2.4	87.3	nd

Como se muestra en la tabla anterior, a pesar del tratamiento de deshidratación aplicado, una cierta cantidad de agua permanece en el sistema, siendo suficiente como para hidrolizar el anión hexafluorofosfato. Asimismo, la baja concentración de ácido fluorhídrico obtenida al final de la reacción es suficiente como para catalizar la transposición de ciclododecanona oxima en [C₄mim]⁺PF₆⁻ con una excelente actividad y selectividad. Por otra parte, en el caso del [C₄mim]⁺BF₄⁻, el tratamiento aplicado tampoco es suficiente para secar completamente el líquido iónico que, como cabría esperar, tampoco resulta activo en la reacción de transposición.

Complementariamente a los experimentos arriba mostrados, se decidió realizar una serie de experimentos adicionales introduciendo ácido fluorhídrico diluido en agua en las mezclas de reacción. La tabla que se muestra a continuación recoge los resultados obtenidos tras calentar a 403 K durante 2h la mezcla de ciclododecanona oxima con los diferentes líquidos iónicos y el ácido fluorhídrico diluido.

Tabla 6.5. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -lauro lactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado.

LÍQUIDO IÓNICO	H ₂ O (ppm)	X (%)	S _{lact} (%)	HF (ppm)
	19500	97.3	19.6	4900
	19500	100	36.2	4900
	19500	90.9	69.9	4900
	19500	30.6	4.9	4900

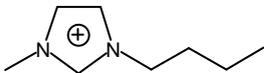
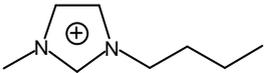
Los resultados mostrados en la Tabla 6.5 indican que, en este caso, la ciclododecanona oxima reacciona a 403 K y 2h con una elevada conversión en $[C_4mim]^+BF_4^-$ y $[C_4dmim]^+PF_6^-$, mientras que para el $[C_4mim]^+Br^-$ la reacción se produce en menor extensión. Por otra parte, al igual que en los experimentos con adición de agua, se observa un descenso en la selectividad hacia la lactama, originada por la adición de agua con el HF. Así pues, estos resultados indican que el ácido fluorhídrico realmente actúa como catalizador en la reacción de transposición.

Los resultados obtenidos en este apartado indican que la presencia de pequeñas cantidades de ácido fluorhídrico procedente de la hidrólisis parcial del anión hexafluorofosfato en $C_4mim^+PF_6^-$ y $[C_4mpyr]^+PF_6^-$ es el auténtico catalizador en la reacción de transposición de ciclododecanona oxima. Cuando la reacción se lleva a cabo utilizando $[C_4mim]^+BF_4^-$, $[C_4mim]^+Br^-$ y $[C_4dmim]^+PF_6^-$, los aniones no se hidrolizan y la reacción de transposición no tiene lugar. La diferente reactividad del anión hexafluorofosfato en los líquidos iónicos que contienen dicho anión no está esclarecida, aunque probablemente esté relacionada con las propiedades microscópicas de las mezclas de líquido iónico y agua.

6.3. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima en líquidos iónicos

A la vista de los resultados obtenidos para la ciclododecanona oxima, se decidió ampliar el estudio a una oxima muy similar y de considerable interés industrial, la ciclohexanona oxima. Inicialmente, se investigó la reactividad de esta oxima en un líquido iónico activo en la transposición de ciclododecanona oxima, $[C_4mim]^+PF_6^-$, y, para su comparación, en uno inactivo, $[C_4mim]^+BF_4^-$. En ambos casos se obtuvo una elevada conversión de la oxima, pero con una nula selectividad hacia la lactama. Asimismo, en ninguno de los dos líquidos iónicos estudiados se observó la hidrólisis parcial o total de sus correspondientes aniones (ver Tabla 6.6). Por ello, análogamente al estudio llevado a cabo para la ciclododecanona oxima, se decidió realizar una serie de experimentos complementarios adicionando agua, ácido fluorhídrico diluido y pretratando el líquido iónico sin oxima a 403 K durante 2h. El líquido iónico seleccionado fue, en este caso, $[C_4mim]^+PF_6^-$, por ser el que mejores resultados catalíticos ha dado en la transposición de ciclododecanona oxima. La siguiente tabla recoge los resultados obtenidos tras la realización de los experimentos mencionados:

Tabla 6.6. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -lauro lactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado.

LÍQUIDO IÓNICO	H ₂ O (ppm)	X (%)	S _{lact} (%)	HF (ppm)
 PF ₆ ⁻	^a 1647	83.9	0	nd
	^b 22409	17.4	20.2	7299
	^c 1647	15.0	11.7	8800
	^d 19500	97.3	19.6	4900
 BF ₄ ⁻	^a 1986	93.1	0	nd

^a 403 K, 2h; ^b adición agua; ^c líquido iónico pretratado a 403 K, 2h; ^d adición HF.

Los resultados de la Tabla 6.6 muestran una baja conversión de esta oxima en los experimentos con adición de agua (17.4%) y con pretratamiento del líquido iónico (15%), en el que el líquido iónico se trata a 403 K durante 2h y posteriormente se adiciona la oxima. Contrariamente, el experimento realizado adicionando HF, muestra una elevada conversión, pero con una muy baja selectividad hacia la lactama. Asimismo, los grados de hidrólisis alcanzados en los experimentos mencionados son mucho más bajos que los alcanzados cuando se utiliza la ciclododecanona oxima.

Así pues, los resultados obtenidos en los diferentes experimentos sugieren que esta oxima presenta una mayor tendencia a hidrolizarse que la ciclododecanona, observándose una menor selectividad hacia la lactama en todos los casos. Asimismo, la actividad del líquido iónico también es algo inferior a los experimentos realizados con ciclododecanona oxima. Por otra parte, la presencia de ciclohexanona oxima parece inhibir la hidrólisis del anión hexafluorofosfato, incluso en los experimentos con adición de agua, donde el grado de hidrólisis es mucho menor que el alcanzado para el experimento con ciclododecanona oxima.

6.4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este capítulo indican que la presencia de trazas de agua en $[C_4mim]^+PF_6^-$ y $[C_4mpyr]^+PF_6^-$ puede favorecer la hidrólisis del anión hexafluorofosfato, produciéndose ácido fluorhídrico como subproducto. Este ácido es el auténtico catalizador en la reacción de transposición de ciclododecanona oxima, obteniéndose una elevada actividad catalítica y selectividad hacia la lactama. La ventaja de utilizar un líquido iónico como fuente de ácido fluorhídrico es que se evita el empleo de este mismo ácido diluido en agua, lo que disminuye considerablemente la selectividad hacia la lactama, o bien el empleo de este mismo ácido anhidro, pues se generan importantes problemas de corrosión y medioambientales en los procesos llevados a cabo a nivel industrial. La cantidad de ácido fluorhídrico producida puede ser controlada mediante una selección adecuada del líquido iónico a emplear, así como de la cantidad de agua necesaria para producir la hidrólisis deseada.

Asimismo, los resultados obtenidos indican que se debe prestar especial atención cuando se emplean líquidos iónicos en una reacción orgánica que podría ser catalizada por ácido fluorhídrico. En estos casos, en los que se puede producir la hidrólisis del anión y formarse ácido fluorhídrico, se debería tener en cuenta este efecto en la actividad catalítica.

Por otra parte, los resultados obtenidos para la ciclohexanona oxima indican que esta oxima presenta una mayor tendencia a hidrolizarse que la ciclododecanona oxima, observándose una menor selectividad hacia la lactama en todos los casos. Asimismo, la actividad del líquido iónico también es algo inferior a los experimentos realizados con ciclododecanona oxima. Por otra parte, la presencia de ciclohexanona oxima parece inhibir la hidrólisis del anión hexafluorofosfato.

6.5. Bibliografía

1. "Ionic Liquids in Synthesis", Eds. P. Wasserscheid, T. Welton, 2003, Wiley, Weinheim, Germany.
2. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 3 (2001) 156.
3. (a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 (2000) 3772; (b) J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 2441.
4. (a) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.*, 248 (2004) 2459; (b) V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2615.
5. N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 123.
6. J. Peng, Y. Deng, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 403.
7. R. X. Ren, L. D. Zueva, and W. Ou, *Tetrahedron Lett.*, 42 (2001) 8441.
8. K. Elango, R. Srirambalaji, G. Anantharaman, *Tetrahedron Lett.*, 48 (2007) 9059.
9. S. Guo, Y. Dent, *Catal. Commun.*, 6 (2005) 225.
10. A. Zicmanis, S. Katkevica, P. Mekss, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 614.
11. X. Liu, L. Xiao, H. Wu, Z. Li, J. Chen, C. Xia, *Catal. Commun.*, 10 (2009) 424.
12. X. Liu, L. Xiao, H. Wu, J. Chen, C. Xia, *Helvetica Chim. Acta*, 92 (2009) 1014.
13. Z. Du, Z. Li, Y. Gu, J. Zhang, Y. Deng, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 237 (2005) 80.
14. J. Gui, Y. Deng, Z. Hu, Z. Sun, *Tetrahedron Lett.*, 45 (2004) 2681.
15. S. Guo, Z. Du, S. Zhang, D. Li, Z. Li, Y. Deng, *Green Chem.*, 8 (2006) 296.
16. V. Fabos, D. Lantos, A. Bodor, A-M. Bálint, L. T. Mikca, O. E. Sielcken, A. Cuiper, I. Horváth, *Chem. Sus. Chem.*, 1 (2008) 189.

17. R. Fernández-Galán, B.R. Manzano, A. Otero, M. Lafranchi, M.A. Pellinghelli, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 2309.
18. J. D Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 2133.
19. W Li, Z. Zhang, B. Han, S. Hu, Y. Xie, G. Yang, *J. Phys. Chem. B*, 11(2007) 6452.

**7. Estudio de las
interacciones
intermoleculares en líquidos
iónicos: influencia del agua**

7. 1. Introducción

El uso de los líquidos iónicos (LIs) como medio de reacción en síntesis de materiales y en catálisis ha aumentado notablemente en los últimos años.¹⁻³ Tanto el diseño racional de nuevos líquidos iónicos como la elección del líquido iónico apropiado para un proceso sintético o catalítico determinado requieren del conocimiento de su estructura a nivel atómico. Así, el conocimiento de la naturaleza e intensidad de las interacciones en el líquido iónico puro o en disolución es un requisito imprescindible para la comprensión racional de sus propiedades físico-químicas, de la reactividad de un sustrato determinado o bien de la actividad y selectividad de un catalizador en el líquido iónico.

La existencia de enlaces por puentes de hidrógeno en una sal de yoduro de 1-metil-3-etilimidazolio se demostró por primera vez en 1986, utilizando la difracción de rayos X de monocristal como técnica fundamental.⁴ El estudio realizado reveló la presencia de pares iónicos discretos enlazados mediante puentes de hidrógeno, discutiéndose en el estudio sus implicaciones estructurales. Desde entonces, se han obtenido numerosas evidencias experimentales de la presencia de este tipo de interacciones mediante la aplicación de técnicas como la difracción de rayos X,⁵⁻¹² la espectroscopia infrarroja (IR)¹³⁻¹⁶ o la resonancia magnética nuclear (RMN),¹⁷⁻²³ entre otras. Asimismo, la aplicación de cálculos teóricos en el estudio de líquidos iónicos del tipo 1,3-alquilimidazolio sugieren la existencia de nano estructuras a través de enlaces por puentes de hidrógeno, que estarían conformadas por dominios polares (los anillos aromáticos del catión) y apolares (las cadenas alquílicas).²⁴⁻²⁷

Entre los trabajos que estudian la estructura de LIs, hay que destacar algunos en los que utilizan técnicas de RMN basadas en el efecto nuclear Overhauser (NOE).²⁸⁻²⁹ Los resultados obtenidos para líquidos iónicos puros como el 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$) o 1-butil-2,3-dimetilimidazolio tetrafluoroborato sugieren la existencia de una cierta agregación de

los cationes imidazolio, siendo las distancias halladas entre los cationes muy similares a las obtenidas mediante DRX.²⁹ Asimismo, los resultados indican la existencia de puentes de hidrógeno entre los átomos de flúor del anión tetrafluoroborato y los protones del catión 1-butil-3-metilimidazolio,²⁸ así como una cierta interacción entre las cadenas alquílicas y los anillos aromáticos de los cationes.²⁸⁻²⁹ Aplicando la misma metodología, los autores investigaron la influencia de la presencia de agua en la estructura de los líquidos iónicos, concluyendo que la adición de agua debilita las interacciones intermoleculares entre los cationes y entre el catión y el anión.²⁸

El estudio de la interacción entre el agua y los líquidos iónicos resulta de gran interés, dado que los líquidos iónicos son higroscópicos y pueden absorber cantidades significativas de agua del ambiente.³⁰⁻³¹ Incluso los líquidos iónicos inmiscibles en agua son capaces de absorberla del ambiente o de otras fuentes accesibles, modificando propiedades fundamentales como la densidad, la viscosidad o la capacidad calorífica.³²⁻³³ Asimismo, la presencia de agua puede afectar a las propiedades catalíticas de los líquidos iónicos, variando las energías de reacción, la actividad catalítica o la selectividad hacia el producto deseado.³⁴⁻³⁵ Este último aspecto se refleja en las conclusiones del Capítulo 6 de esta tesis doctoral, donde se muestra que la presencia de agua en el medio de reacción influye notablemente en la actividad catalítica. Así, para la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$) y 1-butil-4-metilpiridinio hexafluorofosfato, el auténtico catalizador es el ácido fluorhídrico generado por la reacción de hidrólisis del anión hexafluorofosfato y las moléculas de agua residual presentes en el medio. Los resultados obtenidos en el capítulo 6 muestran que la hidrólisis del anión hexafluorofosfato depende del catión que compone el líquido iónico y que el anión tetrafluoroborato es inactivo en la reacción de transposición y no se hidroliza en presencia de agua, sugiriendo diferentes modos de interacción con el agua para los líquidos iónicos utilizados. Estos resultados han

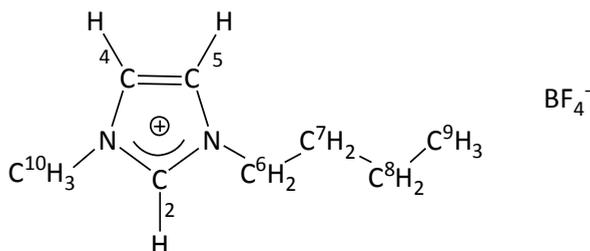
motivado la realización del estudio recogido este capítulo, en el que se pretende investigar la influencia del agua en las interacciones intermoleculares producidas en líquidos iónicos.

