

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)



**APLICACIÓN DE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS 'IN SITU'
EN EL ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN DE
BECKMANN CATALIZADA POR SÓLIDOS POROSOS.**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Ana Belén Fernández Sánchez

Dirigida por:

Dra. Teresa Blasco Lanzuela

Valencia, 2008

APLICACIÓN DE MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS *'IN SITU'*
EN EL ESTUDIO DE LA REACCIÓN DE TRANSPOSICIÓN DE
BECKMANN CATALIZADA POR SÓLIDOS POROSOS.

MEMORIA

Presentada por:

Ana Belén Fernández Sánchez

Dirigida por:

Dra. Teresa Blasco Lanzuela.

Para optar al título de:

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS.

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA
(UPV-CSIC)

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría agradecer esta tesis a su directora, Dra. Teresa Blasco Lanzuela, por su apoyo, dedicación y sobretodo, por lo pendiente que ha estado todo este tiempo, animándome y alentándome para que pudiera acabarla. Es bastante duro compaginar el trabajo con escribir una tesis y ella siempre me ha mostrado una gran accesibilidad y comprensión. Muchas gracias Teresa.

Al Instituto de Tecnología Química (ITQ), y en especial a su director Prof. Avelino Corma y gerente Amparo Mifsud por la concesión de distintas becas predoctorales.

Al tutor de esta tesis, Jaime Primo, por su ayuda en la parte más orgánica de esta tesis. En especial, quiero mostrar mi agradecimiento a la Dra. Mercedes Boronat, al Prof. Vicente Fornés y al Dr. Alberto Marinas por su inestimable ayuda y colaboración en esta tesis. A Susana, Maite y M^a José Díaz ya que sin sus muestras no hubiera sido posible realizar este trabajo.

A todo el personal del ITQ, investigadores, técnicos, personal de administración, caracterización y taller, en especial, a Javi, que hubiera sido de mis ampollas si ti! A todos mis compañeros del ITQ, A. Chica, Diana, Ángel, Rafa, Elena, Ángeles, Álvaro, Laurent, Rosa, Fani, Chusa, Maribel... A mis compis de piso Gonzalo, Carlos y Alessandra, por animarme todos los fines para que me pusiera a escribir...A mis compis de cafenet de las 5, y en especial, a mis amigos Sandra y Xampa. Y por supuesto, a mi compañerito y amigo, Jose Prato. Tu oveja por fin va a doctorarse!

A mis compañeros de RMN, Alejandro, Inés y mi Estrellita, por toda vuestra ayuda y colaboración en esta tesis y, especialmente, por vuestro apoyo en los malos y buenos momentos.

En especial, a Antonio, por estar ahí en todo momento a pesar de la distancia. A mi hermano, por su cariño y constante interés en todo el desarrollo de esta tesis. Y para finalizar, agradecer a mis padres todo su apoyo, confianza y cariño, estoy donde estoy gracias a ellos.

INDICE

1. Introducción	1
1.1. Interés industrial de la reacción de transposición de Beckmann.	3
1.2. Esquema de reacción.	7
1.3. Catalizadores sólidos utilizados en la reacción de transposición de Beckmann.	9
1.3.1. Zeolitas.	10
1.3.1.1. Naturaleza de los centros activos.	10
1.3.1.2. Localización de los centros activos.	13
1.3.1.3. Influencia del disolvente en la reacción de transposición de Beckmann en fase gas y líquida.	17
1.3.2. Materiales mesoporosos.	19
1.3.3. Óxidos.	22
1.4. Mecanismo y paso determinante de la reacción de transposición de Beckmann.	25
1.5. Bibliografía.	30
2. Objetivos.	35
3. Procedimiento Experimental.	37
3.1. Reactivos.	39
3.1.1. Método general de síntesis de oximas.	40
3.2. Catalizadores.	43
3.3. Técnicas de caracterización.	44
3.3.1. Análisis químico.	44
3.3.2. Cromatografía de gases.	45
3.3.3. Análisis térmico.	45
3.3.4. Adsorción de nitrógeno y argón.	45
3.3.5. Difracción de Rayos X en polvo.	46
3.3.6. Microscopia electrónica de barrido.	46
3.3.7. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).	47
3.3.8. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos.	48
3.3.8.1. Generación de la señal y registro del espectro.	48
3.3.8.2. Desplazamiento químico.	50

II

3.3.8.3. Secuencias de pulsos.	52
3.3.8.4. Parámetros de adquisición de espectros.	54
3.4. Caracterización de catalizadores.	57
3.4.1. Difracción de Rayos X.	57
3.4.2. IR-FT zona de red.	59
3.4.3. IR-FT zona tensión OH.	61
3.4.4. RMN de ²⁹ Si.	62
3.4.5. RMN de ²⁷ Al.	65
3.5. Procedimiento experimental para el estudio de la reacción de transposición de Beckmann ' <i>in situ</i> '.	66
3.5.1. Preparación de muestras.	66
3.5.2. Procedimiento de adsorción de la oxima en el catalizador.	67
3.5.2.1. Homogeneidad y reproducibilidad en la preparación de muestras en ausencia de disolvente.	73
3.5.3. Cinética de la reacción.	75
3.6. Cálculos teóricos.	77
3.7. Bibliografía.	79
4. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann en sólidos porosos mediante espectroscopia infrarroja '<i>in situ</i>'.	81
4.1. Introducción.	83
4.2. Caracterización de centros de los catalizadores.	84
4.3. Reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima a acetanilida.	85
4.3.1. Sólidos puramente silíceos.	87
4.3.2. Aluminosilicatos.	91
4.4. Reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima a laurolactama.	95
4.4.1. Aluminosilicatos.	97
4.4.2. Sólidos puramente silíceos.	99
4.5. Conclusiones.	100
4.6. Bibliografía	102

III

5. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima por RMN 'in situ' y cálculos teóricos.	103
5.1. Introducción.	105
5.2. Cálculos teóricos.	106
5.2.1. Estudio de la naturaleza de la interacción oxima-centro catalítico en la zeolita beta.	107
5.2.1.1. Interacción oxima-centro ácido Brönsted.	108
5.2.1.2. Interacción oxima-grupo silanol.	111
5.2.2. Interacción de la acetanilida y N-metilbenzamida con los centros activos de la zeolita.	114
5.2.3. Formación de productos de hidrólisis.	118
5.3. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann en catalizadores ácidos.	120
5.3.1. Estudio de la interacción oxima-centro ácido Brönsted.	121
5.3.2. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann en sólidos aluminosilicatos.	123
5.3.2.1. Identificación del producto secundario ($\delta^{13}\text{C} = 155$ ppm).	131
5.3.3. Efecto del agua en el medio de reacción.	132
5.3.4. Conclusiones.	134
5.4. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann en catalizadores silíceos.	135
5.4.1. Estudio de la interacción oxima-centro silanol.	136
5.4.2. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann en sólidos puramente silíceos.	137
5.4.3. Conclusiones.	144
5.5. Conclusiones generales.	146
5.6. Bibliografía.	148
6. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann de las ciclohexanona y dodecanona oximas por RMN 'in situ' y cálculos teóricos.	149
6.1. Introducción.	151
6.2. Reacción de la transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama.	153

IV

6.2.1. Estudio de la naturaleza de la interacción oxima/amida-centro catalítico en la zeolita beta mediante cálculos teóricos.	154
6.2.1.1. Interacción oxima/amida-centro ácido Brønsted.	156
6.2.1.2. Interacción oxima/amida-grupo silanol.	159
6.2.2. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama en catalizadores ácidos.	161
6.2.2.1. Interacción oxima-centro ácido Brønsted.	161
6.2.2.2. Reacción de la ciclohexanona oxima en catalizadores ácidos.	163
6.2.3. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama en catalizadores puramente silíceos.	170
6.3. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima a lauro lactama.	172
6.3.1. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima a lauro lactama en catalizadores ácidos.	174
6.3.2. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima a lauro lactama en sólidos puramente silíceos.	180
6.4. Conclusiones.	184
6.5. Bibliografía.	185
7. Conclusiones.	187
Resumen.	191
Abstract.	193
Resum.	195

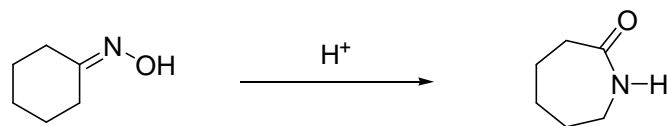
Capítulo 1

Introducción

1. Introducción.

1.1. Interés industrial de la reacción de transposición de Beckmann.

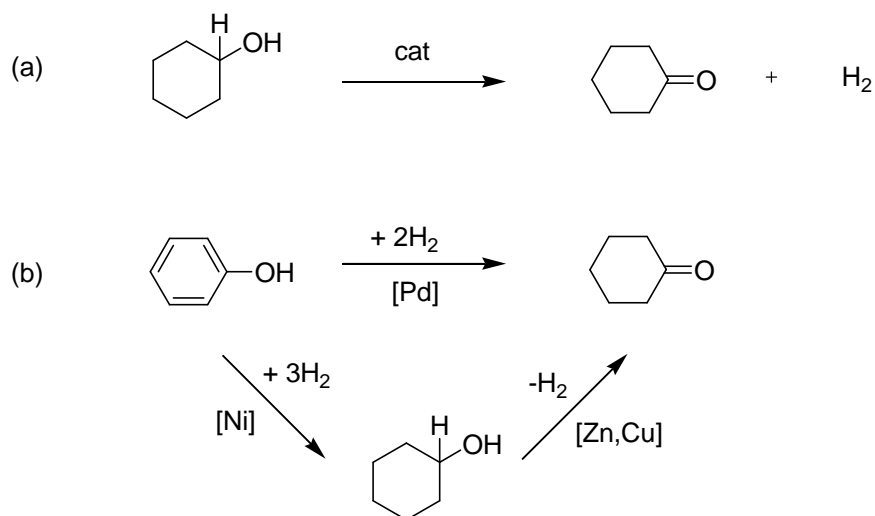
La reacción de transposición de Beckmann de cetoximas en amidas es una de las etapas fundamentales en la producción industrial de la ϵ -caprolactama, precursor en la fabricación de Nylon-6 a partir de ciclohexanona oxima.¹



Esquema 1.1. Reacción de la transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima.

