

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