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos estudios acerca de la interacción entre el agua y los líquidos iónicos. Trabajos realizados mediante cálculos teóricos o bien aplicando técnicas espectroscópicas como RMN o IR en líquidos iónicos basados en el catión imidazolio indican la existencia de puentes de hidrógeno entre los aniones PF_6^- o BF_4^- y las moléculas de agua,^{23,28,30,36-38} siendo más fuerte la interacción con el BF_4^- .³⁹ Estos estudios muestran que, a bajas concentraciones, las moléculas de agua se encuentran aisladas unas de otras, formando complejos con los aniones del líquido iónico, mientras que a elevadas concentraciones se produce la agregación de las mismas.^{23,25,30,36-37,40-41}

En la presente investigación se han combinado diferentes técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de líquidos, como DOSY, HOESY y ROESY, para el estudio de la influencia del agua en las interacciones intermoleculares en líquidos iónicos. Las medidas de difusión (DOSY) permiten determinar coeficientes de difusión y se han utilizado previamente en el estudio de líquidos iónicos, proporcionando información acerca del comportamiento y la estructura de las especies móviles presentes en el medio. Los estudios de ^1H -ROESY y de ^1H , ^{19}F -HOESY están basados en el efecto nuclear Overhauser (NOE) y proporcionan, de manera indirecta, información acerca de las distancias internucleares y la dinámica molecular. El trabajo se ha centrado en dos líquidos iónicos con diferente miscibilidad con el agua: 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$), parcialmente miscible en agua, y 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$) completamente miscible. Se han realizado medidas para los dos líquidos iónicos puros y con diferentes concentraciones de agua, aunque en el caso $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ solamente se ha adicionado agua hasta alcanzar el porcentaje de saturación.

7.2. Estudio de las interacciones intermoleculares en 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato: influencia del agua

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio, mediante RMN de líquidos, de las interacciones intermoleculares en un líquido iónico completamente miscible con agua, el 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$) (ver Esquema 7.1), puro y en presencia de cantidades conocidas de agua. Para obtener esta información se ha analizado, en primer lugar, la evolución del desplazamiento químico de ^1H del catión imidazolio con la concentración de agua. Además, se han realizado experimentos de ^1H -ROESY y de ^1H , ^{19}F -HOESY, basados en el efecto nuclear Overhauser, y medidas de los coeficientes de difusión de las distintas especies en la mezcla del líquido iónico.



Esquema 7.1. Estructura química del 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato.

7.2.1. Evolución del desplazamiento químico con la concentración de agua

El análisis de los desplazamientos químicos de ^1H -RMN y de ^{13}C -RMN es uno de los métodos más comunes y versátiles para el estudio del entorno químico de un núcleo. En este apartado, se han analizado los espectros del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, puro y con diferentes concentraciones de agua, investigando además la evolución del desplazamiento químico de ^1H del agua en dicho líquido iónico.

La Tabla 7.1 recoge los desplazamientos químicos hallados para los protones del catión imidazolio en función de la relación molar H₂O/L.I.:

Tabla 7.1. Desplazamiento químico de los protones del [C₄mim]⁺BF₄⁻ en función de la relación molar H₂O/L.I.

H ₂ O/L.I. δ(ppm)	0.021	0.120	0.225	0.330	0.547	1.020	3.210	4.992	9.846
H2	8.777	8.777	8.778	8.776	8.778	8.780	8.772	8.760	8.763
H5	7.688	7.685	7.682	7.678	7.672	7.663	7.638	7.619	7.610
H4	7.636	7.632	7.629	7.624	7.618	7.611	7.592	7.579	7.575
H6	4.318	4.316	4.316	4.314	4.313	4.312	4.307	4.300	4.302
H10	4.041	4.038	4.038	4.036	4.033	4.032	4.027	4.026	4.024
H7	1.929	1.928	1.928	1.927	1.926	1.928	1.930	1.932	1.937
H8	1.369	1.377	1.379	1.378	1.379	1.384	1.390	1.395	1.401
H9	0.942	0.942	0.943	0.943	0.944	0.948	0.959	0.967	0.980

Para el líquido iónico puro (H₂O/LI=0.0212), los desplazamientos químicos de H4 (δ=7.636 ppm) es muy próximo a H5 (δ=7.688 ppm), mientras que H2 aparece desplazado a campo más bajo (δ=8.777 ppm). Esta diferencia de desplazamiento se debe a que el protón H2 se encuentra localizado en el átomo de carbono situado entre los dos átomos de nitrógeno, por lo que experimenta una menor densidad electrónica es decir, un menor apantallamiento. Este resultado sugiere que el protón H2 debe presentar una mayor acidez que los protones H4 o H5. Por otra parte, la pequeña diferencia de desplazamiento químico entre H4 y H5 se atribuye a la diferente naturaleza de los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno del catión.

La adición de agua en el sistema provoca un muy ligero desplazamiento a campo alto de todas las señales de ^1H , excepto para los protones de la cadena alquílica H7, H8 y H9, que se desplazan en sentido contrario. El desplazamiento químico a campo alto de los protones del anillo H2, H4 y H5, podría deberse al carácter básico del anión BF_4^- , que tendería a interactuar más fuertemente con las moléculas de agua que con los protones del anillo. Asimismo, el desplazamiento en sentido opuesto de los protones de la cadena alquílica H7, H8 y H9, ha sido atribuido a una cierta agregación de las cadenas alquílicas de los cationes, con la posible formación de dominios apolares, dentro en las diferentes mezclas de líquido iónico y agua.^{37,42}

La señal de ^1H del agua también se desplaza a campo bajo, aunque de forma más acusada. La Figura 7.1 muestra la evolución de la señal con la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.}$.

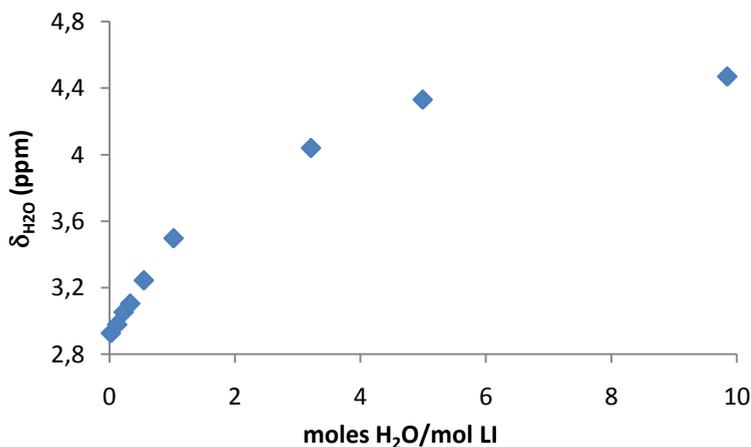


Figura 7.1. Evolución del desplazamiento químico de ^1H de la señal de H_2O con su la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.}$.

Como se observa en la figura, cuando la concentración de agua es baja ($H_2O/L.I. < 0.547$), los valores del desplazamiento químico se encuentran a campo alto, indicando que las moléculas de agua no interactúan entre sí y que se encuentran como moléculas individuales. Al incrementarse la concentración de agua en el medio, se observa un desplazamiento acusado a campo bajo, indicando un aumento en las interacciones entre las moléculas de agua, que probablemente se encuentran formando clústers.

7.2.2. ROESY

En este apartado se muestran los resultados más relevantes obtenidos mediante el experimento 1H -ROESY, que permite investigar las interacciones dipolares producidas entre los protones de los cationes imidazolio y entre los protones de los cationes y los del agua, así como la localización de dicha interacción. Ambos tipos de contactos se analizarán detalladamente en los siguientes apartados.

7.2.2.1. Interacciones catión-catión

En la Figura 7.2 se presenta el espectro de 1H -ROESY obtenido para el $[C_4mim]^+BF_4^-$ puro ($H_2O/L.I.=0.0212$).

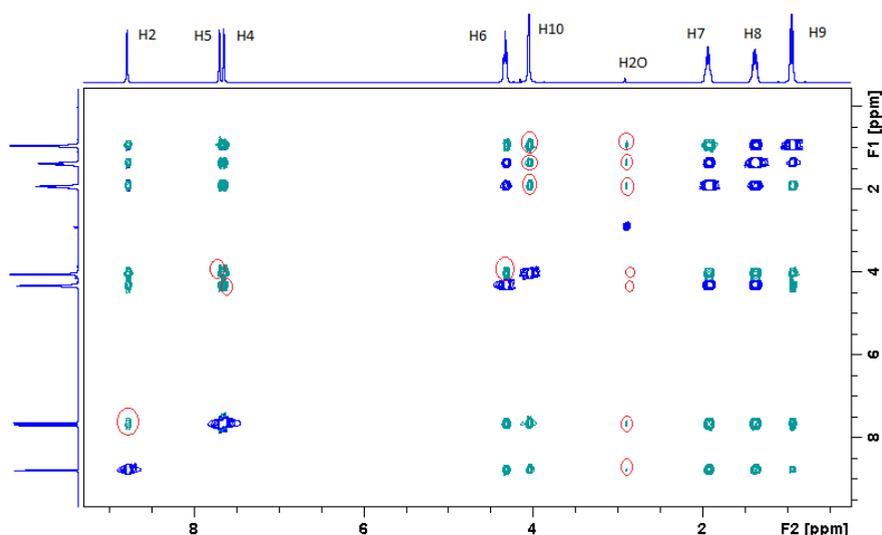


Figura 7.2. Espectro de ^1H RMN ROESY ($t_m = 300$ ms) del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0212$). La fase de la diagonal es positiva (azul), por lo que los picos de cruce presentan un signo opuesto (verde) y los picos generados por intercambio químico el mismo signo (azul). Los círculos rojos señalan las interacciones puramente intermoleculares.

Como se ha comentado anteriormente, el catión imidazolio se puede representar como una cabeza polar (el anillo aromático cargado positivamente) unida a una cadena apolar (la cadena butílica). Los espectros de ^1H -ROESY obtenidos para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro (ver Figura 7.2) muestran que todos los protones del catión imidazolio interactúan unos con otros, presentando tanto contactos entre la cabeza polar y la cadena apolar como contactos entre las cabezas polares. De este modo, dichos espectros presentan picos de cruce generados por la superposición de contactos inter- e intramoleculares, y picos de cruce originados por interacciones puramente intermoleculares (Ver Figura 7.2. Los círculos rojos señalan las interacciones puramente intermoleculares). La presencia de contactos catión-catión intermoleculares sugiere la existencia de una estructura local en el líquido iónico,

probablemente originada a consecuencia de una fuerte interacción entre el catión imidazolio y el anión BF_4^- , que forzaría a los cationes a interactuar entre sí.

El primer problema a resolver cuando se realizan experimentos de este tipo consiste en distinguir los ROEs intermoleculares de los intramoleculares, o lo que es lo mismo, la determinación de los contactos intermoleculares a analizar. Este punto ya ha sido previamente discutido por algunos autores que, mediante la aplicación de ^1H -ROESY, estudiaron los contactos intermoleculares en 1-etil-3-metilimidazolio AlCl_4^- .¹⁷ La combinación de experimentos utilizando el líquido iónico deuterado y sin deuterar permitió a los autores identificar los contactos puramente intermoleculares. Por tanto en el presente trabajo nos basaremos en las asignaciones realizadas por estos autores para asignar los contactos puramente intermoleculares en el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ (ver Figura 7.3.): H2/H4+H5, H5/H10, H4/H6, H10/H6, H10/H7, H10/H8 y H10/H9.

Con todo, con el objetivo de investigar cómo afecta la adición de agua a la estructura del líquido iónico puro, se ha comparado el patrón de ROE hallado para el mismo, con los obtenidos para las muestras con contenidos de agua conocidos. Se cree que la adición de agua en el sistema podría reemplazar progresivamente las interacciones catión-catión por interacciones catión-agua, modificando la estructura del líquido iónico puro. El análisis de los ROEs intermoleculares originados por interacciones catión-catión se ha realizado por integración de los picos de cruce atribuidos a interacciones intermoleculares. Los histogramas con las intensidades relativas, halladas para diferentes tiempos de mezcla (300 y 600 ms) y distintas concentraciones de agua, se presentan en la siguiente figura:

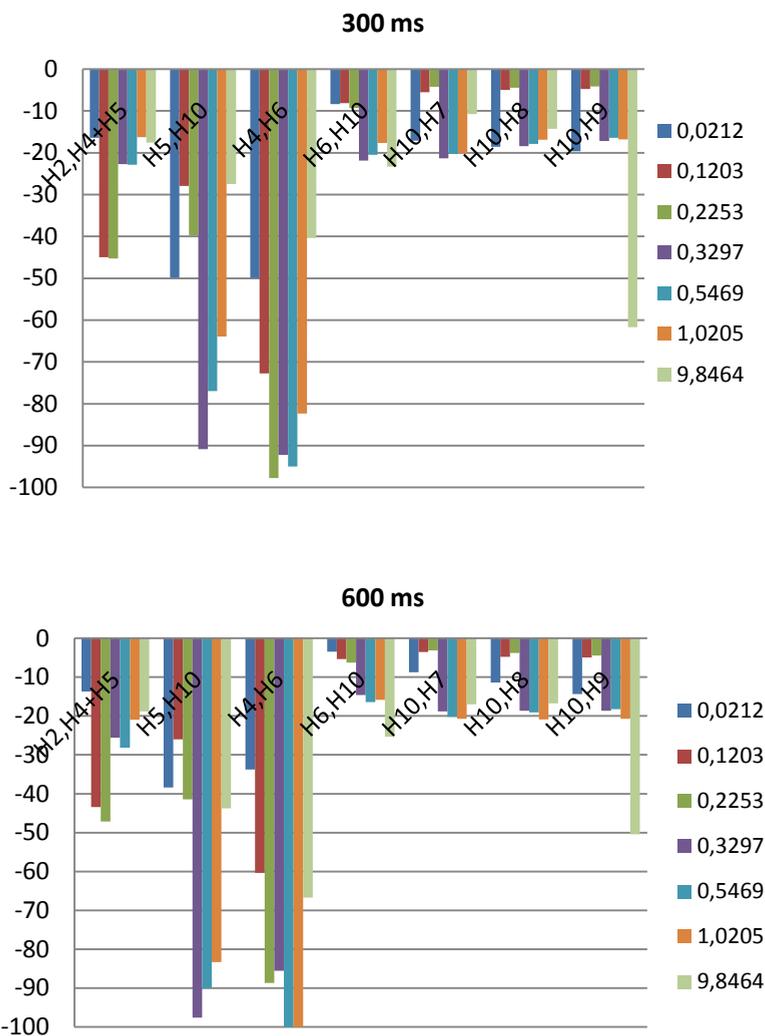


Figura 7.3. Intensidades relativas de los picos de cruce ROESY intermoleculares en el $[C_4mim]^+BF_4^-$, a diferentes relaciones agua/líquido iónico (0.1203, 0.2253, 0.3297, 0.5469, 1.0205 y 9.8464), obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 300 y 600 ms).

La intensidades relativas obtenidas para el líquido iónico ($H_2O/L.I.= 0.0212$) puro indican la existencia de contactos selectivos entre los anillos de los cationes imidazolio (H_2,H_4+H_5 ; H_5,H_{10} y H_4,H_6), así como contactos, mucho menos significativos, entre los anillos y las cadenas alquílicas (H_{10},H_6 ; H_{10},H_7 ; H_{10},H_8 y H_{10},H_9). La adición de pequeñas cantidades de agua ($H_2O/L.I.\leq 0.3297$) favorece progresivamente un aumento en la intensidad del ROE observado para los contactos entre los anillos (H_2,H_4+H_5 ; H_5,H_{10} y H_4,H_6) que, de acuerdo con la ecuación 2, indica una disminución de las distancias intermoleculares entre los mismos. Asimismo, la creciente intensidad del ROE entre H_{10} y los protones de la cadena alquílica (H_6 , H_7 , H_8 y H_9), sugiere que la adición de pequeñas cantidades de agua favorece la interacción entre la cabeza polar y la cadena alquílica (de naturaleza apolar) del catión imidazolio. Contrariamente, a mayores concentraciones ($H_2O/L.I.\geq 0.5469$), se produce una disminución en la intensidad de los contactos entre los anillos (H_2,H_4+H_5 ; H_5,H_{10} y H_4,H_6) y, al mismo tiempo, un aumento de intensidad para la interacción entre los anillos y las cadenas alquílicas (H_{10},H_6 ; H_{10},H_7 ; H_{10},H_8 y H_{10},H_9), aunque siendo predominantes los primeros. Estos resultados sugieren que la adición de cantidades de agua por encima de $H_2O/L.I.\geq 0.5469$ no produce la ruptura de la estructura del líquido iónico, sino un cambio hacia una diferente organización en el mismo, con un menor grado de interacción entre los anillos aromáticos de imidazolio (interacciones $\pi-\pi$).