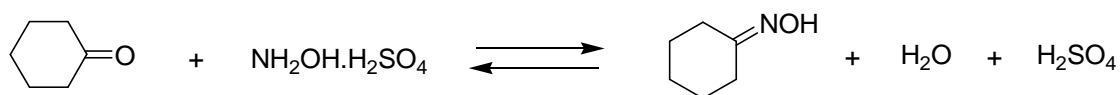
El procedimiento clásico industrial a gran escala se realiza en fase líquida utilizando ácido sulfúrico como catalizador.² La ruta típica de producción de la ϵ -caprolactama consta de cuatro etapas:

1. Producción de la ciclohexanona, fundamentalmente por oxidación de ciclohexanol (Esquema 1.2.a), o bien por hidrogenación de fenol (Esquema 1.2.b).



Esquema 1.2. Proceso de producción de ciclohexanona por oxidación del ciclohexanol (a) o hidrogenación del fenol (b).³

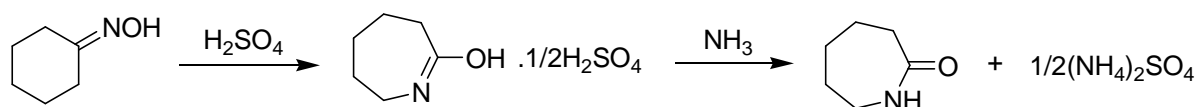
2. Obtención de la ciclohexanona oxima, generalmente por reacción de la ciclohexanona con sulfato de hidroxilamina (ver Esquema 1.3). Como subproducto de reacción se forma ácido sulfúrico que se elimina con amoníaco (o alternativamente con fosfórico en el denominado proceso HPO).



Esquema 1.3. Proceso de producción de ciclohexanona oxima.³

3. Transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama, utilizando ácido sulfúrico u oleum como catalizador. Esta reacción fue descubierta por E. Beckmann en 1886,⁴ y el desarrollo comercial de este proceso se realizó por BASF. (Esquema 1.1).

En el proceso de producción en continuo, la solución de la oxima acidulada con sulfúrico se pasa a través de la zona de reacción que se mantiene a una temperatura dentro del intervalo 363 - 393 K, completándose la transposición en unos pocos minutos. La lactama se obtiene en forma de sulfato, que se libera por la adición de amoníaco, generándose 1.8 Kg de sulfato amónico por cada Kg de caprolactama. Ésta, queda formando una capa de aspecto oleoso que, tras su extracción con benceno, tolueno o hidrocarburos clorados, se purifica. La selectividad del proceso a la caprolactama es, prácticamente, del 98 %. (Esquema 1.4)



Esquema 1.4. Reacción de neutralización del sulfato de caprolactama con amoníaco.³

El principal inconveniente del proceso clásico de obtención de ϵ -caprolactama que se acaba de describir es la producción de 5 Kg de sulfato amónico por 1 Kg de caprolactama.⁵ El sulfato amónico se forma en dos etapas: durante la oximación de la ciclohexanona (etapa 2) y en la neutralización del sulfúrico en la reacción de transposición de Beckmann (etapa 3). Este producto es un fertilizante de baja calidad ya que al descomponer libera ácido sulfúrico que

acidifica el suelo, por lo que da bajos beneficios, contribuyendo poco a la economía del proceso. Además, aunque este método es muy adecuado desde el punto de vista químico, presenta graves problemas desde el punto de vista de corrosión y medioambiental. Con objeto de evitar la utilización de ácido sulfúrico se han realizado numerosas investigaciones para desarrollar un catalizador sólido adecuado para llevar a cabo la reacción de transposición de Beckmann.

Polimeri Europa (ex EniChem SpA), Italia, desarrolló un proceso de amoximación para la producción de ciclohexanona oxima basado en la reacción directa de ciclohexanona con amoníaco y peróxido de hidrógeno sobre un catalizador TS-1 (titanio silicalita con estructura MFI)⁶ y verificó el proceso y la calidad del producto usando una planta de demostración de gran escala.⁷ Las condiciones típicas en que se realiza esta reacción se muestran en la tabla 1.1.

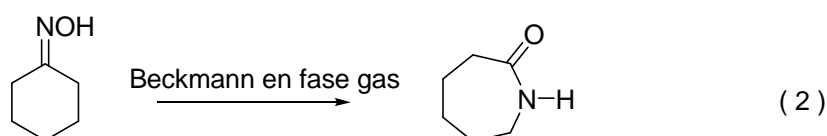
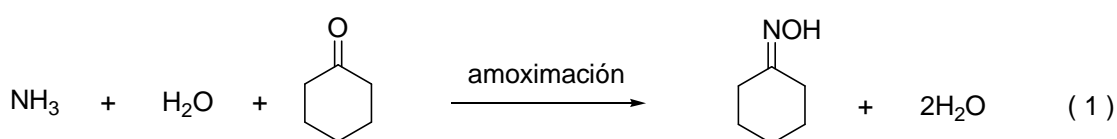
Reactor	Reactor de vidrio equipado con un agitador y una manta calefactora
Condiciones de reacción	Catalizador: TS-1 (2 wt%) Disolvente: t-butanol y agua Relación molar: ciclohexanona/H ₂ O ₂ /NH ₃ = 1/1.05/2.1 Temperatura: 353 K Tiempo de reacción: 1.5h
Resultados	Conversión ciclohexanona = 99.9% Selectividad ciclohexanona oxima = 98.2% Rendimiento ciclohexanona oxima (basado en H ₂ O ₂) = 93.2%

Tabla 1.1. Resultados característicos de la reacción de amoximación.³

En base al esquema de reacción, se cree que el peróxido de hidrógeno oxida el amoníaco a hidroxilamina sobre el catalizador TS-1. Posteriormente, la hidroxilamina formada reacciona con la ciclohexanona para dar ciclohexanona oxima.⁸ Recientemente, Sumitomo Chemical company^{3,9,10} ha comercializado un proceso de producción de ε-

caprolactama en el que utilizan un catalizador zeolítico tipo MFI ^{11,12} con alto contenido en sílice, en lugar de ácido sulfúrico.

La utilización de catalizadores sólidos en el proceso combinado de amoximación de ciclohexanona y transposición de Beckmann en fase gas, produce ϵ -caprolactama con sólo agua como subproducto, como se muestra en las ecuaciones 1.5.1 y 1.5.2. Por tanto, es mucho más rentable económica y medioambientalmente que el proceso clásico. Sumitomo Chemical Co., Ltd., ha construido la primera planta comercial en la que se aplican estos procesos más limpios, que está en funcionamiento en Niihama, Japón, desde el 2003.



Esquema 1.5. Proceso combinado de amoximación y transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima en fase gas.³

El proceso de transposición de Beckmann en fase gas aplicado por Sumitomo^{3,10} se muestra en la Figura 1.1. Se introduce una mezcla de vapor de ciclohexanona oxima y metanol en un reactor que contiene catalizador basado, principalmente, en zeolita tipo MFI con alto contenido en sílice. La reacción se realiza a una temperatura de 623-673 K y presión atmosférica. Los productos gaseosos que salen del reactor se enfrían y el vapor de metanol se recoge y recicla en el interior del mismo. Seguidamente, los productos se purifican, obteniéndose caprolactama de elevada calidad y pureza.

Durante la reacción se producen depósitos de carbón sobre el catalizador que se eliminan por calcinación a elevadas temperaturas. La ciclohexanona oxima se transforma en ϵ -caprolactama en el reactor con buenos rendimientos y gran eficiencia. Una parte del catalizador se pasa del reactor al regenerador donde se trata con aire. El catalizador circula continuamente entre el reactor y el regenerador por lo que el sistema trabaja en continuo.

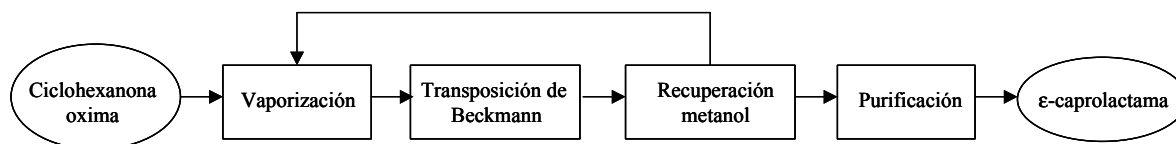


Figura 1.1. Proceso en fase gas de la reacción de transposición de Beckmann por Sumitomo Chemical.³

El proceso industrial actualmente aplicado por Sumitomo Chemical se lleva a cabo en un sistema de fase gas, es decir, tanto la oxima como los disolventes utilizados se introducen en el reactor en fase gaseosa. Para ello, la reacción se realiza a temperaturas que oscilan entre 623 y 673 K con el fin de mantener a la oxima y los productos en fase vapor. En general, estas elevadas temperaturas tiene varios efectos negativos, por una parte disminuyen la selectividad hacia la lactama y producen una rápida desactivación del catalizador por deposición de coke y por otra parte, no se pueden utilizar compuestos que sean inestables a estas altas temperaturas por lo que ciertos substratos estarían restringidos.^{8,9,13-21} Por ello, condiciones de reacción en fase líquida parecen ser una buena alternativa para mitigar la formación de coke, minimizar la formación de subproductos y prolongar la vida de los catalizadores utilizados en la reacción.^{22,23} Se espera conseguir una ruta de producción de caprolactama en condiciones de fase líquida a temperaturas relativamente bajas ya que estas condiciones representarían un apreciable ahorro energético, factor de vital importancia desde el punto de vista industrial.²²

La gran mayoría de los estudios realizados sobre la reacción de transposición de Beckmann son en fase gas, únicamente existen unos pocos en fase líquida,²²⁻²⁵ donde utilizan la forma ácida y puramente silíceo de zeolitas Y, Beta y MFI como catalizadores, obteniéndose, en general, una menor desactivación del catalizador. En general, los datos aportados en este capítulo se referirán al estudio de la reacción en fase gas, a no ser que especifiquemos lo contrario.