7.2.2.2. Interacciones catión-agua

Como se ha comentado anteriormente, las medidas de 1H -ROESY muestran picos de cruce entre el agua y prácticamente todos los protones del catión imidazolio (ver Figura 7.2). No obstante, cabe destacar que la intensidad relativa de todos los contactos es mucho menor que los observados para los contactos catión-catión. La siguiente figura muestra los histogramas de las intensidades relativas obtenidas para dichas correlaciones:

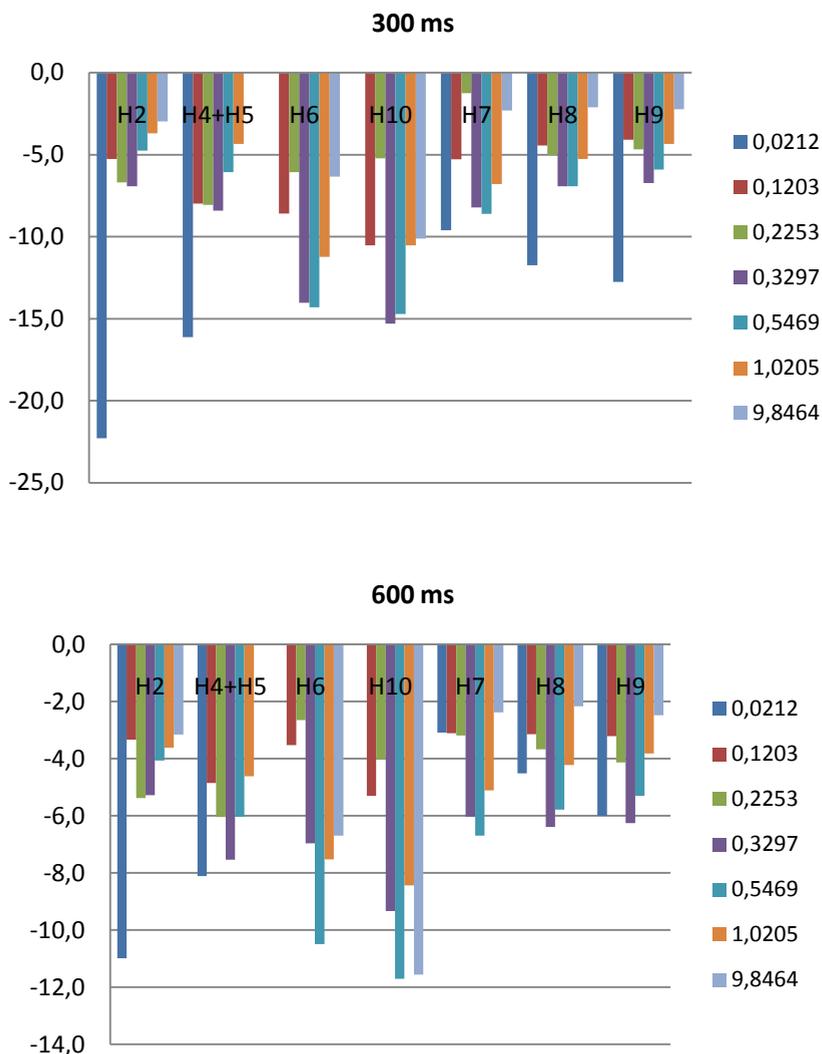


Figura 7.4. Intensidades relativas de los picos de cruce ROESY entre el agua y los protones del catión imidazolio a diferentes relaciones agua/líquido iónico (0.1203, 0.2253, 0.3297, 0.5469, 1.0205 y 9.8464), obtenidas utilizando tiempos de mezcla de 300 y 600 ms.

Los resultados obtenidos para el líquido iónico puro ($H_2O/L.I.= 0.0212$) muestran que el agua, presente como impureza, interacciona preferentemente con la parte más polar del catión (H2, H4 y H5). La adición de pequeñas cantidades de agua ($H_2O/L.I. \leq 0.2253$) provoca una disminución en la intensidad de todos los picos de cruce, observándose contactos poco selectivos pero manteniéndose una ligera preferencia por la parte más polar del catión. A mayores concentraciones ($H_2O/L.I. \geq 0.2253$), el agua interacciona selectivamente con los protones H10 del anillo, aunque también se observa una mayor interacción del agua con los protones de la cadena alquílica (H6, H7, H8 y H9).

Estos resultados indican la existencia de una cierta interacción, aunque débil, entre las moléculas de agua y el catión imidazolio que podría producirse por la formación de puentes de hidrógeno. No obstante, como se mostrará en el siguiente apartado, el agua interacciona fuertemente con el anión BF_4^- , y éste, a su vez, con la parte más polar del catión imidazolio. Por tanto, no se puede descartar que la interacción entre el agua y el catión se produzca de manera indirecta a través de la interacción con el BF_4^- .

7.2.3. HOESY

Las medidas de 1H , ^{19}F -HOESY realizadas utilizando el líquido iónico puro y con diferentes concentraciones de agua muestran contactos selectivos entre el BF_4^- y el catión imidazolio, incluso tras la adición de agua, observándose claramente la presencia de una fuerte correlación entre el anión y el agua. El análisis de dichas interacciones permitirá profundizar acerca del tipo de interacción catión imidazolio- BF_4^- y BF_4^- -agua, así como la localización de dicha interacción.

7.2.3.1. Interacciones anión-catión/anión-agua

En la figura que se presenta a continuación se muestra el espectro de 1H , ^{19}F -HOESY obtenido para el $[C_4mim]^+BF_4^-$ puro ($H_2O/L.I.=0.0212$).

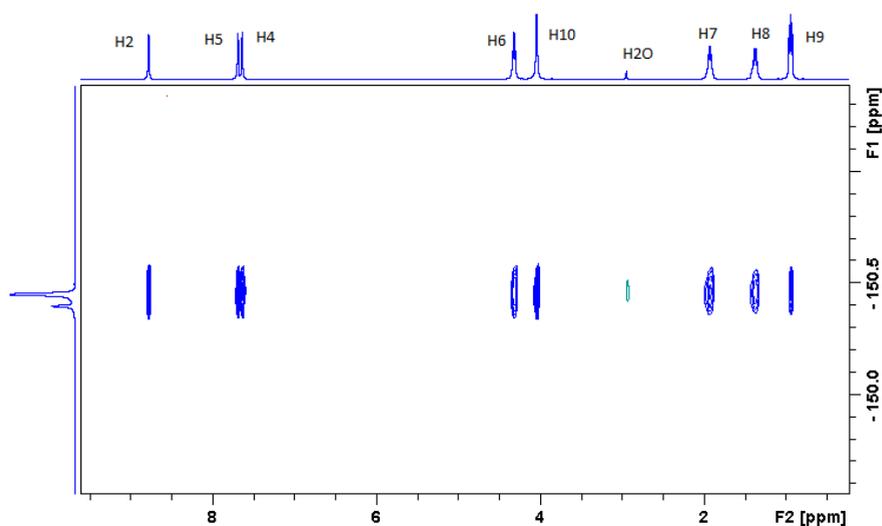


Figura 7.5. Espectro de ^1H , ^{19}F RMN HOESY ($t_m = 400$ ms) del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0212$). El color verde indica fase positiva y el azul negativa.

Los espectros de ^1H , ^{19}F -HOESY obtenidos para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0212$) muestran que todos los protones del catión imidazolio interaccionan con el anión BF_4^- lo que, en principio, indicaría falta de selectividad en los contactos entre el anión y el catión. No obstante, el análisis de las intensidades relativas para el líquido iónico puro, presentado en la Figura 7.6, muestra un fuerte contacto de los átomos de ^{19}F del anión BF_4^- con los protones del agua y, en menor intensidad, con los protones del anillo del catión imidazolio (H2, H4, H5 y H10) es decir, la parte más polar del catión. La Figura 7.6 compara las intensidades relativas obtenidas para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro con las obtenidas para diferentes muestras con contenidos de agua crecientes:

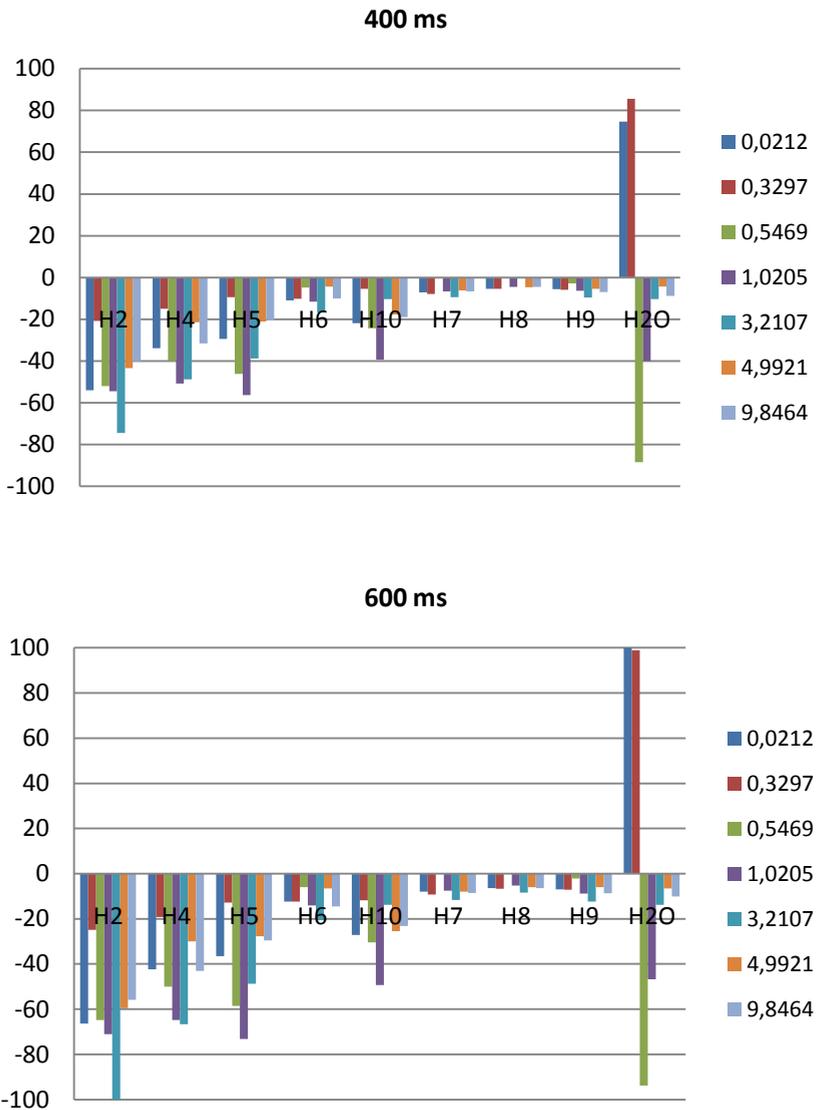


Figura 7.6. Intensidades relativas de los picos de cruce HOESY a diferentes relaciones agua/líquido iónico (0.1203, 0.2253, 0.3297, 0.5469, 1.0205 y 9.8464) obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 400 y 600 ms).

Como se muestra en la figura anterior, la adición de agua favorece un aumento en la intensidad relativa de las interacciones entre los protones del anillo (H2, H4, H5 y H10) y el anión BF_4^- , aunque a concentraciones muy elevadas ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} \geq 3.2107$) éstas nuevamente se debilitan. En el caso de la interacción entre el anión BF_4^- y el agua, se aprecia una disminución de la intensidad relativa con la concentración de agua, hasta el punto de resultar muy poco significativa en las muestras más diluidas.

Hay que señalar que para este contacto se observa un efecto para el que no hemos encontrado ninguna referencia en la bibliografía: cuando la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} > 0.5464$ se aprecia un cambio de signo en el pico de cruce entre el BF_4^- y el agua. Este cambio podría estar deberse a que el tiempo de correlación del sistema anión-agua es diferente al del sistema anión-cación es decir, un régimen de NOE es distinto para ambos sistemas. No obstante, el efecto observado es opuesto al esperado. A bajas concentraciones, las interacciones BF_4^- -agua deberían presentar el mismo signo que las interacciones BF_4^- -catión, mientras que a concentraciones elevadas deberían presentar signo opuesto. Este resultado, contrario al esperado, sugiere, por tanto, una mayor movilidad de las moléculas de agua cuando se encuentran a bajas concentraciones, en concordancia con los datos de difusión que se presentan en el siguiente apartado.

7.2.4. Difusión

Como aparece recogido en el capítulo 3 de esta tesis, las medidas de difusión (DOSY) permiten determinar coeficientes de difusión, proporcionando información acerca del comportamiento y la estructura de las especies móviles presentes en el medio. En este apartado, con el propósito de determinar los coeficientes de difusión de los iones que componen el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, se han realizado experimentos del tipo ^1H -DOSY y ^{19}F -DOSY. Las medidas de ^1H -DOSY permitirán determinar, al mismo tiempo, el coeficiente de difusión de las moléculas de agua y del catión imidazolio en el líquido iónico. Por otra parte, la determinación de dichos coeficientes de difusión

para diferentes concentraciones de agua permitirá estudiar la influencia de la concentración de la misma en la difusividad de los iones que componen el líquido iónico.

En la siguiente tabla se recogen los coeficientes de difusión hallados para el $[C_4mim]^+BF_4^-$ puro ($H_2O/L.I.= 0.0212$) y con diferentes concentraciones de agua. Se han obtenido los coeficientes de difusión para el catión imidazolio, el anión BF_4^- , el agua y el tetrametilsilano, utilizado como referencia interna para el desplazamiento químico y las medidas de difusión.

Tabla 7.2. Coeficientes de difusión (m^2/s) hallados para el $[C_4mim]^+BF_4^-$ puro y con diferentes concentraciones de agua.

$H_2O/L.I.$	Catión (m^2/s)	Agua (m^2/s)	BF_4^- (m^2/s)	TMS (m^2/s)
0.0212	1.93E-11	3.57E-10	1.88E-11	3.03E-11
0.1203	2.53E-11	3.64E-10	-	3.78E-11
0.2253	3.13E-11	4.37E-10	3.14E-11	4.68E-11
0.3297	4.02E-11	4.55E-10	3.81E-11	6.23E-11
0.5469	4.77E-11	5.02E-10	5.64E-11	7.09E-11
1.0205	7.86E-11	5.96E-10	9.74E-11	1.09E-10
3.2107	1.73E-10	6.28E-10	2.29E-10	1.84E-10
4.9921	2.53E-10	1.00E-09	3.51E-10	2.73E-10
9.8464	3.47E-10	1.19E-09	4.90E-10	3.27E-10

Las medidas de difusión realizadas utilizando el $[C_4mim]^+BF_4^-$ puro muestran que el catión imidazolio difunde ligeramente más rápido que el anión BF_4^- . No obstante, de acuerdo con su tamaño molecular, el anión BF_4^- debería difundir más rápidamente que el catión (ver ecuación 3.4. Procedimiento Experimental). Este comportamiento anómalo puede ser atribuido a la existencia de estructuras locales en el líquido iónico o bien a la existencia de una fuerte interacción entre ambos iones,

que produciría parcialmente un movimiento conjunto de ambos. Este inusual comportamiento se ha observado para diferentes tipos de líquidos iónicos,^{22,43-46} atribuyéndose al movimiento anisótropo de los iones. Así, las interacciones electrostáticas que dan lugar a un cierto orden en el líquido iónico a escala nanométrica podrían favorecer el movimiento preferencial de los iones en una dirección del espacio.

Cuando las medidas se realizan en condiciones diferentes, en nuestro caso con diferente contenido en agua, las variaciones en los coeficientes de difusión se pueden deber a cambios en el radio hidrodinámico de las moléculas, pero también a cambios en la viscosidad de la mezcla.⁴⁷ Para identificar las variaciones en la difusividad originadas por cambios en los radios hidrodinámicos de los iones del líquido iónico y el agua, se han medido los coeficientes de difusión del TMS en las distintas mezclas, que se utiliza como referencia interna. Esta molécula, que se encuentra en muy baja concentración, no interviene en las interacciones, y los cambios en sus coeficientes de difusión con la composición de la mezcla serán únicamente provocadas por cambios en la viscosidad. Las variaciones en la viscosidad de la muestra al aumentar el contenido en agua afectarán igualmente a todas las moléculas presentes y, por tanto, a sus coeficientes de difusión. De esta manera, para determinar si hay cambios en la difusividad del catión, del anión y del agua por variaciones del radio hidrodinámico y, por lo tanto, por variaciones en la estructura del L.I., se analizarán los cambios producidos en el coeficiente de difusión con respecto al del TMS. Así, la relación D/D_{TMS} sólo varía con la concentración de agua si hay cambios en el radio hidrodinámico, y no es necesario realizar experimentos complementarios para determinar la viscosidad de la mezcla. Las relaciones entre los coeficientes de difusión del catión, el anión y el agua respecto al TMS se presentan en la Tabla 7.3.

Tabla 7.3. Coeficientes de difusión del $[C_4mim]^+BF_4^-$ puro y con diferentes concentraciones de agua respecto al coeficiente de difusión del tetrametilsilano, utilizado como referencia interna para las medidas de difusión.

$H_2O/L.I.$	D_{cation}/D_{TMS}	D_{agua}/D_{TMS}	D_{anion}/D_{TMS}
0.0212	0.6	11.8	0.6
0.1203	0.7	9.6	-
0.2253	0.7	9.3	0.7
0.3297	0.6	7.3	0.6
0.5469	0.7	7.1	0.8
1.0205	0.7	5.5	0.9
3.2107	0.9	3.4	1.2
4.9921	0.9	3.7	1.3
9.8464	1.1	3.6	1.5

Como se muestra en la Tabla 7.3, para relaciones $H_2O/L.I. \leq 1.0205$, las difusividades relativas del catión imidazolio y del BF_4^- se mantienen prácticamente constantes, siendo iguales a concentraciones $H_2O/L.I. \leq 0.3297$ y observándose un ligero incremento a mayores concentraciones de agua. Para relaciones $H_2O/L.I. \geq 0.3297$, el anión BF_4^- difunde más rápidamente que el catión imidazolio, lo que sugiere que a altas concentraciones de agua ($H_2O/L.I. \geq 0.5469$) se produce una cierta disociación del par iónico catión-anión. En el caso de la difusividad del agua, una vez eliminada la contribución correspondiente al cambio de viscosidad del medio, se observa una disminución del coeficiente de difusión relativo al aumentar la concentración, sugiriendo un mayor grado de asociación entre dichas moléculas. Este resultado viene apoyado por los valores absolutos mostrados en la Tabla 7.2, que se aproximan al del agua pura ($2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 298 K)⁴⁸ cuando la concentración de agua es muy elevada, así como por las medidas de HOESY mostradas en el apartado anterior.

7.2.5. Conclusiones

Los estudios ^1H -ROESY y ^1H , ^{19}F -HOESY realizados para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro indican la existencia de fuertes contactos intermoleculares de los anillos aromáticos de los cationes imidazolio, entre sí y con el anión BF_4^- , y en menor intensidad, con las cadenas alquílicas. Las moléculas de agua presentes en el medio interactúan fuertemente con el anión BF_4^- y, en menor medida, con la parte polar del catión imidazolio.

La adición de agua hasta una relación $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.}=0.5469$ favorece los contactos intermoleculares entre los cationes, tanto los producidos entre los anillos, como los de éstos con las cadenas alquílicas. A mayores concentraciones de agua, las interacciones entre los anillos disminuyen, mientras que las que se producen con la cadena alquílica aumentan. No obstante, las interacciones anillo-anillo siguen siendo las predominantes. En el caso del anión BF_4^- , a concentraciones $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.}\leq 0.5469$ interactúa preferentemente con el agua, mientras que a mayores concentraciones tiende a interactuar más con los anillos del catión.

Los resultados obtenidos pueden interpretarse basándose en la existencia de una cierta organización nanoestructural en el líquido iónico, que previamente se ha descrito en la bibliografía. Recientemente, estudios experimentales y simulaciones realizadas por ordenador han demostrado la existencia de microentornos polares y apolares en los líquidos iónicos.^{12,24-26} Estos trabajos sugieren que la adición de pequeñas cantidades de agua favorece la formación de complejos entre el agua y los iones que componen el líquido iónico,^{25,30,41, 43-44} incorporándose las moléculas de agua a los dominios polares,²⁵ compuestos por el anillo del catión imidazolio y el anión tetrafluoroborato. Como resultado de la formación de dichos complejos, las interacciones electrostáticas entre los cationes y los aniones se debilitan parcialmente por la presencia de agua. Asimismo, la adición de elevadas cantidades de agua podría favorecer la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas de

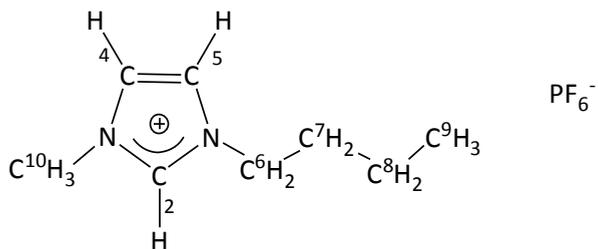
agua introducidas y los complejos formados por el anión y el agua y/o favorecer la formación de pequeños clústeres de agua.^{25,41}

Contradictoriamente a los resultados hallados en la bibliografía, el estudio de este apartado sugiere que los contactos entre el catión y el BF_4^- no son reemplazados por contactos con el agua. A pesar de que las interacciones entre los iones se debilitan por la adición de agua, las interacciones entre BF_4^- y el agua no aumentan de intensidad, y en los contactos catión-agua, únicamente se aprecia un cambio de localización. No obstante, cabe destacar que las medidas de difusión sugieren que, a elevadas concentraciones, existe un menor grado de asociación anión-catión.

Tanto el análisis de la evolución del desplazamiento químico del agua como las medidas de HOESY y difusión apuntan la formación de clústeres de agua a elevadas concentraciones es decir, una menor movilidad de las moléculas de agua a mayor concentración de las mismas. Los coeficientes de difusión hallados para el agua disminuyen al aumentar su concentración en la mezcla, lo que sugiere una mayor agregación de las moléculas de agua a altas concentraciones. Asimismo, el desplazamiento a campo bajo de la señal de ^1H del agua indica una mayor interacción entre las propias moléculas de agua.

7.3. Estudio de las interacciones intermoleculares en 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato: influencia del agua

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en el estudio, mediante RMN en disolución, de las interacciones intermoleculares en un líquido iónico parcialmente miscible con agua, el 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$), representado en el Esquema 7.2, puro y saturado en agua. Contrariamente al estudio realizado para el ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$), sólo se han realizado medidas para el líquido iónico puro y saturado en agua, debido al bajo porcentaje de saturación en agua que presenta, que corresponde a una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.3355$.



Esquema 7.2. Estructura química del 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato.

7.3.1. ROESY

7.3.1.1. Interacciones catión-catión

En la figura que se presenta a continuación se muestra el espectro de ¹H-ROESY obtenido para el [C₄mim]⁺PF₆⁻ puro (H₂O/L.I.= 0.0218).

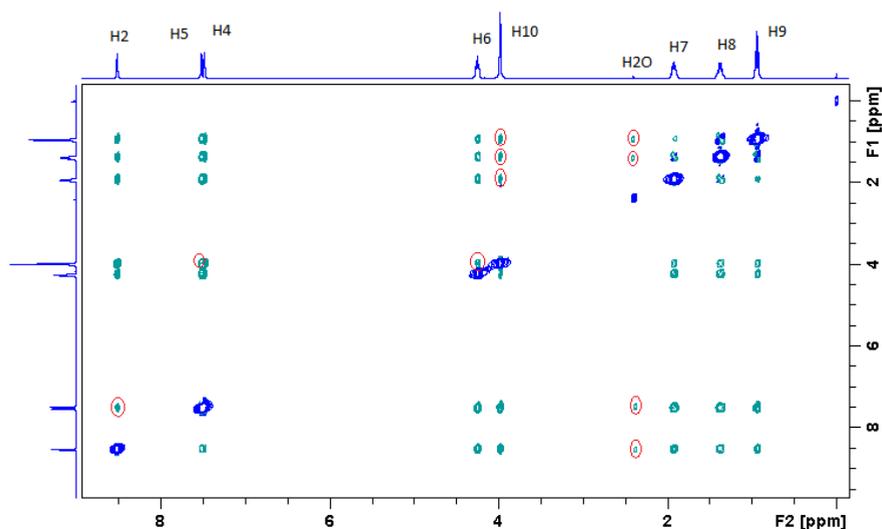


Figura 7.7. Espectro de ^1H RMN ROESY ($t_m = 400$ ms) del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0218$). La fase de la diagonal es positiva (azul), por lo que los picos de cruce presentan signo negativo (verde) y los picos generados por intercambio químico signo positivo (azul). Los círculos rojos señalan las interacciones puramente intermoleculares.

Al igual que ocurría para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, los espectros de ^1H -ROESY obtenidos para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro muestran que todos los protones del catión imidazolio interaccionan unos con otros, presentando picos de cruce con contribuciones inter- e intramoleculares, y picos de cruce puramente intermoleculares (ver Figura 7.7. Los círculos rojos señalan las correlaciones intermoleculares).

El análisis de los ROEs intermoleculares originados por interacciones catión-catión se ha realizado por integración de los picos de cruce atribuidos a interacciones intermoleculares. La Figura 7.8 compara el patrón de ROE obtenido para el líquido iónico puro con el obtenido para el líquido iónico saturado en agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.3355$).

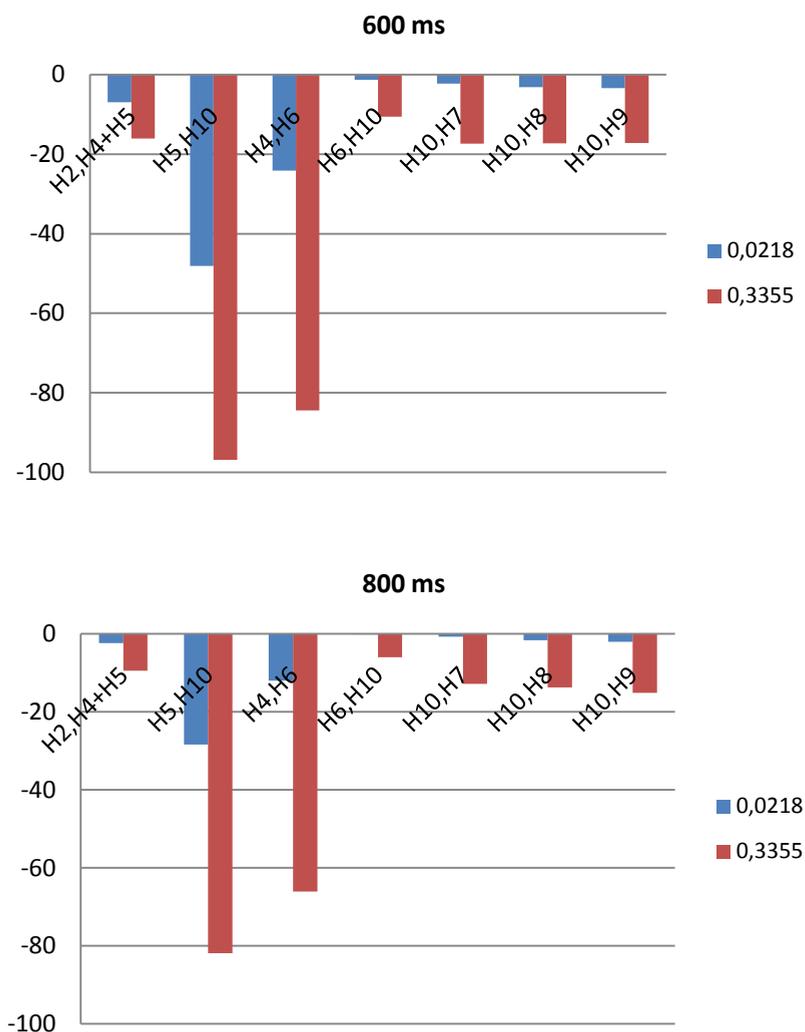


Figura 7.8. Intensidades relativas de los picos de cruce ROESY intermoleculares para el $[C_4mim]^+PF_6^-$ puro y saturado en agua, obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 600 y 800 ms.

Las intensidades relativas obtenidas para el $[C_4mim]^+PF_6^-$ puro ($H_2O/L.I. = 0.0218$) muestran la existencia de fuertes contactos entre los protones del

anillo de imidazolio (H5,H10 y H4,H6). La adición de agua ($H_2O/L.I.= 0.3355$) favorece un aumento en la intensidad de los contactos entre las cabezas polares de los cationes (H2,H4+H5; H5,H10 y H4,H6) lo que, de acuerdo con la ecuación 3.2 (ver Capítulo 3. Procedimiento Experimental), indica una disminución en las distancias intermoleculares entre dichos protones. Asimismo, la creciente intensidad del ROE entre H10 y los protones de la cadena alquílica (H6, H7, H8 y H9) indica que la adición de agua favorece la interacción entre la cabeza polar y la cadena alquílica, de naturaleza apolar. Cabe destacar que esta misma tendencia se observó cuando se analizaron las intensidades relativas del $[C_4mim]^+BF_4^-$ puro y con bajas concentraciones de agua, del mismo orden que las investigadas para el $[C_4mim]^+PF_6^-$.