1.2. Esquema de reacción.

La reacción de transposición de Beckmann ha sido y sigue siendo estudiada por numerosos autores con el fin de determinar la naturaleza y localización de los centros activos y el mecanismo de reacción. El objetivo es optimizar el catalizador y así mejorar la

selectividad a la lactama, evitando la formación de productos no deseados en reacciones paralelas y consecutivas.

El esquema de reacción propuesto para la transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima se presenta en la Figura 1.2. En la reacción de la ciclohexanona oxima (I) se observa comúnmente la aparición de varios productos secundarios como la ciclohexanona (II), la 2-ciclohexen-1-ona (III), el 5-hexenonitrilo (VI) y el hexanitrilo (VII). La ciclohexanona (II) y el 5-hexenonitrilo (VI) se forman via hidrólisis o deshidratación de la ciclohexanona oxima (I), respectivamente. Por otra parte, la 2-ciclohexen-1-ona (III) y el hexanitrilo (VII) son productos secundarios que se forman por deshidrogenación de la ciclohexanona (II) e hidrogenación del 5-hexenonitrilo (VI), respectivamente. Otros productos que se forman, aunque ocasionalmente, son la anilina (IV) y la 2-metilpiridina (V).^{8,26} La formación de esta última podría explicarse por la reacción de Ritter del ión carbenio cianopentilo.

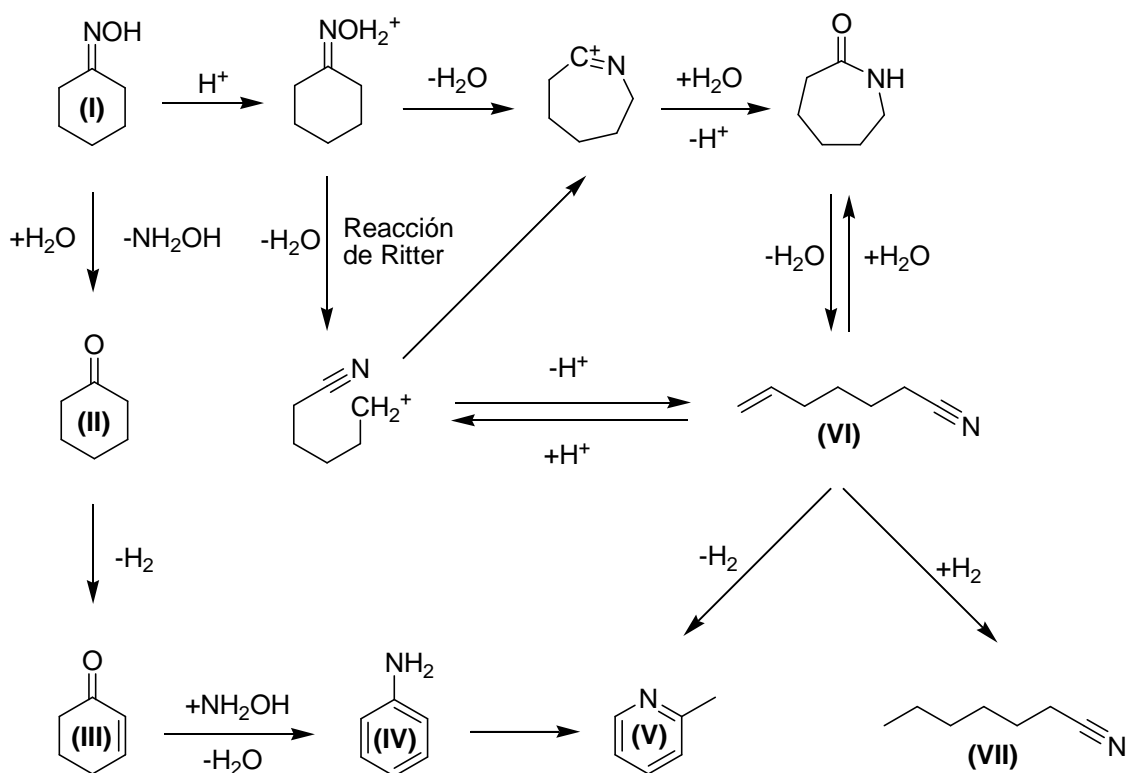


Figura 1.2. Mecanismos de reacción de la ciclohexanona oxima.²⁶

La ϵ -caprolactama se puede obtener tanto como producto primario como en reacciones secundarias, de ahí que se propusiera que la reacción Ritter de apertura de cadenas contribuía a la segunda formación de ϵ -caprolactama en la fase vapor^{12,27} y fase líquida.²²

Así mismo, en catalizadores con elevada densidad de centros ácidos, se observa la formación de productos diméricos de la ciclohexanona oxima como la octahidrofenacina (OHP) y el tetrahidrocarbazol (THC).²⁸ (ver Figura 1.3)

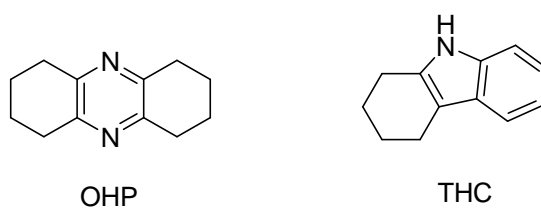


Figura 1.3. Productos diméricos de la ciclohexanona oxima.

1.3. Catalizadores sólidos utilizados en la reacción de transposición de Beckmann.

La reacción de transposición de Beckmann se ha estudiado utilizando una gran variedad de catalizadores heterogéneos incluyendo sílices²⁹, alúminas³⁰, sílice-alúminas³¹, óxidos de boro soportados^{9,16,30,32-39}, óxidos de tantalio soportados⁴⁰, titanio silicalitas⁴¹, zeolitas Y^{13,22,42}, Beta^{15,23,43-45}, mordenita⁴⁶, pentasil^{3,10,14,16,32,33,46-59}, SAPO-11⁶⁰, SAPO-34 y materiales mesoposos^{18,51,61-63,64,65}, con acidez de distinta naturaleza y fuerza, con el fin de determinar con exactitud la naturaleza de los centros activos en la reacción. 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, incluso se ha sugerido que los centros neutros eran los más adecuados para dar la transposición.

1.3.1. Zeolitas.

De acuerdo con el uso de ácidos en el proceso homogéneo, inicialmente se probaron zeolitas con centros de acidez Brønsted media o fuerte como catalizadores en la transposición de Beckmann.^{13,23,31,42,62} Posteriormente se demostró que éstos favorecían la formación de productos no deseados en reacciones secundarias⁶¹ por lo que se disminuía la selectividad hacia la lactama. Estudios posteriores postularon que una acidez débil o intermedia Brønsted^{9,18,28} mejoraban la actividad y selectividad a la amida. Finalmente, se han sugerido los grupos silanoles de acidez débil o neutra,^{11,14,46,47,49,52,66-68} o los silanoles “nests”^{16,43,50,53,54,69} como centros activos en la reacción de transposición. Dentro del grupo de las zeolitas, el material tipo MFI (zeolita ZSM-5 y Silicalita) ha sido de los catalizadores más utilizados para estudiar la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima. A continuación haremos un repaso de los resultados más relevantes obtenidos al utilizar las zeolitas como catalizadores heterogéneos en el estudio de la reacción.