7.3.1.2. Interacciones catión-agua

Las medidas de 1H -ROESY del líquido iónico puro y saturado en agua muestran picos de cruce, de muy baja intensidad pero significativos, entre el agua y prácticamente todos los protones del catión imidazolio (ver Figura 7.7). La figura 7.9. muestra los histogramas de las intensidades relativas halladas para dichas correlaciones:

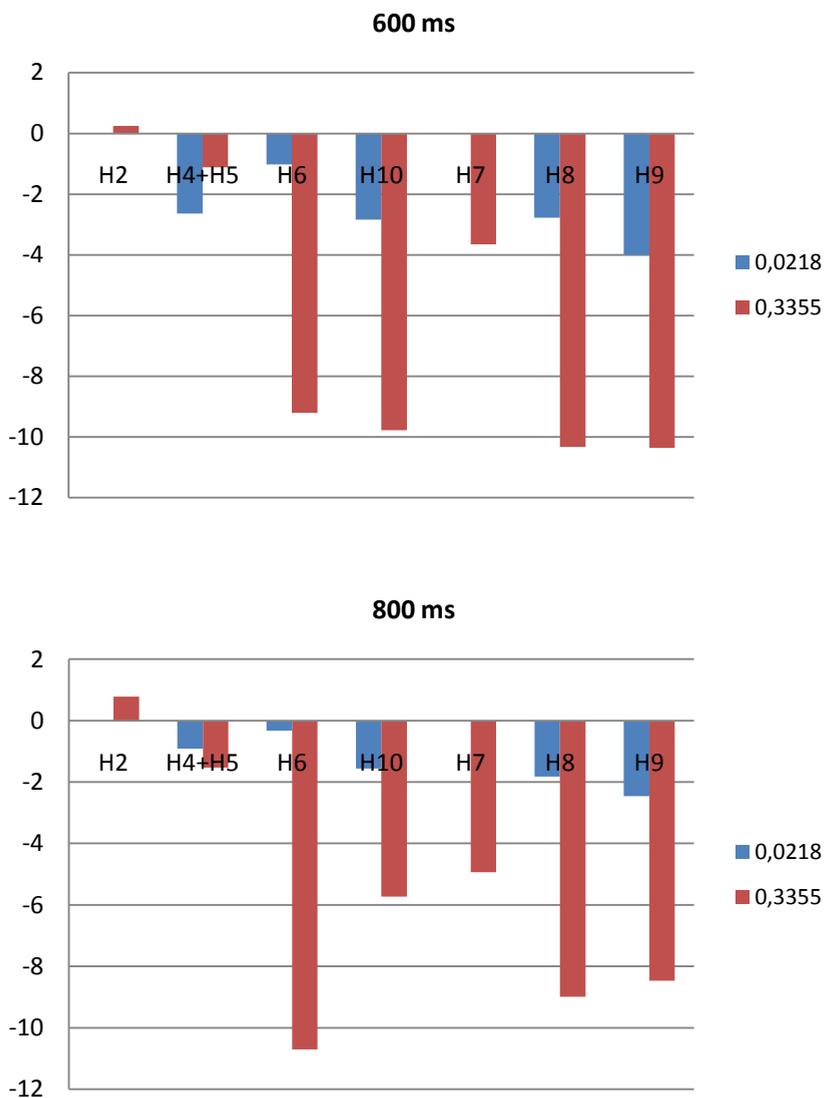


Figura 7.9. Intensidades relativas de los picos de cruce ROESY intermoleculares para el 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato puro y saturado en agua, obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 600 y 800 ms.

Los resultados obtenidos para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro muestran contactos poco selectivos entre el agua y el catión imidazolio, no observándose preferencia por ninguna posición del catión. La ausencia de contacto entre el proton H2 y el agua podría deberse a la inaccesibilidad de esta posición para el agua, debido a la mayor proximidad del PF_6^- a esta posición. La adición de agua hasta alcanzar el porcentaje de saturación produce un aumento en la intensidad del ROE para todos los picos de cruce, salvo para los contactos producidos entre el agua y H4 y H5. Así, los resultados obtenidos muestran una cierta preferencia del agua por interaccionar con la parte más apolar del catión tras la adición de agua.

7.3.2. HOESY

Las medidas de ^1H , ^{19}F -HOESY realizadas utilizando el líquido iónico puro y saturado en agua muestran contactos entre el anión PF_6^- y el catión imidazolio, incluso tras la adición de agua, así como entre el anión y el agua.

7.3.2.1. Interacciones anión-catión/anión-agua

En la figura que se presenta a continuación se muestra el espectro de ^1H , ^{19}F -HOESY obtenido para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro.

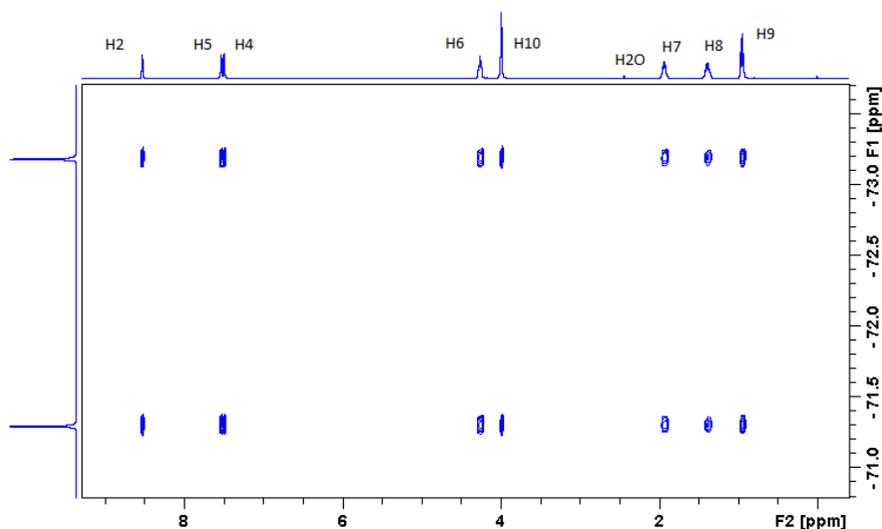


Figura 7.10. Espectro de ^1H , ^{19}F RMN HOESY ($t_m = 400$ ms) del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0218$). El color verde indica fase positiva y el azul negativa.

Los espectros de ^1H , ^{19}F -HOESY obtenidos para el líquido iónico puro ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0218$) muestran que todos los protones del catión imidazolio interaccionan con el anión PF_6^- . Los histogramas con las intensidades relativas para el LI puro y saturado en agua, halladas para diferentes tiempos de mezcla (400 y 600 ms), se presentan en la Figura 7.11:

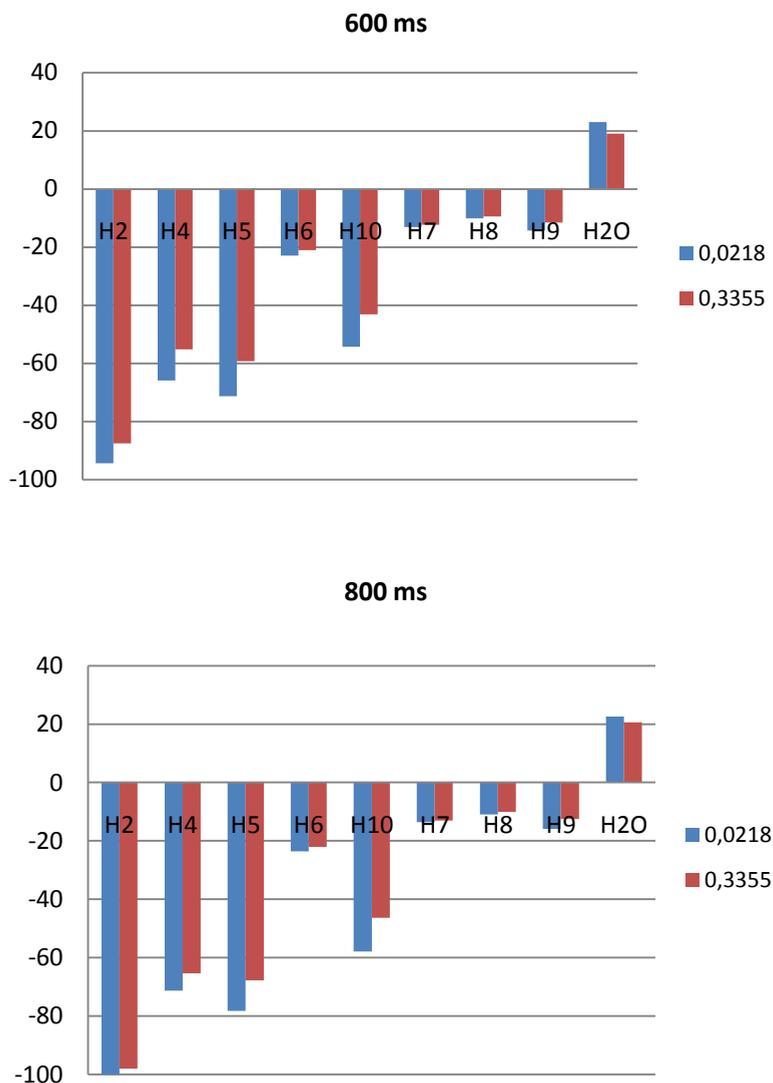


Figura 7.11. Intensidades relativas de los picos de cruce HOESY para el $[C_4mim]^+PF_6^-$ puro y saturado en agua, obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 600 y 800 ms.

El análisis de las intensidades relativas de los picos de cruce para el líquido iónico puro indica la existencia de fuertes contactos entre el anión y los protones del anillo (H2, H4 y H5) es decir, con la parte más polar del catión imidazolio, mientras que los contactos observados entre el PF_6^- y los protones de la cadena alquílica (H6, H7, H8 y H9) presentan una intensidad muy baja. Asimismo, se observa la existencia de contactos entre el agua y PF_6^- .

La adición de agua no modifica notablemente las intensidades relativas de los picos de cruce analizados, observándose al igual que para el BF_4^- , una fase distinta para el contacto con el agua. Asimismo, la comparación de los experimentos ^1H , ^{19}F -HOESY realizados para los dos líquidos iónicos indican que la interacción con el agua es más débil que la del BF_4^- .

7.3.3. Difusión

En la siguiente tabla se recogen los coeficientes de difusión hallados para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0218$) y saturado en agua ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.3355$):

Tabla 7.4. Coeficientes de difusión (m^2/s) hallados para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro y saturado en agua. Se han obtenido los coeficientes de difusión para el catión, el anión, el agua y el tetrametilsilano, utilizado como referencia interna para el desplazamiento químico y las medidas de difusión.

$\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.}$	Catión (m^2/s)	Agua (m^2/s)	PF_6^- (m^2/s)	TMS (m^2/s)
0.0218	9.80E-12	2.80E-10	6.60E-12	1.70E-11
0.3355	2.10E-11	4.60E-10	1.90E-11	3.70E-11

Al igual que ocurría para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, las medidas de difusión realizadas utilizando el líquido iónico puro muestran que el catión imidazolio difunde ligeramente más rápidamente que el anión PF_6^- . Sin embargo, según su radio hidrodinámico, el anión PF_6^- debería difundir más rápidamente que el catión (ver 298

ecuación 4). Así pues, el tamaño molecular de los iones no correlaciona apropiadamente con sus coeficientes de difusión.

Análogamente al estudio llevado a cabo para el $[C_4mim]^+BF_4^-$, se ha utilizado tetrametilsilano (TMS) como referencia interna para las medidas de difusión, a fin de realizar un análisis más adecuado de los cambios estructurales producidos en el líquido iónico a consecuencia de la introducción de agua. En la siguiente tabla se recogen las relaciones entre los coeficientes de difusión del catión, del anión y del agua, y el coeficiente de difusión del TMS, utilizado como referencia interna:

Tabla 7.5. Relación de los coeficientes de difusión del $[C_4mim]^+PF_6^-$ puro y saturado en agua, respecto a el coeficiente de difusión del tetrametilsilano, utilizado como referencia interna para las medidas de difusión.

$H_2O/L.I.$	D_{cation}/D_{TMS}	D_{agua}/D_{TMS}	D_{anion}/D_{TMS}
0.0218	0.6	16.5	0.4
0.3355	0.6	12.4	0.5

Como se muestra en la Tabla 7.5, las difusividades halladas para el catión imidazolio permanecen constantes pese a la adición de agua, mientras que en el caso del anión PF_6^- se observa una mayor difusividad en la muestra saturada en agua. Así, para el $[C_4mim]^+PF_6^-$ saturado las difusividades de los iones son prácticamente idénticas, sugiriendo una mayor asociación del par iónico anión-catión. Este resultado contrasta con el obtenido para el $[C_4mim]^+BF_4^-$, en el que para relaciones $H_2O/L.I. \geq 0.5469$ se producía una cierta disociación del par iónico. La difusividad del agua disminuye al aumentar la concentración de agua, aproximándose al valor del agua pura a concentraciones muy elevadas (ver tabla 7.4), lo que sugiere un mayor grado de asociación entre dichas moléculas.

7.3.4. Conclusiones

Al igual que se concluyó para el $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4^-$, las medidas de ^1H -ROESY y ^1H , ^{19}F -HOESY realizadas para el $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6^-$ puro indican la existencia de fuertes contactos entre los anillos de los cationes imidazolio y el anión, así como contactos entre los propios anillos. No obstante, para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ se observa una menor intensidad para el contacto producido entre los protones H2, H4 y H5 del catión, lo que sugiere una posición relativa diferente de los cationes de imidazolio. Asimismo, la interacción entre el catión y el anión es más fuerte para el $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4^-$, probablemente por la mayor basicidad del anión tetrafluoroborato.

Las moléculas de agua residual presentes en el medio interactúan débilmente con el anión PF_6^- y con prácticamente todos los protones del catión imidazolio, no apreciándose ninguna posición preferencial en el catión. Este resultado contrasta con el obtenido para el $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4^-$, en el que se apreciaba un contacto muy fuerte entre el BF_4^- y el agua, así como una localización preferencial del agua en la parte más polar del catión. Estas diferencias podrían deberse a que la posición relativa de los cationes es diferente en los dos líquidos iónicos y, por tanto, también la posición relativa del anión respecto al catión, lo que determinaría sus diferentes modos de interacción con el agua.

Tal y como ocurría para el $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4^-$, los contactos anión-catión no son reemplazados por contactos con el agua. Pese al notable aumento en los contactos del catión con el agua, las interacciones del catión con el PF_6^- apenas se debilitan. Asimismo, las medidas de difusión sugieren que la adición de agua no produce la disociación del par iónico.

Por otra parte, las medidas de difusión muestran una menor difusividad del agua en la muestra saturada, indicando una mayor agregación de las moléculas de agua en esta muestra. Este resultado concuerda con el obtenido para el $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4^-$,

sugiriendo la posible formación de agregados a partir de determinadas concentraciones de agua en el líquido iónico.

7.4. Bibliografía

1. T. Welton, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2071.
2. J. Dupont, R. F. de Souza, P.A.Z. Suarez, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3667.
3. *Ionic Liquids in Synthesis*; Eds. P. Wasserscheid, T. Welton; VCH-Wiley; Weinheim, 2002.
4. A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 1753.
5. J. Dymek Jr., D. A. Grossie, A. V. Fratini, W. W. Adams, *J. Mol. Struct.*, 213 (1989) 25.
6. A. K. Abdul-Sada, S. Al-Juaïd, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, M. J. Howells, K. R. Seddon, T. Welton, *Struct. Chem.*, 1 (1990) 391.
7. C. Scordilis,-Kelley, K. D. Robinson, K. A. Belmore, J. L. Atwood, R. T. Carlin, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, 23 (1993) 601.
8. C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2627.
9. C. K. Lee, H. W. Huang, I. J. B. Lin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (2000) 1911.
10. J. De Roche, C. M. Gordon, C. T. Imrie, M. D. Ingram, A. R. Kennedy, F. Lo Celso, A. Triolo, *Chem. Mater.*, 15 (2003) 3089.
11. W. M. Reichert, J. D. Holbrey, R. P. Swatloski, K. E. Gutowski, A. E. Visser, M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Crystal Growth & Design* 7 (2007) 1106.
12. A. Triolo, O. Russina, H-J. Bleif, E. Di Cola, *J.Phys.Chem.B*, 111 (2007) 4641.
13. K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 47 (2008) 8731.
14. K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 48 (2009) 3184.
15. K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 49 (2010) 449 .
16. B. Wu, Y. Liu, Y. Zhang, H. Wang, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 6889.
17. R. A. Mantz, P. C. Trulove, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 3846.
18. A. D. Headley, N. M. Jackson, *J. Phys. Org. Chem.*, 15 (2002) 52.
19. J. M. Antony, D. Mertens, T. Breitenstein, A. Dölle, P. Wasserscheid, W. Robert Carper, *Pure Appl. Chem* ,76 (2004) 255.
20. J. M. Antony, D. Mertens, A. Dölle, P. Wasserscheid, W. Robert Carper, *Chem. Phys. Chem.*, 4 (2003) 588.

21. J. F. Huang, P-Y. Chen, I-W. Sun, S. P. Wang, *Inorg. Chim. Acta*, 320 (2001) 7.
22. A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 4603.
23. A. Menjoge, J. Dixon, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, S. Vasenkov, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 6353.
24. J. N. A. Canongia Lopes, A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 3330.
25. W. Yiang, Y. Wang, G. A. Voth *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 4812.
26. Y. Wang, G. A. Voth, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 12192.
27. Y. Wang, W. Jiang, T. Yan, G. A. Voth, *Acc. Chem. Res.*, 40 (2007) 1193.
28. A. Mele, C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 42 (2003) 4364.
29. A. Mele, G. Romano, M. Giannone, E. Ragg, G. Fronza, G. Raos, V. Marcon, *Angew. Chem.; Int. Ed.*, 45 (2006) 1123.
30. L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 5192.
31. J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broke, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 3 (2001) 156.
32. K. R. Seddon, A. Stark, M-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 72 (2000) 2275.
33. T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, *Fluid Phase Equilibria*, 228–229 (2005) 329.
34. R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.*, 5 (2003) 361.
35. T. Blasco, A. Corma, S. Iborra, I. Lezcano-Gonzalez, R. Monton, *J. Catal.*, 275 (2010) 78.
36. C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda, D. Oliveira, *Appl. Spectr.*, 57 (2003) 152.
37. M. Moreno, F. Castiglione, A. Mele, C. Pasqui, G. Raos, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 7826.
38. Y. Danten, M. I. Cabaço, M. Besnard, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 2873.
39. A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M. J. Ayora-Cañada, B. Lendl, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 4446.
40. B. Fazio, A. Triolo, G. Di Marco, *J. Raman Spectrosc.*, 39 (2008) 233.
41. C. G. Hanke, R. M. Lynden-Bell, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 10873.
42. T. Singh, A. Kumar, *J. Phys. Chem. B*, 111(2007) 7843.
43. M. S. Kelkar, E. J. Maginn, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 4867.
44. M. S. Kelkar, W. Shi, E. J. Maginn, *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 9115.

45. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004)16593.
46. H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 6103.
47. E. J. Cabrita, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* 39 (2001)142.
48. R. Mills, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 685

8. General remarks/ Conclusiones generales

In this Ph.D. thesis, we have investigated two reactions, the acylation of aromatic compounds with acylating agents, and the Beckmann rearrangement of oximes into amides. The most important conclusions reached in each system studied are summarized below as follows:

8.1. Friedel Crafts acylation of aromatics with acylating agents using zeolites as catalysts

Acylation of aromatics with acylating agents has been investigated using as catalysts BEA and MFI type zeolites possessing pores of varying sizes, and containing Brønsted and/or Lewis acid as active sites. The application *in situ* solid-state NMR spectroscopy combined with theoretical calculations of chemical shifts has led to the following conclusions:

- Acetyl species, and not the usually assumed acylium cations, are stable intermediate in the Friedel-Crafts acylation reaction on zeolites when acetyl chloride is used as acylating agent. When using acetic acid as acylating agent, this interacts with the Brønsted acid sites through hydrogen bonds, but acetyl species are not observed. In the case of acetic anhydride the signals observed probably correspond to acetic anhydride, not adsorbed over the acid sites, and hydrogen-bonded acetic acid, formed by hydrolysis of the anhydride. However, the formation of acetyl species cannot be discarded.
- The use of acetyl chloride or acetic anhydride as acylating agents gives rise to a similar catalytic activity, while in the case of acetic acid higher reaction temperatures are required.
- Anisole molecules are not adsorbed over Brønsted acid sites when they are introduced onto the zeolite after the acylating agent. The presence of residual water partially hydrolyzes anisole, giving phenol and metanol as hydrolysis products.

- The *p*-methoxyacetophenone product is strongly adsorbed on the zeolite and can contribute to the catalyst deactivation.
- BEA-type zeolites have a higher catalytic activity than the MFI-type zeolites. However, there is not a clear influence of Lewis acidity in the catalytic activity and selectivity towards *p*-MAP.

8.2. Beckmann rearrangement reaction of oximes into amides

8.2.1. Beckmann rearrangement reaction of oximes into amides in heterogeneous phase

Applying the same methodology, we have investigated the Beckmann rearrangement of cyclohexanone and cyclododecanone oximes on aluminium-containing, boron-containing and pure siliceous BEA and MFI type zeolites and MCM-41 mesoporous materials, possessing different pore sizes. The main conclusions of this investigation are:

- Cyclohexanone oxime is N-protonated on Al-containing Beta and ZSM-5 zeolites and MCM-41 mesoporous material, while only hydrogen bonds are formed on pure siliceous catalysts. The reaction occurs at lower temperature on acid than on siliceous catalysts, although more by-products are formed on the acid ones.
- ϵ -caprolactam and ω -laurolactam are O-protonated on Al-containing zeolites, while only hydrogen bonds are formed on siliceous zeolites.
- Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam occurs in the interior of the pores of MFI-type zeolites and the O-protonated lactam is formed on the bridging hydroxyl groups.
- The Brønsted acid sites placed at the outer shells of the crystals, probably at the mouth of the pores, are also active for the Beckmann rearrangement.
- Silanol groups located at the external surface of the zeolite are less active and selective than the silanol placed in the interior of the pores.

- Silanol nests and hydrogen-bonded silanol groups are more active and selective than isolated silanol groups, both located at the external surface and in the interior of the pores.
- The presence of residual amounts of water led to partial selectivity losses, since amides and lactams are partially hydrolyzed.
- Upon the adsorption of acetophenone, cyclohexanone and cyclododecanone oximes over zeolite B-Beta, the coordination of boron changes from trigonal to tetrahedral and the N-protonated oxime is formed.
- Acetanilide, ϵ -caprolactam and ω -laurolactam (the Beckmann rearrangement products) are not protonated when adsorbed on the zeolite boron site, remaining boron atoms trigonally-coordinated.
- The active sites in borosilicate zeolites are Brønsted acid sites rather than the silanol defects generated by the removal of boron from the framework.

8.2.2. Beckmann rearrangement reaction of oximes into amides in ionic liquids

Additionally, we have investigated the Beckmann rearrangement of cyclic oximes in ionic liquids by means of different analytical and spectroscopic techniques, including *in situ* solid-state NMR spectroscopy. The overall results obtained allowed the following conclusions:

- Residual water present in dry ionic liquids can hydrolyze the hexafluorophosphate anion (PF_6^-) of $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ and $[\text{C}_4\text{mpyr}]^+\text{PF}_6^-$ ILs, producing HF at the level of ppm, which is already able to catalyze the Beckmann rearrangement of cyclododecanone oxime to ω -laurolactam with good activity and selectivity.
- The amount of hydrofluoric acid produced can be controlled by an appropriate selection of the ionic liquid to be used and the amount of water needed to produce the desired hydrolysis.

- Cyclohexanone oxime has a greater tendency to hydrolyze than cyclododecanone oxime, showing a lower selectivity to the lactam in all cases.
- The presence of cyclohexanone oxime appears to inhibit the hydrolysis of the hexafluorophosphate anion (PF_6^-).

8.2.3. Effect of water on the internuclear reactions in ionic liquids

The results obtained in the Beckmann rearrangement reaction of oximes in ILs, motivated us to investigate the influence of water on the nano-structural organization of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$) and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$), being the main conclusions of this investigation:

- For the pure ionic liquids, BF_4^- interacts stronger with water than PF_6^- , and the contacts of PF_6^- with the imidazolium cations are less selective.
- Water interacts preferentially with the imidazolium ring in $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, whereas in $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ there are not selective contacts between water and cation.
- Addition of water does not have a strong influence in the ILs cation-anion interactions.
- Water molecules tend to aggregate at high water concentration, probably forming clusters.

En esta tesis se han investigado dos reacciones, la reacción de acilación de compuestos aromáticos y la transposición de Beckmann de oximas en amidas. El conjunto de resultados obtenidos ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

8.1 Reacción de acilación de compuestos aromáticos en zeolitas

La reacción de acilación de sustratos aromáticos se ha investigado utilizando zeolitas del tipo BEA y MFI con poros de distinto tamaño, y con centros ácidos Brønsted y/o Lewis como centros activos. La combinación de la RMN de sólidos *in situ* con cálculos teóricos ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

- El intermedio formado por la interacción del cloruro de acetilo con los centros ácidos Brønsted presentes son los grupos acetilos, y no cationes acilio como se considera generalmente. Cuando se emplea ácido acético como agente acilante, no se observan señales que indiquen la formación de estos grupos, produciéndose la interacción del agente acilante con los centros Brønsted mediante puentes de hidrógeno. Asimismo, cuando se utiliza anhídrido acético, se observa la presencia de anhídrido libre y de ácido acético adsorbido sobre los centros Brønsted, aunque no se puede descartar la formación de grupos acetilo.
- La actividad catalítica es muy similar cuando se utilizan cloruro de acetilo o anhídrido acético como agentes acilantes, mientras que en el caso del ácido acético se requieren mayores temperaturas de reacción.
- Las moléculas de anisol, al ser introducidas tras el agente acilante, no se adsorben sobre los centros ácidos Brønsted. La presencia de trazas de agua residual en el sistema provoca la hidrólisis parcial del anisol a fenol y metanol.
- El producto de acilación, *p*-metoxiacetofenona, permanece fuertemente adsorbido en la zeolita y puede contribuir a la desactivación del catalizador.

- Las zeolitas tipo BEA presentan una mayor actividad catalítica que las zeolitas del tipo MFI. No obstante, no se observa una clara influencia de la acidez Brønsted y Lewis en la actividad catalítica y selectividad hacia la *p*-MAP.

8.2. Reacción de transposición de Beckmann de oximas en amidas

8.2.1. Reacción de transposición de Beckmann en fase heterogénea

Aplicando la misma metodología, se ha investigado la transposición de ciclohexanona y ciclododecanona oximas en aluminosilicatos, silicatos y borosilicatos cristalinos micro- y mesoporosos, con distinto tamaño de poro. Las principales conclusiones obtenidas en esta investigación son:

- Los centros ácidos Brønsted de las zeolitas del tipo MFI y BEA y del material mesoporoso MCM-41 protonan la ciclohexanona y la ciclododecanona oxima en el átomo de nitrógeno, y a las lactamas en el átomo de oxígeno.
- La reacción de transposición de ciclohexanona oxima tiene lugar en el interior de los poros de las zeolites del tipo MFI, formándose la ϵ -caprolactama O-protonada en los centros Brønsted del catalizador.
- Los centros ácidos Brønsted situados en la superficie externa de los cristales, probablemente en boca de poro, son también activos en la reacción.
- Los grupos silanoles localizados en la superficie externa de la zeolita son menos activos y selectivos que los situados en el interior de los poros.
- Los grupos silanoles “nests” y los grupos silanoles puenteados son más activos y selectivos que los silanoles aislados, tanto los localizados en la superficie externa como en el interior de los poros.
- La presencia de agua residual en el medio de reacción produce la hidrólisis parcial de las amidas y lactamas.

- La adsorción de ciclohexanona, ciclododecanona y acetofenona oximas en la zeolita B-Beta produce un cambio de coordinación de los átomos de boro, de trigonal a tetraédrica, formándose la oxima N-protonada.
- Las amidas y las lactamas no se protonan sobre los centros de boro, encontrándose los átomos de boro coordinados trigonalmente.
- Los centros activos en las zeolitas con boro son los centros Brønsted, y no defectos de estructura generados por la extracción de boro de la red.

8.2.2. Reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos

Adicionalmente, se ha investigado la reacción de transposición de oximas cíclicas en líquidos iónicos utilizando diversas técnicas analíticas y espectroscópicas, incluyendo la RMN de sólidos *in situ*. El conjunto de resultados obtenido ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

- La presencia de trazas de agua en $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ y $[\text{C}_4\text{mpyr}]^+\text{PF}_6^-$ puede favorecer la hidrólisis del anión hexafluorofosfato, produciéndose ácido fluorhídrico como subproducto. Este ácido es el auténtico catalizador en la reacción de transposición de ciclododecanona oxima, obteniéndose una elevada actividad catalítica y selectividad hacia la lactama.
- La cantidad de ácido fluorhídrico producida puede ser controlada mediante una selección adecuada del líquido iónico a emplear, así como de la cantidad de agua necesaria para producir la hidrólisis deseada.
- La ciclohexanona oxima presenta una mayor tendencia a hidrolizarse que la ciclododecanona oxima, observándose una menor selectividad hacia la lactama en todos los casos.
- La presencia de ciclohexanona oxima parece inhibir la hidrólisis del anión hexafluorofosfato.

8.2.3. Estudio de las interacciones intermoleculares en líquidos iónicos: influencia del agua

Los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos ha motivado la realización de un estudio acerca de la influencia de la presencia de agua en las interacciones intermoleculares producidas en los líquidos iónicos, siendo las conclusiones más relevantes del estudio:

- En los líquidos iónicos puros, el anión BF_4^- interacciona más fuertemente con el agua que el anión PF_6^- , mientras que los contactos del PF_6^- con los cationes imidazolio son menos selectivos.
- El agua interacciona preferentemente con el anillo de imidazolio en $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ mientras que para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ no se producen contactos selectivos entre el agua y el catión.
- La adición de agua no tiene una fuerte influencia en los contactos catión-anión.
- Las moléculas de agua tienden a agregarse a elevadas concentraciones, probablemente formando clústers.