1.3.1.1. Naturaleza de los centros activos.

La mayor parte de los trabajos que existen sobre la transposición de Beckmann se centran en el estudio de la naturaleza de los centros activos que participan en la transformación de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama sobre zeolitas tipo MFI en fase gas.^{3,10,14,16,32,33,46-59,70} Estos estudios concluyen que aunque los centros de acidez Brønsted fuerte presentes en zeolitas X, Y, Mordenita y ZSM-5 son activos en la reacción,^{42,71} a altas temperaturas pueden dar reacciones secundarias como apertura de anillos, descomposición y polimerización, disminuyendo la selectividad hacia la lactama^{48,55,61} y aumentando la desactivación del catalizador por deposición de coke⁵⁶ o por la formación de residuos en la superficie del catalizador.⁵⁵ Por el contrario, cuando se utilizan como catalizadores ciertos óxidos soportados con centros de acidez débil o intermedia, no se observan reacciones secundarias y sí un aumento en la conversión y selectividad hacia la lactama.^{9,18,28}

Otros estudios sugieren que los silanoles internos de la zeolita Beta²³ y centros ácidos Brønsted de fuerza ácida $pK_a \leq 1.5$ localizados en las supercavidades de la zeolita HNaY¹³ son centros activos para la reacción de Beckmann, (ver Figura 1.4) mientras que los cationes alcalinos y los silanoles externos, producen la formación de nitrilos y la hidrólisis de la oxima

a su cetona de partida, respectivamente.¹³ Asimismo, existen trabajos que explican que la utilización de catalizadores sólidos de elevada fuerza ácida como los centros ácidos Brønsted presentes en sílica alúmina y Al^{3+} -montmorillonita, favorecen la transposición frente a la hidrólisis.³¹

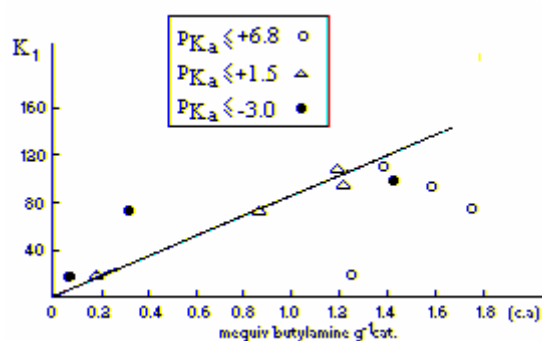


Figura 1.4. Constantes de velocidad para la formación de ϵ -caprolactama en función de la cantidad de centros de distinta fuerza ácida.¹³

Trabajos realizados utilizando zeolita ZSM-5 como catalizador sugieren que la actividad catalítica y selectividad hacia la ϵ -caprolactama aumenta proporcionalmente con la relación Si/Al y con la cristalinidad del catalizador,¹⁴ obteniéndose los valores de conversión y selectividad más altos con relaciones Si/Al cercanas a 100000.^{46,47,68} (ver Figura 1.5) Estos resultados sugieren que los centros activos para la transposición no son los centros ácidos como se considera generalmente,¹⁴ y que una acidez débil es adecuada para dar elevada actividad, proponiendo a los silanoles como centros activos para dar la reacción.^{47,68}

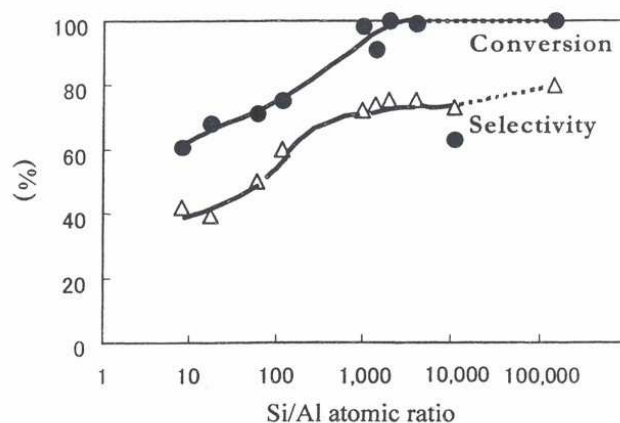
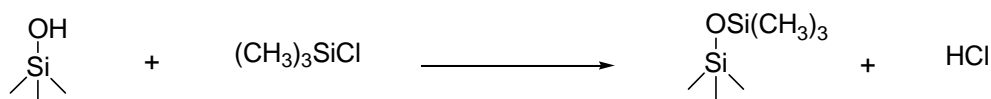


Figura 1.5. Influencia de la relación Si/Al de la zeolita ZSM-5 en la conversión de la ciclohexanona oxima y selectividad hacia la caprolactama en la reacción de transposición de Beckmann.⁴⁶

Con el propósito de determinar la naturaleza de los silanoles que intervienen en la reacción, se trató una zeolita MFI de alto contenido en sílice, (relación Si/Al superior a 30000) con vapor de clorotrimetilsilano, modificando así los silanoles terminales situados en su superficie.¹⁴ Los espectros de IR-FT sugieren que los silanoles terminales se transforman en grupos trimetilsilil como se muestra en el Esquema 1.6. Este tratamiento reduce la cantidad de silanoles, presumiblemente amorfos, presentes en la superficie del catalizador, responsables de su desactivación por formación de coke y aumenta la hidrofobicidad del mismo, lo que facilita la rápida desorción del producto lactama. Se obtuvieron mejores valores de conversión y selectividad tras tratar el catalizador, por lo que los autores propusieron que los silanoles terminales de acidez neutra localizados en la superficie del catalizador eran los centros responsables de la reacción de transposición de Beckmann en fase gas.¹⁴



Esquema 1.6. Reacción de sililación de los silanoles terminales con vapor de clorotrimetilsilano.

Se investigó la actividad y selectividad en la reacción de varios tipos de grupos hidroxilo presentes en sílice amorfa, Silicalita-1 y B-ZSM-5 modificadas químicamente. La comparación de los espectros IR-FT obtenidos sugieren que los grupos silanoles “nests” (grupos de varios silanoles enlazados por puentes de hidrógeno, (ver Figura 1.6)⁷² y grupos hidroxilos vecinales enlazados por puentes de hidrógeno presentes en la superficie externa del catalizador, presentan mayor actividad frente a la transposición de Beckmann que los silanoles terminales.^{43,50,54}

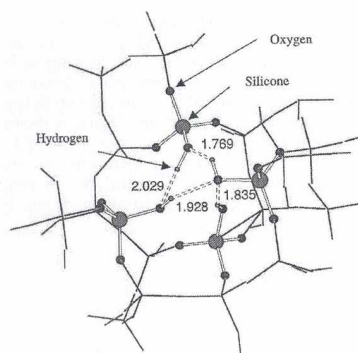


Figura 1.6. Modelo estructural de silanoles “nests”.⁷²

Posteriormente, se investigaron los efectos de los tratamientos químicos realizados para la zeolita tipo MFI en zeolitas tipo beta con aluminio y boro,⁴³ no obteniéndose mejoras significativas en su actividad catalítica. Por tanto, se concluye que las zeolitas beta sin tratar son catalizadores muy favorables para esta reacción. Aparentemente, los grupos OH vecinales enlazados por puentes de hidrógeno en la zeolita Al-Beta original muestran una acidez favorable para la transposición de la oxima, lo que está en concordancia con los resultados obtenidos en el catalizador zeolítico ZSM-5. Este hecho fue apoyado al examinar la zeolita B-beta. Tras calcinar el material al aire, parte del boro fue extraído de la estructura, produciéndose la formación de grupos silanoles “nests” y vecinales. Estos grupos OH son los responsables de las elevadas selectividades obtenidas, por encima del 97%.⁴³

Recientemente, se ha investigado la naturaleza de los centros activos para la reacción de transposición de Beckmann presentes en sólidos micro y mesoporosos utilizando la espectroscopia infrarroja ‘*in situ*’. Los resultados obtenidos indican que los centros ácidos Brönsted, grupos silanoles enlazados fuertemente 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.⁷³

Como podemos ver, no existe una conclusión definitiva acerca de cuáles son los centros más adecuados para llevar a cabo la transposición de la oxima a su amida correspondiente, aunque, actualmente, se admite que son los silanoles “nests”.

1.3.1.2. Localización de los centros activos.

Algunos de los estudios de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima sobre zeolitas tipo MFI en fase gas concluyen que la reacción tiene lugar en la superficie del cristal, basándose para ello en medidas de adsorción y modelos moleculares que indican que la ϵ -caprolactama (anillo de 7 miembros) no puede penetrar en los microporos de la ZSM-5.^{3,14,48,53,55,57} Esta teoría se apoya en que la selectividad hacia la lactama aumenta a medida que aumenta la superficie externa de los cristales,^{14,52,53} (ver Figura 1.7) o cuando se utilizan como catalizadores zeolitas con tamaño de poro menor que el de la ciclohexanona oxima.^{48,55,57} En la Figura 1.7. se muestra el efecto del área superficial de la

forma ácida de la zeolita MFI en la conversión de la ciclohexanona oxima y selectividad a la caprolactama en fase gas.

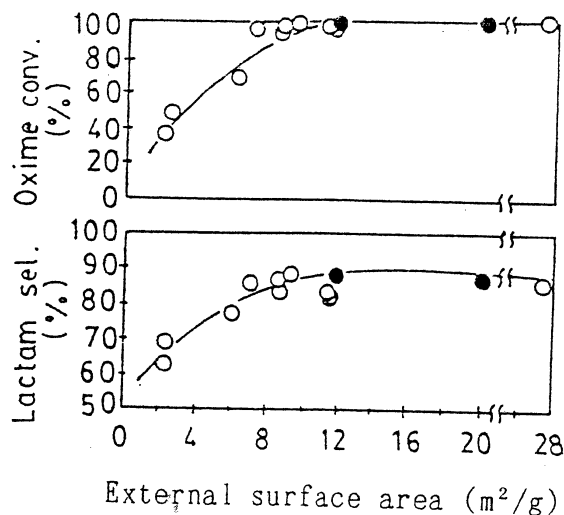


Figura 1.7. Efecto del área de la superficie externa de la zeolita ZSM-5 ácida en la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima. ○ Relación Si/Al = 2000-3000, ● Si/Al = 30000, 8% de oxima en benceno, 623 K.¹⁴

En la Figura 1.8 se muestran los cambios producidos en la conversión de la ciclohexanona oxima y selectividad a la ϵ -caprolactama con el tiempo de reacción en varios catalizadores ácidos con distinto tamaño de poro. En los catalizadores de tamaño de poro menor al tamaño molecular de la ciclohexanona oxima (Ca-A, H-borosilicato y H-ferrierita) se obtienen valores de selectividad elevados, de ahí que se piense que la formación de la lactama ocurre en la superficie externa del catalizador. La formación de productos no deseados se ve favorecida en los catalizadores de tamaño de poro medio (H-sapo-5 y H-mordenita) por la limitación de la difusión de la lactama a través de los poros y al impedimento estérico del estado de transición.⁷⁴ Esto produce la disminución en la selectividad hacia la ϵ -caprolactama^{34,48,55,57} y el aumento de la desactivación del catalizador por deposición de coke⁵⁶ o por la formación de residuos en la superficie del catalizador.⁵⁵ En los catalizadores de tamaño de poro grande, la oxima penetra en el interior de los canales y reacciona en los centros ácidos, la caprolactama producida se reabsorbe en los centros ácidos vecinos y da lugar a productos secundarios y coke.⁷⁵

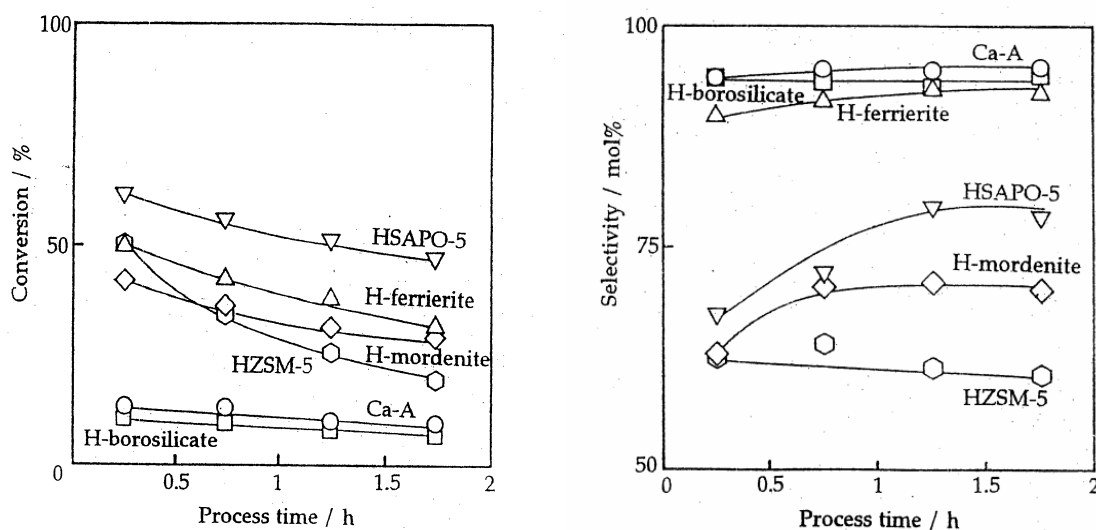


Figura 1.8. Cambios en la conversión de la ciclohexanona oxima y selectividad a la caprolactama con el tiempo de reacción sobre varios catalizadores a 593 K y 10.2 g.h/mol de M/F.⁷⁶

Sin embargo, otros estudios demostraron que tanto la ciclohexanona oxima como la ϵ -caprolactama, eran capaces de difundir a través de los microporos de la zeolita MFI a temperaturas típicas de la transposición de Beckmann, y que la reacción ocurría, al menos en parte, dentro de los poros⁵⁶ o en las proximidades de la apertura de poro.⁷² Los autores explican la dependencia de la actividad y selectividad con el tamaño de cristal basándose en que en los cristales más pequeños los caminos de difusión son más cortos.⁵⁶ Estos resultados apoyan trabajos anteriores que sugieren que los grupos hidroxilo localizados en los poros de la zeolita, y no los que se encuentran en la superficie externa de los cristales de la zeolita, son los centros activos y selectivos para dar lugar a la transposición de Beckmann.²³

Estudios realizados con zeolitas beta con centros ácidos sugieren la formación de ϵ -caprolactama en el interior de los poros elípticos de la zeolita beta.⁴⁴ Sin embargo, debido a que la migración de la lactama fuera de los poros está limitada, se producen reacciones poliméricas en el interior de los mismos con la consecuente desactivación del catalizador.^{44,45} Estos resultados sugieren que la reacción de transposición debe producirse mayoritariamente en la superficie externa, posiblemente en una pequeña parte cristalina de la zeolita.^{59,77}

La tabla 1.2 muestra los resultados de conversión y selectividad obtenidos al estudiar la reacción de transposición de Beckmann de oximas de distinto tamaño, la ciclohexanona y la ciclododecanona oximas sobre catalizadores con distinto tamaño de poro en fase líquida.²³ Los valores de conversión y selectividad obtenidos para la ciclododecanona oxima sobre la

forma ácida de las zeolitas beta y MFI sugieren que la reacción no se produce en la superficie externa de este último. Estos resultados no son acordes con la hipótesis de Sato y colaboradores sobre que la superficie externa del catalizador de la H-ZSM-5 era responsable de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima,^{52,59} ya que si fuera así, no deberían haber diferencias sustanciales entre la reactividad de la ciclohexanona y dodecanona oximas. Esta discrepancia podría atribuirse a que la reacción se realiza en fase sólida y líquida.²³

Tabla 1.2. Reacción de transposición de Beckmann en fase líquida.²³

Catalizador	Medio del sistema	Si/Al	Ciclohexanona oxima (%)		Ciclododecanona oxima (%)	
			Conversión	Selectividad ^a	Conversión	Selectividad ^b
Beta	OH ⁻	>4000	38	>98	46	39
Beta	OH ⁻	31	68	>98	91	72
Beta	F ⁻	>10000	0.2	80	0	-
Beta	F ⁻	34	54	>98	92	>98
ZSM-5	OH ⁻	37	67	95	0	-

^aSelectividad hacia la lactama. ^bCatalizador 100 mg, oxima 100 mg, clorobenceno 20mL, (130°C, 24h).

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 infrarroja y la RMN de sólidos *'in situ'* combinada con cálculos teóricos.⁷³ Los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja indican que los grupos silanol enlazados por puentes de hidrógeno localizados en la superficie externa de la zeolita tipo MFI no presentan actividad frente a la reacción, mientras que los centros ácidos Brønsted, grupos silanoles enlazados fuertemente por puentes de hidrógeno y los silanoles “nests”, localizados en los poros de las zeolitas y en el mesoporoso MCM-41, son activos en la reacción.⁷³ La combinación de cálculos teóricos y la espectroscopia de RMN de sólidos *'in situ'* permite identificar los complejos resultantes de la interacción de la lactama con las zeolitas para obtener información relevante sobre la localización de los centros activos y selectivos y evidenciar que la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama ocurre en el interior de los poros

de las zeolitas MFI. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que los centros ácidos Brønsted situados en la superficie externa de los cristales, probablemente en la boca de poro, son también activos para dar la transposición pero menos selectivos que los situados en el interior de los poros. 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 (silanoles “nests”) en el interior de los poros de la zeolita.

Como podemos ver, no existen datos concluyentes en cuanto al lugar de adsorción y reacción de la ciclohexanona oxima en la reacción de transposición de Beckmann.

1.3.1.3. Influencia del disolvente en la reacción de transposición de Beckmann en fase gas y líquida.

Uno de los factores más influyentes en la actividad, selectividad y estabilidad del catalizador tanto en fase líquida como en fase gas es la naturaleza del disolvente. En los últimos años, el papel del disolvente en la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima ha sido objeto de estudio para numerosos grupos de investigación, encontrándose diferencias apreciables cuando la reacción transcurre en fase líquida o en fase gas.^{14-17,28,42,57,62,78-81}

Los disolventes más efectivos en la reacción de transposición de Beckmann en fase gas utilizando zeolitas tipo MFI en su forma ácida^{16,57,62} o con alto contenido en sílice como catalizadores,⁷⁸ son los alcoholes de cadena corta como el metanol y el etanol. Estos disolventes aumentan la conversión y selectividad hacia la formación de ϵ -caprolactama. Este efecto se atribuye a su capacidad para deshidratarse a éteres y olefinas en centros ácidos, acelerando así la desorción de la lactama de dichos centros.^{16,57} Otros autores sugieren que se debe a su capacidad de metilar los grupos silanoles terminales en la superficie del cristal de la zeolita MFI pura sílice,⁷⁸ aumentando su hidrofobicidad y favoreciendo la rápida desorción de la lactama.¹⁴ Un efecto contrario en la conversión se observa al utilizar alcoholes de cadena larga tanto en la zeolita ZSM-5 ácida como en la pura sílice. En la forma ácida, estos alcoholes forman una capa hidrofóbica que dificulta el acercamiento de la oxima al centro activo,⁶² mientras que en la Silicalita, modifican los silanoles neutros presentes en el

catalizador, taponando a su vez los centros activos, bloqueando la reacción de transposición.^{62,78}

Por otra parte, el 1-hexanol parece ser la mejor alternativa cuando se usan otras zeolitas ácidas con mayor tamaño de poro, especialmente aquellas de poro grande (12MR) con canales tridireccionales, incluso en zeolitas con estructura de canales unidireccionales como la LTL y OFF-ERI.^{15,17,28} El 1-hexanol bloquea los centros activos que favorecen la formación de productos secundarios, produciéndose un aumento en la actividad y selectividad a la ϵ -caprolactama. Por el contrario, disolventes polares de cadena corta como el metanol disminuyen la conversión y selectividad de la reacción de transposición ya que se adsorben de forma competitiva en los centros ácidos del catalizador, se descomponen y bloquean la accesibilidad de los reactivos.^{15,17,28,42} Estos resultados sugieren que un aumento en el número de átomos de carbono del alcohol utilizado como disolvente tiene efectos contrarios en cuanto a conversión y selectividad, dependiendo del tipo de zeolita utilizada como catalizador en la reacción de transposición.^{15,17,28,62,78}

A partir de los resultados obtenidos en fase gas, una de las cuestiones que se plantean es si éstos pueden extrapolarse al estudio de la reacción en fase líquida, ya que ésta se realiza a temperaturas inferiores.