Anexos

ANEXO I: ÍNDICE FIGURAS

1.1. Niveles de estudio en investigación en catálisis heterogénea. Adapt. de ⁴ .	4
1.2. Centro ácido Brønsted.	8
1.3. Grupos silanoles en zeolitas y materiales mesoporosos.	9
1.4. Diagrama de flujo del proceso convencional de acilación de hidrocarburos aromáticos comercializado por Rhodia. Adaptado de ³⁶ .	13
1.5. Diagrama de flujo del proceso de acilación de hidrocarburos aromáticos en fase heterogénea comercializado por Rhodia. Adaptado de ³⁶ .	14
1.6. Influencia del porcentaje de Na ⁺ intercambiado en la velocidad inicial de formación de 1-(4-metoxifenil)-2-feniletanona. Adaptado de ⁴⁵ .	16
1.7. Influencia de la relación Si/Al de la zeolita ZSM-5 en la reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima en fase gas. Adapt. de ⁷⁷ .	29
1.8. Efecto del área de la superficie externa de la zeolita ZSM-5 ácida en la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima. Relación Si/Al = 2000-3000, Si/Al = 30000, 8% de oxima en benceno, 623 K. Adaptado de ⁸⁸ .	31
3.1. Variación máxima del NOE con el tiempo de correlación en un espectrómetro de 500 MHz. Adaptado de ¹⁴ .	79
3.2. Dependencia de la intensidad de la señal de ¹ H-RMN del protón H2 del 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (H ₂ O/L.I.=0,1203) en función de la intensidad de los gradientes de campo aplicados.	83
3.3. Variación de $\ln(I/I_0)$ frente a $\gamma^2 g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)$.	84
3.4. Secuencia NOESY básica	85
	317

3.5. Secuencia ROESY básica	87
3.6. Secuencia HOESY básica	88
3.7. Secuencia DOSY básica con gradientes bipolares (BPPLIED).	89
3.8. Esquema de una secuencia de pulso simple.	96
3.9. Esquema de la secuencia de pulso de polarización cruzada.	96
3.10. Esquema de la secuencia de pulso HETCOR.	98
3.11. Difractogramas de Rayos X de los sólidos utilizados como catalizadores en esta tesis.	102
3.12. Espectros IR de los sólidos utilizados como catalizadores en el presente estudio, tras su deshidratación a 673 K durante 12h.	105
3.13. Espectros de RMN de ^{29}Si de pulso simple de las muestras utilizadas como catalizadores en esta tesis.	108
3.14. Espectros de RMN de ^{27}Al de los aluminosilicatos utilizados como catalizadores en esta tesis.	110
3.15. Procedimiento de sellado de una ampolla.	112
4.1. Espectros de ^{13}C de los agentes acilantes (agente acilante/Al =0.5) adsorbidos a 298 K sobre Al-Beta(13) (a) y Al-ZSM-5(15) (b).	131
4.2. Espectros de ^{13}C de los agentes acilantes adsorbidos sobre Al-Beta (a) y Al-ZSM-5 (b) y tratados a 373 K durante 20 min.	134
4.3. Espectro de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ CP MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido sobre Al-Beta(13) tras el tratamiento a 358 K y vacío durante 1h.	137
4.4. Espectros de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ CP y ^1H MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido sobre Al-Beta(13) durante el tratamiento a 360 K (en rojo) y tras el posterior enfriamiento a 298 K (en negro) en el interior del equipo de RMN.	138

-
- 4.5. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido a temperatura ambiente sobre las zeolitas Al-ZSM-5(15) (a), Al-ZSM-5(25) (b), Al-Beta(13) (c), Al-Beta-HCl(22) (d) y Al-Beta-vapor(13) (e). 141
- 4.6. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido sobre la zeolita Al-Beta-vapor(13) a diferentes relaciones $\text{CH}_3\text{COCl} / \text{Al}$ (0.5 y 1) y a diferentes temperaturas de evacuación: 298, 323 y 358 K. 143
- 4.7. Espectro de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo adsorbido sobre una zeolita NaY (13X). 144
- 4.8. Espectros de ^{13}C MAS RMN del anisol adsorbido sobre las zeolitas Al-Beta(13) (a) y Al-ZSM-5(15) (b). 147
- 4.9. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y anisol ($^*\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$) adsorbidos sobre las zeolitas Al-Beta(13) (A) y Al-ZSM-5(15) (B) a temperatura ambiente (a-a'), 373 K durante 1h (b-b') y 373 K durante 5h (c-c'). 151
- 4.10. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y anisol adsorbidos sobre la zeolita Al-Beta(13) a temperatura ambiente (a), 373 K durante 1h (b) y 373 K durante 5h (c). 154
- 4.11. Espectros de ^{13}C MAS RMN del cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y anisol adsorbidos sobre la zeolita Al-Beta(13) a temperatura ambiente (a), 363 K durante 90 min (b), 363 K durante 210 min (c), 363 K durante 390 min (d) y 373 K durante 180 min (e). Previamente a la adsorción de anisol se trató la muestra a vacío y 358 K durante 1h. 156
- 4.12. Espectros de ^{13}C MAS RMN tras la reacción de cloruro de acetilo ($^*\text{CH}_3^*\text{COCl}$) y anisol sobre la zeolita Al-Beta(13) durante el tratamiento a 360 K (en rojo) y tras el posterior enfriamiento a 298 K (en negro) en el interior del equipo de RMN. 157

- 4.13. Espectros de ^{13}C MAS RMN registrados tras la adsorción consecutiva de cloruro de acetilo y anisol sobre la zeolita Al-Beta(13) (a); Al-Beta-HCl(22) (b) y Al-Beta-vapor(13) (c). 158
- 4.14. Espectros de ^{13}C MAS RMN registrados tras la adsorción consecutiva de anhídrido acético y anisol sobre la zeolita Al-Beta(13) a temperatura ambiente (a) y tras calentar 323 K durante 30 min (b) y 373 K durante 60 min (c). 160
- 4.15. Espectros de ^{13}C MAS RMN registrados tras la adsorción consecutiva de ácido acético y anisol sobre la zeolita Al-Beta(13) a temperatura ambiente (a) y tras calentar 323 K durante 30 min (b); 373 K durante 60 min (c); y 373 K durante 2.5h. 162
- 5.1. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de ciclohexanona oxima libre (a) y ciclododecanona oxima libre (a'), y adsorbidas sobre las zeolitas Al-ZSM-5 (b,b') y Al-Beta (c,c'), y el material mesoporoso Al-MCM-41 (d,d') a temperatura ambiente. 173
- 5.2. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de ϵ -caprolactama (A) y ω -laurolactama (B), adsorbidas sobre las zeolitas Al-ZSM-5 (a,a') y Al-Beta (b,b'), y el material mesoporoso Al-MCM-41 (c,c'). 177
- 5.3. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de ciclohexanona oxima (A) y ciclododecanona oxima (B), adsorbidas sobre la zeolita Al-ZSM-5 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 180
- 5.4. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 182

-
- 5.5. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima (a) y ciclododecanona oxima (b) adsorbidas sobre el material mesoporoso Al-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 183
- 5.6. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso no deshidratado Al-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 191
- 5.7. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta no deshidratada (relación oxima/ H_2O =21), a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 194
- 5.8. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-ZSM-5 (relación ciclohexanona oxima/Al = 1.5), a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 196
- 5.9. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-ZSM-5 (relación ciclododecanona oxima/Al = 1.5), a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 198
- 5.10. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de ciclohexanona oxima (a) y ciclododecanona oxima (b), adsorbidas sobre la zeolita Silicalita-Nests a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 205
- 5.11. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre las zeolitas Si-Beta-OH (a) y Si-Beta-F (b), a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes 208

- 5.12. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima (a) y dodecanona oxima (b) adsorbidas sobre el material mesoporoso Si-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 210
- 5.13. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima (a) y dodecanona oxima (b) adsorbidas sobre SiO_2 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 212
- 5.14. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la dodecanona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso no deshidratado Si-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 217
- 5.15. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Silicalita-Nests deshidratada (a) y sin deshidratar (b), a temperatura ambiente, y tras calentar a temperaturas crecientes. 219
- 5.16 Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la dodecanona oxima adsorbida sobre la zeolita Silicalita-Nests (relación oxima/centro=1.5) a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. 221
- 5.17. Estructuras optimizadas del modelo de clúster 21T (a), agua adsorbida en el clúster 21T (b), y clúster 21T intercambiado por Na^+ (c). Las esferas coloreadas corresponden a diferentes tipos de átomos: rojo, O; blanco, H; rosa, B; y azul, Si. 225
- 5.18. Estructuras optimizadas de acetofenona oxima (a), ciclohexanona oxima (b), acetanilida (c) y ϵ -caprolactama (d), adsorbidas sobre un centro de boro en la zeolita B-Beta. 230

- 5.19. Espectros de ^{11}B de la zeolita B-Beta: deshidratada (a), tras la adsorción de acetofenona oxima a temperatura ambiente (b), y tras calentar a 423 K (c). Espectros de $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP MAS RMN de la acetofenona oxima sólida (a'), adsorbida a temperatura ambiente sobre la zeolita B-Beta (b'), y tras calentar a 423 K (c'). 233
- 5.20. Experimento de correlación heteronuclear (HETCOR) $^1\text{H}/^{11}\text{B}$ de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita B-Beta a temperatura ambiente. 235
- 5.21. Espectros de ^{11}B de la ciclohexanona (A) y ciclododecanona (B) oximas en la zeolita B-Beta: deshidratada (a,a'), tras la adsorción de ciclohexanona oxima a temperatura ambiente (b,b'), y tras calentar a 423 K (c,c'). 237
- 6.1. Espectros de $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP MAS RMN de la mezcla de ciclododecanona oxima y $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ a temperatura ambiente y tras calentar a 323 K. 249
- 6.2. Espectros de ^{31}P y ^{19}F MAS RMN de la mezcla de ciclododecanona oxima y $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$, a temperatura ambiente y tras calentar a 323 K. 250
- 6.3. Espectros de $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ CP y ^{19}F MAS RMN de la mezcla de ciclododecanona oxima y $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ a temperatura ambiente y tras calentar a 323 K. 253
- 7.1. Evolución del desplazamiento químico de ^1H de la señal de H_2O con su la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.}$. 274
- 7.2. Espectro de ^1H RMN ROESY ($t_m = 300$ ms) del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0212$). La fase de la diagonal es positiva (azul), por lo que los picos de cruce presentan un signo opuesto (verde) y los picos generados por intercambio químico el mismo signo (azul). Los círculos rojos señalan las interacciones puramente intermoleculares. 276

- 7.3. Intensidades relativas de los picos de cruce ROESY intermoleculares en el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$, a diferentes relaciones agua/líquido iónico (0.1203, 0.2253, 0.3297, 0.5469, 1.0205 y 9.8464), obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 300 y 600 ms). 278
- 7.4. Intensidades relativas de los picos de cruce ROESY entre el agua y los protones del catión imidazolio a diferentes relaciones agua/líquido iónico (0.1203, 0.2253, 0.3297, 0.5469, 1.0205 y 9.8464), obtenidas utilizando tiempos de mezcla de 300 y 600 ms. 280
- 7.5. Espectro de ^1H , ^{19}F RMN HOESY ($t_m = 400$ ms) del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0212$). El color verde indica fase positiva y el azul negativa. 282
- 7.6. Intensidades relativas de los picos de cruce HOESY a diferentes relaciones agua/líquido iónico (0.1203, 0.2253, 0.3297, 0.5469, 1.0205 y 9.8464) obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 400 y 600 ms). 283
- 7.7. Espectro de ^1H RMN ROESY ($t_m = 400$ ms) del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0218$). La fase de la diagonal es positiva (azul), por lo que los picos de cruce presentan signo negativo (verde) y los picos generados por intercambio químico signo positivo (azul). Los círculos rojos señalan las interacciones puramente intermoleculares. 291
- 7.8. Intensidades relativas de los picos de cruce ROESY intermoleculares para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro y saturado en agua, obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 600 y 800 ms. 292
- 7.9. Intensidades relativas de los picos de cruce ROESY intermoleculares para el 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato puro y saturado en agua, obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 600 y 800 ms. 294
- 7.10. Espectro de ^1H , ^{19}F RMN HOESY ($t_m = 400$ ms) del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ ($\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.} = 0.0218$). El color verde indica fase positiva y el azul negativa. 296

7.11. Intensidades relativas de los picos de cruce HOESY para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro y saturado en agua, obtenidas utilizando diferentes tiempos de mezcla: 297
600 y 800 ms.

ANEXO II: ÍNDICE TABLAS

1.1. Algunas aplicaciones de la reacción de acilación de Friedel-Crafts. Adaptada de ³⁵	11
3.1. Propiedades físico-químicas de reactivos y productos empleados en la reacción de transposición de Beckmann.	61
3.2. Frecuencias de vibración de las bandas correspondientes a la piridina líquida (Py), al ión piridinio formado por la interacción con un centro Brønsted (Py-B) y coordinada con un centro ácido Lewis (Py-L)	74
3.3. Condiciones de adquisición de los espectros de RMN de líquidos	76
3.4. Origen de los picos de cruce en un experimento ROESY	87
3.5. Parámetros de RMN de los núcleos tratados en esta memoria.	99
3.6. Condiciones de adquisición de espectros de pulso simple y con desacoplamiento de protón	99
3.7. Condiciones de adquisición de espectros de polarización cruzada	100
3.8. Desplazamientos químicos de las referencias	101
3.9. Características de los catalizadores utilizados en esta tesis	104
3.10. Propiedades ácidas de la zeolitas tipo BEA y MFI determinadas a partir del espectro de infrarrojo de adsorción/desorción de piridina de las muestras calcinadas	107
3.11. Optimización de la temperatura de trabajo en el estudio por RMN de líquidos de la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	115
4.1. Desplazamientos químicos de ¹³ C, calculados y experimentales, de los agentes acilantes libres e interaccionando por puentes de hidrógeno con un	128
	327

centro Brønsted, así como del catión acilio, del grupo acetilo y del grupo acetilo interaccionando con diferentes moléculas.