Existen estudios sobre el efecto de la fuerza de adsorción y constante dieléctrica del disolvente en la conversión y selectividad de la reacción de transposición de Beckmann en fase líquida,^{80,81,11,12} utilizando como catalizador una zeolita beta ácida. El disolvente que da mejores resultados en estas condiciones de reacción es el MEK (metiletilcetona) debido, probablemente, a que presenta un equilibrio entre estos dos factores competitivos, constante dieléctrica y poder de adsorción. Los autores sugieren que este disolvente forma un complejo con la oxima (anillo de 5 miembros) que juega un papel fundamental en la adecuada reorganización de los reactivos para favorecer la reacción de transposición. (Ver Figura 1.9)

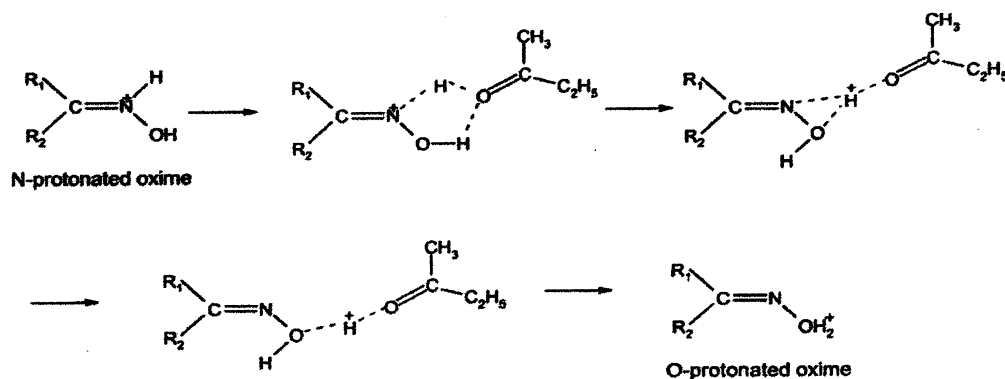


Figura 1.9. Esquema de formación del complejo entre el disolvente metiletilcetona y la oxima N-protonada.⁸⁰

Cuando se utilizan disolventes polares próticos como el metanol, la reacción de transposición de Beckmann en fase líquida no se produce, debido, probablemente, a la fuerte adsorción del disolvente en los centros activos, impidiendo el acceso de la ciclohexanona oxima a los mismos.^{80,81} Estos resultados sugieren que el efecto positivo de los disolventes polares próticos en la reacción en fase gas no puede extrapolarse a la reacción en fase líquida.

1.3.2. Materiales mesoporosos.

De entre los materiales mesoporosos utilizados como catalizadores en la reacción de transposición de Beckmann, la estructura hexagonal MCM-41 ha sido la fase más estudiada.⁸² A continuación, haremos un resumen de los resultados más relevantes obtenidos para este tipo de catalizadores tanto en fase gas como en fase líquida, centrándonos, principalmente, en el estudio de la naturaleza de los centros activos.

Algunos de los estudios de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima sobre materiales mesoporosos en fase gas concluyen que la selectividad a la lactama aumenta con el contenido en aluminio, siendo mucho mayor que cuando se utiliza el material síliceo (ver tabla 1.3),^{18,51,63} en contraposición con los resultados obtenidos para la zeolita MFI.^{46,47,68} Esta diferencia se debe probablemente, a las diferencias de acidez de los centros activos de los dos sistemas (MFI y MCM-41) y/o efectos de confinamiento del reactivo situado en el interior de los poros de tamaño pequeño de la zeolita.

La adición de distintas cantidades de ácido fosfotungsténico al material Si-MCM-41 mejoró considerablemente la conversión y selectividad de la reacción, 99% y 75%, respectivamente, aumentando esta última con la cantidad de ácido impregnado.⁶⁴ La causa de este efecto positivo en la selectividad es la contribución a la acidez por la mejor dispersión del ácido.⁶⁴ Por otra parte, la incorporación de boro a la estructura Si-MCM-41 mediante distintos procedimientos no afecta a la actividad y distribución de productos de la reacción.⁸³

Tabla 1.3. Distribución de productos en la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima sobre MCM-41.⁶³

Catalizador	Si/Al	Convers. (% wt)	Selectividad (% wt)				
			Lactama	Cianopentano	Cianopenteno	Ciclohexenona	Ciclohexanona
Si-MCM41		>99.0	32.4	-	6.8	36.4	24.4
Al-MCM41	50	>99.0	48.3	11.1	-	16.6	24.0
Al-MCM41	25	>99.0	65.6	8.4	-	12.3	13.6
Al-MCM41	12.5	>99.0	87.6	3.8	-	4.3	4.3

El efecto del disolvente en la selectividad de la reacción fue investigado utilizando MCM-41 con una relación Si/Al=19 como catalizador, obteniéndose una selectividad del 92 % y 87.6% cuando se utilizaba 1-hexanol¹⁸ y acetonitrilo⁶³ como disolvente, respectivamente. Esta diferencia se debe a que el 1-hexanol al deshidratarse forma agua y ésta es capaz de atenuar la fuerte acidez de los centros y evitar así la formación de polímeros y coke en la superficie del catalizador.²⁰

Existen trabajos donde se han soportado diferentes óxidos sobre el material FSM-16 pura sílice, obteniéndose valores elevados de selectividad con CdO, mientras que con Fe₂O₃ y CuO aumentaba la selectividad a cetonas cíclicas. (Ver Figura 1.10) Esta diferencia en selectividad implica la formación de nuevos centros activos debido a la interacción química entre el material FSM-16 y los distintos óxidos soportados.¹⁹ Estudios de desorción y reacción de caprolactama, ciclohexanona oxima y productos no deseados de la transposición de Beckmann sobre el catalizador FSM-16 pura sílice sugieren la existencia de cuatro clases de centros activos, dos tipos de centros para la formación de nitrilos (centros A y R), un centro para la formación de ciclohexanona (centro B), y un centro de adsorción de nitrilo (centro α).⁶⁵ (Ver Figura 1.11)

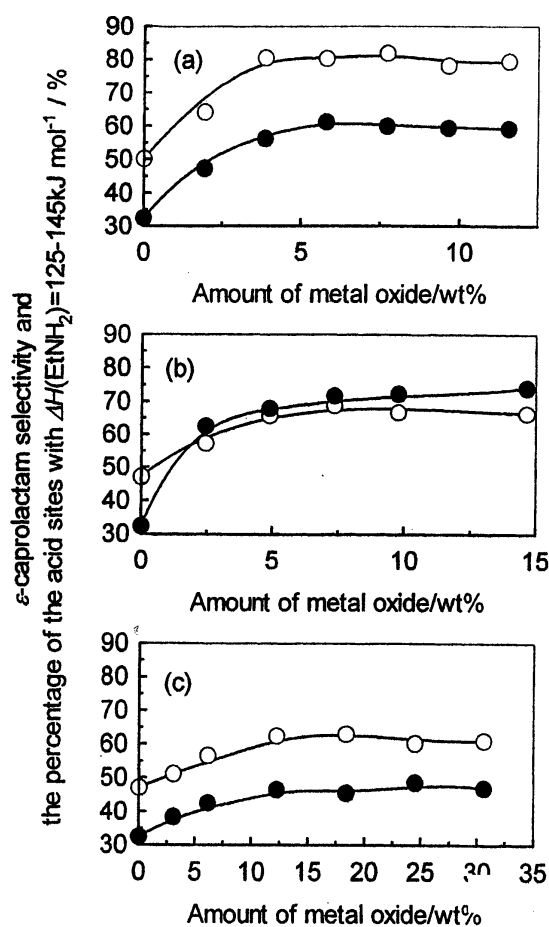


Figura 1.10. Relación entre la selectividad a la ϵ -caprolactama y la densidad de centros ácidos efectivos con la cantidad de óxido metálico soportado en el catalizador FSM-16. (a) CdO/FSM-16, (b) ZnO/FSM-16 y (c) Al₂O₃/FSM-16. (○) selectividad a la ϵ -caprolactama, (●) % de ácidos con $\Delta H(\text{EtNH}_2) = 125\text{-}145 \text{ KJ/mol}$.⁶⁵

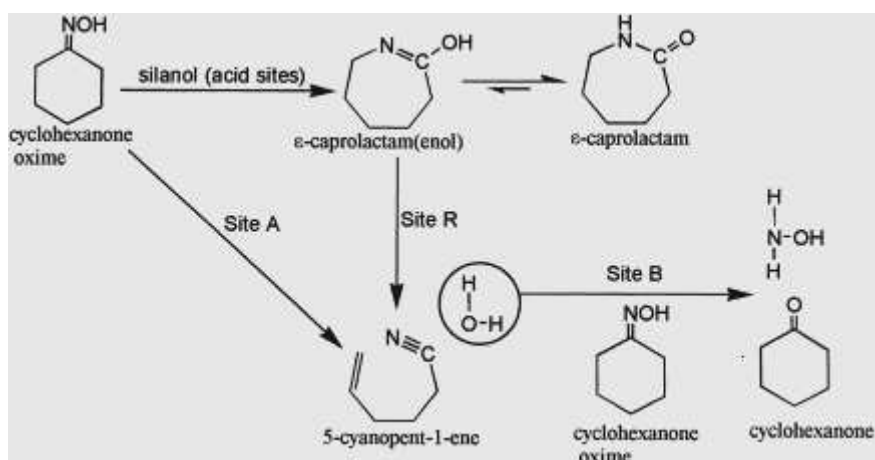


Figura 1.11. Mecanismo de reacción de la ciclohexanona oxima sobre el mesoporoso FSM-16.⁶⁵