4.2. Proporción relativa de centros Brønsted y Lewis, y de especies de aluminio tetraédrico respecto a aluminio octaédrico de los catalizadores utilizados en este capítulo. 139

4.3. Desplazamientos químicos de ^{13}C calculados para el anisol libre e interaccionando con un centro ácido Brønsted. C10 se corresponde con el átomo de carbono más sustituido del anillo aromático. 146

4.4. Desplazamiento químico de ^{13}C calculado para el fenol interaccionando con un centro ácido Brønsted. C10 se corresponde con el átomo de carbono más sustituido del anillo aromático. 148

4.5. Desplazamientos químicos de ^{13}C calculados para la *p*-metoxiacetofenona (*p*-MAP) en fase gas e interaccionando con un centro ácido Brønsted. 150

5.1. Energías de adsorción calculadas para ciclohexanona y ciclododecanona oximas y ϵ -caprolactama y ω -lauro lactama en zeolitas de tipo MFI y BEA. 170

5.2. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos de ^{15}N del grupo $\text{C}=\text{N}$ calculados y experimentales de la ciclohexanona oxima en su forma aislada y en el complejo CHox-N/H . 172

5.3. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos del grupo $^{15}\text{N-H}$, calculados y experimentales, de la ϵ -caprolactama, en su forma aislada y en los complejos CPL-O/H , $\text{CPL-O/H}_{\text{fijo}}$ y CPL-N/H . 175

5.4. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos del grupo $^{15}\text{N-H}$, calculados y experimentales, de la hidroxilamina en su forma aislada y en los complejos hidroxilamina- N/H e hidroxilamina- O/H , y del ácido ϵ -aminocaproico en su forma aislada y en el complejo ácido ϵ -aminocaproico- N/H . 188

-
- 5.5. Desplazamientos químicos isótopos del grupo $C\equiv^{15}N$, calculados y experimentales, del acetonitrilo en fase gas, protonado y en el complejo acetonitrilo-N/H. 189
- 5.6. Energías de adsorción y desplazamientos químicos de ^{15}N calculados y experimentales, del grupo $C=^{15}N$ de la ciclohexanona oxima y del grupo $^{15}N-H$ de la ϵ -caprolactama, aisladas y en los complejos $CHox-N/SiOH$, $CHox-O/SiOH$ y $CPL-O/SiOH$. 202
- 5.7 Energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos calculados del grupo $^{15}N-H$ de la hidroxilamina en los complejos hidroxilamina-N/SiOH e hidroxilamina-O/SiOH, y del ácido ϵ -aminocaproico en el complejo ácido ϵ -aminocaproico-N/SiOH. 215
- 5.8. Distancia entre el átomo de boro y el oxígeno perteneciente al grupo silanol adyacente ($rB-O_a$) y distancia media de enlace entre el átomo de boro en coordinación trigonal $av(rB-O_b)$, definidas en la Figura 5.17 226
- 5.9. Desplazamientos químicos isótopos de ^{11}B y ^{15}N calculados para los modelos que simulan un centro de boro (Figura 5.17.a), del centro intercambiado con Na^+ (Figura 5.17.b), y tras la adsorción de amoníaco, piridina, agua (Figura 5.17.c) y acetona. También se incluyen los desplazamientos químicos isótopos de ^{11}B y ^{15}N experimentales recogidos en la bibliografía. 227

- 5.10. Distancias entre el átomo de boro y el oxígeno perteneciente al grupo silanol adyacente (r_{B-O_a}), distancia media de enlace entre el átomo de boro en coordinación trigonal $av(r_{B-O_b})$, y desplazamientos químicos isótopos de ^{11}B y ^{15}N calculados para los modelos de acetofenona oxima y ciclohexanona oxima, y sus productos de transposición, acetanilida y ϵ -caprolactama, respectivamente, con un centro de boro en la zeolita Beta 231
- 6.1. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -laurolactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado. 247
- 6.2. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -laurolactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado. 256
- 6.3. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -laurolactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado. 258
- 6.4. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -laurolactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado. 260
- 6.5. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -laurolactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado. 261
- 6.6. Conversión (X %) y selectividad hacia la lactama (S_{lact}) en la reacción de transposición de Beckmann de ciclododecanona oxima en ω -laurolactama a 403 K durante 2 h. nd: no detectado. 263

7.1. Desplazamiento químico de los protones del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ en función de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{L.I.}$	273
7.2. Coeficientes de difusión (m^2/s) hallados para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro y con diferentes concentraciones de agua.	285
7.3. Coeficientes de difusión del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{BF}_4^-$ puro y con diferentes concentraciones de agua respecto al coeficiente de difusión del tetrametilsilano, utilizado como referencia interna para las medidas de difusión.	287
7.4. Coeficientes de difusión (m^2/s) hallados para el $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro y saturado en agua. Se han obtenido los coeficientes de difusión para el catión, el anión, el agua y el tetrametilsilano, utilizado como referencia interna para el desplazamiento químico y las medidas de difusión.	298
7.5. Relación de los coeficientes de difusión del $[\text{C}_4\text{mim}]^+\text{PF}_6^-$ puro y saturado en agua, respecto a el coeficiente de difusión del tetrametilsilano, utilizado como referencia interna para las medidas de difusión.	299

ANEXO III: ÍNDICE DE ESQUEMAS

1.1. Formación de un silanol “nests”.	9
1.2. Reacción de acilación de Friedel-Crafts.	10
1.3. Reacción de acilación de benceno empleando AlCl_3 como catalizador.	12
1.4. Esquema de reacción de un agente acilante con un ácido de Brønsted.	19
1.5. Mecanismo de la reacción de acilación en fase homogénea utilizando como catalizadores ácidos de Lewis (a) y ácidos de Brønsted (b). Adaptado de ³⁵ .	19
1.6. Mecanismo de la reacción de acilación en zeolitas. Adaptado de ⁴⁵ .	20
1.7. Reacción de transposición de Beckmann de ciclohexanona oxima en ϵ -caprolactama.	22
1.8. Proceso clásico de producción de ϵ -caprolactama. Adaptado de ⁸¹ .	23
1.9. Etapas de amoximación (a) y transposición de Beckmann (b) en fase homogénea. Adaptado de ⁸¹⁻⁸² .	24
1.10. Proceso combinado de amoximación (a) y transposición de Beckmann en fase gas (b) aplicado por Sumitomo Chemical Co. Ltd Adaptado de ⁸¹ .	25
1.11. Mecanismo de reacción de la ciclohexanona oxima sobre el mesoporoso FSM-16. Adaptado de ¹³⁹ .	34
1.12. Esquema de reacción de la conversión de oxima (I) en amida o lactama (V). Adaptado de ¹¹⁷ .	35
1.13. Ruta de la reacción de transposición de Beckmann más favorecida energéticamente. Adaptado de ¹⁵²⁻¹⁵³ .	36
1.14. Cationes 1-alkil-3-metilimidazolio (a) y N-alkilpiridinio (b).	39
3.1. Esquema general de síntesis de acetofenona oxima (a), ciclohexanona oxima (b) y ciclododecanona oxima (c).	63

4.1. Reacciones con un centro ácido y de hidrólisis del cloruro de acetilo (a), anhídrido acético (b) y ácido acético (c).	127
4.2. Reacciones del cloruro de acetilo (a), anhídrido acético (b) y ácido acético (c) sobre un centro ácido Brønsted.	163
4.3. Esquema de reacción propuesto para la reacción de acilación de anisol.	164
5.1. Esquema de reacción de la ciclohexanona oxima. Adaptado de ²	185
5.2. Esquema de reacción de la ciclododecanona oxima.	186
5.3. Reacción de hidrólisis de la ϵ -caprolactama. Adaptado de ¹⁹	187
5.4. Reacción de descarboxilación del ácido ϵ -aminocaproico. Adaptado de ¹⁹	187
5.5. Reacciones de hidrólisis de acetanilida (a) y N-metilbenzamida (b).	193
5.6. Esquema de reacción propuesto para la reacción de ciclohexanona oxima en un centro ácido Brønsted	200
5.7. Esquema de reacción propuesto para la reacción de ciclohexanona oxima en un grupo silanol	223
5.8. Esquema de reacción propuesto para la reacción de la ciclohexanona oxima en un centro Brønsted de boro.	240
6.1. Cationes 1-butil-3-metilimidazolio (a), 1-butil-2,3-dimetilimidazolio (b), y 1-butil-4-metilpiridinio (c) de los líquidos iónicos estudiados en el presente capítulo.	246
6.2. Reacciones de hidrólisis del anión hexafluorofosfato. Adaptado de ¹⁷	251
7.1. Estructura química del 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato.	272
7.2. Estructura química del 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato.	290

RESUMEN

En la presente tesis doctoral se ha estudiado el mecanismo de la reacción de acilación de sustratos aromáticos utilizando como catalizadores zeolitas con diferente topología. La combinación de la RMN de sólidos *in situ* con cálculos teóricos ha permitido identificar posibles intermedios formados por reacción de los agentes acilantes (cloruro de acetilo, ácido acético y anhídrido acético) con los centros ácidos Brønsted de la zeolita. Los resultados obtenidos muestran que las zeolitas de poro pequeño son menos activas en la reacción de acilación de anisol, probablemente debido a restricciones en la difusión de los reactivos. Se ha observado además que el producto de reacción, *p*-metoxiacetofenona, permanece fuertemente adsorbido en los centros Brønsted, lo que podría originar la desactivación del catalizador.

Esta misma metodología se ha aplicado para el estudio de la reacción de transposición de Beckmann en zeolitas y materiales mesoporosos con centros activos de distinta naturaleza, centros ácidos Brønsted con diferente fortaleza ácida, y grupos silanoles. El uso de dos oximas de diferente tamaño molecular (ciclohexanona y ciclododecanona oximas) ha permitido establecer que la reacción de transposición de ciclohexanona oxima en ϵ -caprolactama tiene lugar en el interior de los poros de las zeolitas del tipo MFI, y no en la superficie externa del cristal. Del mismo modo, se ha determinado la actividad catalítica y selectividad hacia la lactama de los diferentes tipos de centros estudiados.

Por otra parte, en esta tesis se ha investigado la reacción de transposición de Beckmann en líquidos iónicos (LIs): 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato, 1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato, 1-Butil-2,3-dimetilimidazolio hexafluorofosfato, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato y 4-metil-1-butilpiridinio hexafluorofosfato. El estudio se ha abordado utilizando diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas, incluyendo la RMN de sólidos *in situ*. Los resultados obtenidos indican que la presencia de agua, incluso a bajas

concentraciones, determina la actividad catalítica de algunos de los L.I.s estudiados. La hidrólisis parcial del anión PF_6^- en 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato y 4-metil-1-butilpiridinio hexafluorofosfato da lugar a la formación de ácido fluorhídrico, que es el auténtico catalizador de la reacción de transposición de ciclododecanona oxima en L.I.s.

A raíz de los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de transposición en L.I.s, se ha investigado la influencia del agua en la organización nanoestructural del 1-Butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato y del 1-Butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato, con diferente miscibilidad con el agua. Las interacciones intermoleculares se han estudiado utilizando técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de líquidos, como DOSY, ROESY y NOESY. Los resultados obtenidos indican que el anión BF_4^- interactúa más fuertemente con el agua que el anión PF_6^- , observándose además una menor selectividad en los contactos del PF_6^- con el catión imidazolio.

RESUM

En la present tesi doctoral s'ha estudiat el mecanisme de la reacció d'acilació de substrats aromàtics utilitzant com catalitzadors zeolites amb diferent topologia. La combinació de la RMN de sòlids *in situ* amb càlculs teòrics ha permès identificar possibles intermedis formats per reacció dels agents acilants (clorur d'acetil, àcid acètic i anhídrid acètic) amb els centres àcids Brønsted de la zeolita. Els resultats obtinguts mostren que les zeolites de porus xicotet són menys actives en la reacció d'acilació d'anisol, probablement degut a restriccions en la difusió dels reactius. S'ha observat a més que el producte de reacció, *p*-metoxiacetofenona, roman fortament adsorbida en els centres Brønsted, la qual cosa podria originar la desactivació del catalitzador.

Esta mateixa metodologia s'ha aplicat per a l'estudi de la reacció de transposició de Beckmann en zeolites i materials mesoporosos amb centres actius de distinta naturalesa, centres àcids Brønsted amb diferent fortalesa àcida, i grups silanols. L'ús de dos oximes de diferent grandària molecular (ciclohexanona i ciclododecanona oximes) ha permès establir que la reacció de transposició de ciclohexanona oxima en *e*-caprolactama té lloc a l'interior dels porus de les zeolites del tipus MFI, i no en la superfície externa del cristall. De la mateixa manera, s'ha determinat l'activitat catalítica i selectivitat a la lactama dels diferents tipus de centres estudiats.

Per altra banda, en esta tesi s'ha investigat la reacció de transposició de Beckmann en líquids iònics (LIs): 1-butil-3-metilimidazoli hexafluorofosfat, 1-Butil-3-metilimidazoli tetrafluoroborat, 1-Butil-2,3-dimetilimidazoli hexafluorofosfat, bromur de 1-butil-3-metilimidazoli tetrafluoroborat i 4-metil-1-butilpiridini hexafluorofosfat. L'estudi s'ha abordat utilitzant diferents tècniques analítiques i espectroscòpiques, incloent la RMN de sòlids *in situ*. Els resultats obtinguts indiquen que la presència d'aigua, inclús a baixes concentracions, determina l'activitat catalítica d'alguns dels LIs

estudiats. La hidròlisi parcial de l'anió PF_6^- en 1-butil-3-metilimidazoli hexafluorofosfat i 4-metil-1-butilpiridini hexafluorofosfat dóna lloc a la formació d'àcid fluorhídric, que és l'autèntic catalitzador de la reacció de transposició de ciclododecanona oxima en Lls.

Dels resultats obtinguts en l'estudi de la reacció de transposició en Lls, s'ha investigat la influència de l'aigua en l'organització nanoestructural del 1-Butil-3-metilimidazoli hexafluorofosfat i del 1-Butil-3-metilimidazoli tetrafluoroborat, amb diferent miscibilitat amb l'aigua. Les interaccions intermoleculars s'han estudiat utilitzant tècniques de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN) de líquids, como DOSY, ROESY y NOESY. Els resultats obtinguts indiquen que l'anió BF_4^- interacciona més fortament amb l'aigua que l'anió PF_6^- , observant-se a més una menor selectivitat en els contactes del PF_6^- amb el catió imidazoli.

ABSTRACT

In this Ph.D thesis, we have investigated the reaction mechanism of the acylation of aromatic substrates with acylating agents, using as catalysts zeolites with different topology. The combination of *in situ* solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculations has allowed the identification of the intermediates formed by reaction of the acylating agents (acetyl chloride, acetic acid and acetic anhydride) with the zeolite Brønsted acid sites. The results obtained show that small pore zeolites are less active in the acylation of anisole, probably because of diffusion constraints through the zeolite pore system. Moreover, we have observed that the reaction product, *p*-methoxyacetophenone, remains strongly adsorbed on the Brønsted sites contributing to catalyst deactivation.

This methodology has been also applied to investigate the Beckmann rearrangement reaction over zeolites and mesoporous materials with active sites of different nature, Brønsted acid sites with varying acidic strength, and silanol groups. Because the industrial process, special attention has been paid to give evidence that the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime into ϵ -caprolactam occurs, at least in part, in the interior of the pores of MFI zeolites, and that the active sites located on the external zeolite surface are less active than the internal ones.

We have also investigated the Beckmann rearrangement in different ionic liquids (ILs): 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate and 1-butyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphate, using different analytical and spectroscopic techniques, such as *in situ* solid-state NMR spectroscopy. The results obtained give evidence that the presence of water, even the traces present in dry ionic liquids, has a strong influence on the catalytic activity as it can hydrolyze PF_6^- in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1-butyl-4-methylpyridinium hexafluorophosphate ILs

producing HF, which is already able to catalyze the Beckmann rearrangement of cyclododecanone oxime to ω -laurolactam with good activity and selectivity, even at the level of ppm.

The results obtained in the Beckmann rearrangement reaction of oximes in ILs, motivated us to investigate the influence of water on the nano-structural organization of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, with different miscibility with water. Intermolecular interactions in these ILs have been studied by applying solution-state NMR techniques, such as DOSY, ROESY and NOESY. The results obtained indicate that BF_4^- interacts stronger with water than PF_6^- , and that the contacts of PF_6^- with the imidazolium cations are less selective.

Publicaciones