Otro de los materiales mesoporosos estudiados es la MCM-48, que se diferencia de la MCM-41 por tener una distribución de canales 3D, consecuentemente, la limitación difusional y bloqueo de los poros podría ser menor en comparación con la MCM-41. Se obtuvieron los mejores resultados de conversión (99%) y selectividad (90%) para el catalizador Al-MCM-48 de relación Si/Al=10, lo que se atribuye a la elevada área superficial y la disposición 3D de los canales del material MCM-48, además de la débil acidez del mismo.⁸⁴

El material mesoporoso SBA-15 puramente síliceo modificado con H₂SO₄ y tratado posteriormente con un agente trimetilsililante es otro de los materiales utilizados para el estudio de la reacción que nos ocupa en fase gas. Este sólido posee la particularidad de combinar un sistema de micro y mesoporos cuyas paredes son de sílice amorfa que permite investigar la influencia de las dimensiones del poro, la concentración y fuerza de los centros ácidos y su localización en la actividad catalítica. Los resultados obtenidos sugieren que la reacción catalítica ocurre en ambas superficies, micro y mesopora y que los centros silanoles de acidez media situados en los mesoporos presentan mayor actividad que los grupos silanoles localizados en los microporos del catalizador.⁸⁵

En base a los estudios realizados con catalizadores mesoporosos en fase gas, la formación de caprolactama se ve favorecida en presencia de centros de acidez Brönsted de fuerza intermedia y la selectividad aumenta con el contenido de aluminio en el catalizador.

La reacción de transposición de Beckmann con materiales mesoporosos también ha sido estudiada en fase líquida, obteniéndose resultados similares a los obtenidos en fase gas. La conversión y selectividad a la lactama aumenta con el contenido de aluminio, mientras que los grupos silanoles presentes en el mesoporoso Si-MCM-41 no son lo suficientemente ácidos para dar la reacción.⁸⁶

1.3.3. Óxidos.

La reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima se ha estudiado utilizando como catalizadores alúminas^{9,36} y óxidos mixtos³⁷⁻³⁹ impregnados con diferentes

cantidades de boro, y alúminas modificadas por adición de sales tales como sulfatos, cloruros o fosfatos.^{30,34,35}

El aumento del contenido de boro impregnado en la alúmina produce una disminución del área superficial y de la fuerza ácida del catalizador, lo que disminuye la formación de coke,³⁵ observándose un aumento en la selectividad hacia la lactama. El mejor catalizador presenta un contenido de boro del 20-25% en peso, observándose una disminución de la selectividad a partir del 30%, debido a que el exceso de boro envenena los centros activos de la alúmina, disminuyendo además la actividad del catalizador.⁹ (Ver Figura 1.12) Medidas de TPD de amonio mostraron que la selectividad a la caprolactama estaba directamente relacionada con la concentración de centros de fuerza ácida intermedia, concretamente, especies BO_4 situadas en la superficie del catalizador $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.³⁶

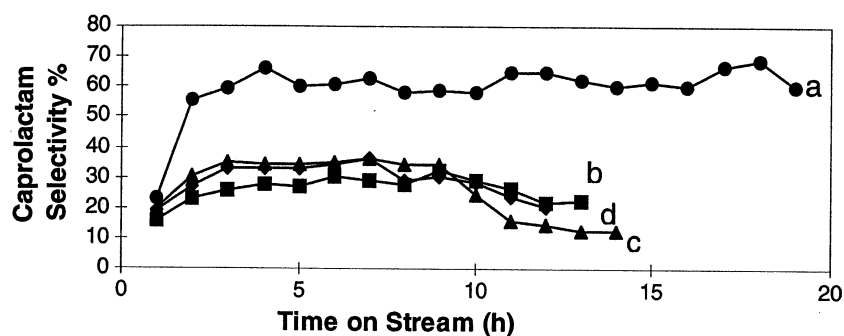


Figura 1.12. Selectividad a la ϵ -caprolactama en función de la relación B/Al: (a) 0.728, (b) 0.184, (c) 0.062 y (d) 0.013.⁹

Al coprecipitar distintas relaciones molares de boro sobre varios óxidos mixtos se obtuvieron resultados similares a los que se acaban de describir. De entre todos los óxidos estudiados, el $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ presentó los mejores resultados de conversión y selectividad en la reacción. La fracción de centros de acidez moderada presentes en la superficie de los cristales del catalizador y en el interior de sus poros es la responsable de su elevada actividad.³⁷⁻³⁹ Posteriormente, estos mismos autores, estudiaron el efecto de la temperatura de calcinación en la actividad del catalizador y encontraron que al calcinar a temperaturas superiores a 973 K, se formaban cristales de ZrTiO_4 , produciéndose una disminución de la acidez y de la actividad.^{39,87}

Los resultados obtenidos al modificar la alúmina con distintas sales muestran que en todos los casos, la conversión de la ciclohexanona oxima disminuye mientras que la selectividad permanece constante durante las primeras horas de reacción. Durante este periodo se observó una relación entre la selectividad hacia la caprolactama y la concentración de centros de acidez intermedia (ácidos Lewis) en la superficie del catalizador, aumentando a medida que se incrementaba la concentración de éstos.^{30,34,35}

Otros óxidos utilizados en el estudio de la reacción que nos ocupa fueron Ta₂O₅ soportado en sílice⁴⁰ y en ileritas pilareadas.⁸⁸⁻⁹⁰ El gran número de centros de acidez intermedia presentes en el catalizador soportado en sílice preparado por reacción química fueron efectivos en la reacción de transposición, mientras que los centros de acidez fuerte existentes en el catalizador preparado por impregnación mostraron menor actividad. La explicación que proponen los autores es que tanto la oxima como la caprolactama se adsorben fuertemente en los centros ácidos fuertes, favoreciendo la formación de productos secundarios. La diferencia en la fuerza ácida de estos dos catalizadores viene dada por las diferencias en morfología del óxido de tantalio.⁴⁰ Cuando se utilizan óxidos metálicos como el tantalio y niobio soportados en ileritas pilareadas como catalizadores en la reacción de transposición de Beckmann,⁸⁸⁻⁹⁰ se obtienen valores altos de conversión y selectividad, 98.9% y 96.7 % a 423 K, respectivamente, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo presentes en el catalizador (Metal-O-Si-OH) y a su acidez relativamente débil.⁸⁸ La incorporación de óxidos de Pd o Pt al catalizador Ta-ilerita produce una mejora en la actividad catalítica y en el tiempo de desactivación del catalizador, debido, probablemente, a los cambios en la distribución de los centros ácidos. El óxido de Pd aumenta el número de centros de acidez débil, mientras que el óxido de Pt aumenta el número de centros de acidez intermedia en el catalizador. Resultados obtenidos por NH₃-TPD demostraron que los centros de acidez débil eran los más favorables para producir la reacción de transposición de la ciclohexanona oxima.⁹⁰

Los resultados obtenidos en la reacción de transposición cuando se utilizan óxidos de diferente naturaleza como catalizadores sugieren que los centros de acidez débil y/o los grupos silanoles situados en la superficie del catalizador son los adecuados para producir la transformación de la ciclohexanona oxima a caprolactama, mientras que los centros ácidos fuertes favorecen la formación de productos secundarios, disminuyendo la selectividad hacia la lactama.

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

El mecanismo más aceptado para la reacción de transposición de Beckmann, que se describe en la Figura 1.13, se inicia con la protonación de la oxima (I) en el átomo de oxígeno, dando lugar a un catión oxonio (II). A continuación se produce la migración del grupo en posición anti al OH y la liberación de una molécula de H₂O para formar un catión nitrilo (III), que se hidroliza a la forma (IV) y finalmente se tautomeriza a amida (V). La reacción es altamente estereoespecífica ya que siempre migra el grupo que está en posición anti al hidroxilo de la oxima.⁹¹ Esta estereoespecificidad también se observa cuando la reacción se realiza en fase heterogénea, de manera que en la reacción de transposición de la acetofenona oxima (R₁= fenil, R₂= metil) sobre la zeolita H-Y a 573 K, los isómeros acetanilida y N-metilbenzamida se obtienen en una relación 19:1.⁴² La pequeña cantidad de benzamida formada es atribuida a la isomerización de la oxima antes de la transposición.⁴²

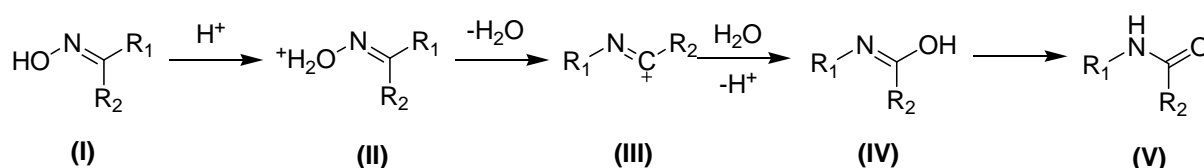


Figura 1.13. Esquema de reacción de la conversión de oxima (I) en amida o lactama (V).

A pesar de la cantidad de resultados publicados durante el último siglo acerca de las aplicaciones industriales de la transposición de Beckmann de oximas,^{27,42,91-96} los aspectos mecanísticos de esta reacción no están totalmente esclarecidos y todavía no se ha establecido experimentalmente el paso determinante de la reacción. A pesar de no existir evidencias experimentales, ni cinéticas ni espectroscópicas que puedan constatarlo, cálculos teóricos sugieren que el paso determinante de la reacción es aquel que implica la migración del grupo que se encuentra en posición anti al OH de la oxima.

Cálculos teóricos ab initio de la transposición de Beckmann de la formaldehído oxima en fase gas,^{97,98} sugieren que el paso inicial preferente de la reacción de transposición debe ser la protonación de la oxima en el átomo de N. En el modelo estudiado, la forma N-protonada difiere de la forma O-protonada en 70-80 kJ.mol⁻¹, de manera que la ruta más favorecida energéticamente se muestra en la Figura 1.14.

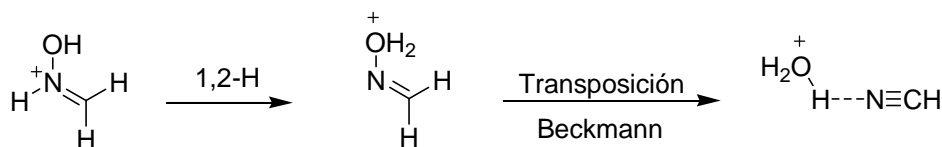


Figura 1.14. Ruta de la reacción de transposición de Beckmann más favorecida energéticamente.^{97,98}

Las barreras de energías de activación calculadas para la transferencia de protón desde el átomo de N al átomo de O de la oxima y su posterior transformación fueron 225 y 44 kJ.mol⁻¹, respectivamente, por lo que la formación de la oxima O-protonada es claramente el paso determinante del proceso en fase gas. (Ver Figura 1.15)

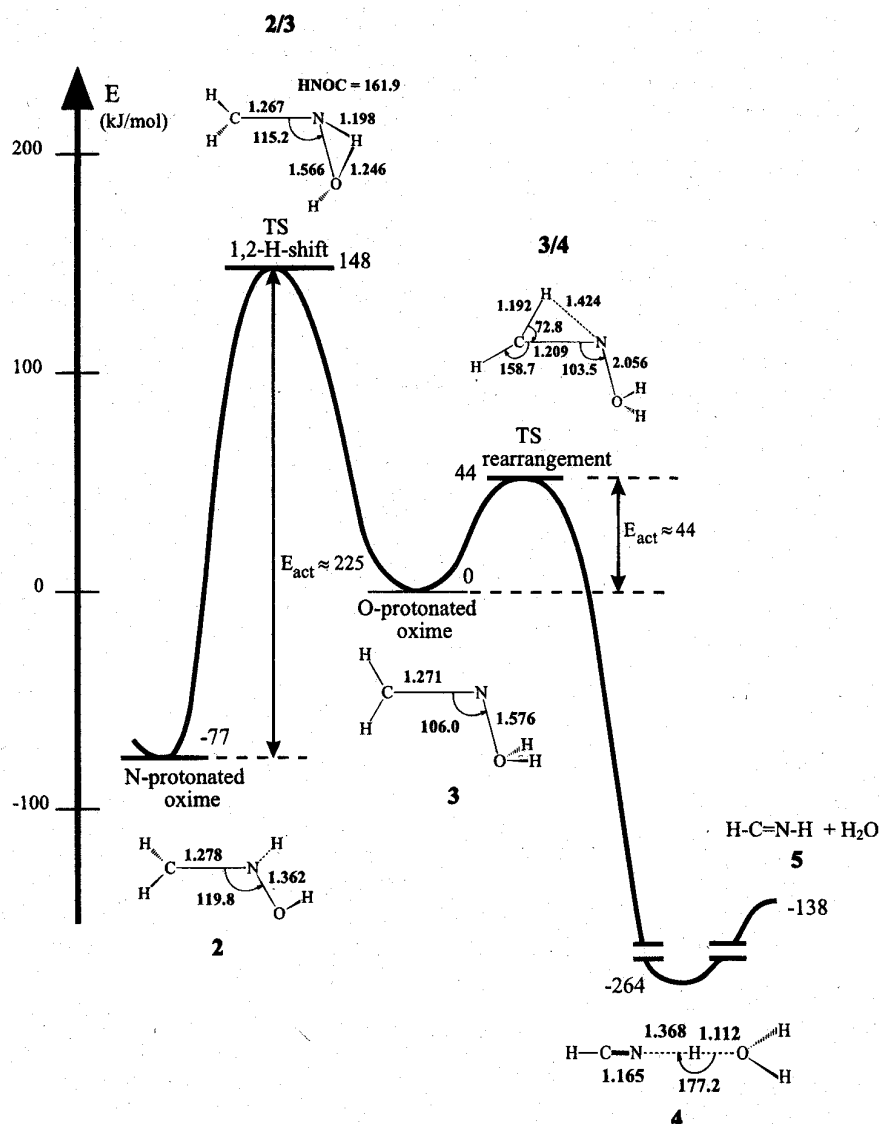


Figura 1.15. Cálculos teóricos ab initio de las barreras de energías de activación de las etapas de la reacción de transposición de Beckmann considerando el sistema aislado formaldehído oxima en fase gas.^{97,98}

De acuerdo con estos resultados, la especie O-protonada es un intermedio indispensable en la reacción de transposición de Beckmann, cuya formación via desplazamiento 1,2-H es mucho más difícil que su transformación. Debe asumirse que a pesar de que la N-protonación de la oxima está más favorecida en fase gas, existirá una cierta población de forma O-protonada, ya que la protonación se produce sin ninguna barrera energética. A pesar de esto, debido a la gran diferencia en energía entre las dos formas mencionadas anteriormente, el equilibrio debería estar fuertemente desplazado hacia las especies N-protonadas.^{97,98}

Estos mismos autores⁹⁹ estudian mediante cálculos *ab initio* el efecto de varios sustituyentes y disolventes en la energía de activación del paso determinante de la reacción, es decir, el desplazamiento 1,2-H. Los resultados obtenidos indican que la naturaleza de los sustituyentes no tiene un efecto significativo en la barrera energética del desplazamiento 1,2-H, pero sí se observa una disminución en la energía de activación de la reacción de fragmentación de la amida. El disolvente sí tiene un efecto catalítico en la reacción, creando condiciones más favorables espacialmente que hace que disminuya la barrera energética del paso determinante de la reacción, es decir, favoreciendo la migración del átomo de H desde la oxima N-protonada a la O-protonada.⁹⁹

Con el propósito de saber si estos resultados tienen validez en sistemas que utilizan catalizadores sólidos para llevar a cabo la reacción de transposición, Shinohara y colaboradores¹⁰⁰ hicieron un estudio químico-cuántico del mecanismo de reacción en fase gas de la ciclohexanona oxima sobre catalizadores óxidos ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 y ZnO). Los cálculos semi-empíricos indican que el centro ácido de los óxidos no es capaz de protonar a la oxima, siendo la interacción del hidrógeno con el átomo de N o de O de la ciclohexanona oxima muy débil. Estos resultados sugieren que el paso determinante de la reacción en fase gas sobre óxidos no es la transferencia de protón del átomo de N al átomo de O de la oxima, como indicaron Nguyen y colaboradores, sino la transferencia del grupo alquilo y la eliminación del grupo OH de la oxima en forma de agua, ya que ocurren simultáneamente.

Posteriormente, se investigó la transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima sobre zeolita tipo MFI con alto contenido en sílice mediante cálculos cuánticos, utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT, “Density Functional Theory”).¹⁰¹ Estos cálculos revelan que la longitud de enlace N-OH de la ciclohexanona oxima únicamente se alarga

cuando se coordinan una o más moléculas de agua a su átomo de O, lo que sugiere que existe un proceso inicial de activación de la ciclohexanona oxima previo a la transposición de Beckmann en el que se producen interacciones por puentes de hidrógeno entre el grupo OH de los silanoles “nests” presentes en el catalizador y el átomo de oxígeno de la oxima.

Más recientemente se ha llevado a cabo un estudio utilizando técnicas *ab initio* sobre el mecanismo de reacción de la transposición de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama en fase gas catalizada por varios centros de la zeolita mordenita.¹⁰² Se consideran los centros ácidos Brønsted, silanoles “nests” y grupos de silanoles de la superficie como posibles centros activos en la zeolita. Los resultados indican que la protonación de la oxima en el átomo de nitrógeno únicamente se produce en los centros ácidos Brønsted y en los silanoles “nests” y no en los silanoles de la superficie. Por otra parte, las barreras energéticas de las tres etapas del mecanismo, desplazamiento 1,2-H, N-inserción e hidrólisis del ión carbiminio son 88 kJ/mol, 64 kJ/mol y 40 kJ/mol, respectivamente, más favorables en los centros ácidos Brønsted. Si se comparan las energías de activación para el paso determinante de la reacción, ésta aumenta en el siguiente orden; centro ácido Brønsted (142 kJ/mol, desplazamiento 1,2-H + N-inserción), silanoles “nests” (184 kJ/mol, desplazamiento 1,2-H + N-inserción), grupos silanoles terminales enlazados por puentes de H (223 kJ/mol, N-inserción) y grupo silanol aislado (266 kJ/mol, N-inserción). Debido a la gran diferencia en energías de activación de las etapas individuales, la reacción de transposición de Beckmann catalizada por centros ácidos Brønsted o silanoles “nests” se comporta como simples reacciones de primer orden con unas barreras de reacción de 142 y 184 kJ/mol, respectivamente.¹⁰² Así pues, estos resultados sugieren que el paso determinante de la reacción es la transformación de la forma N-protonada a la forma O-protonada de la oxima (desplazamiento 1,2-H), ya que las barreras energéticas para las etapas consecutivas de la transformación a la forma N-protonada de la ϵ -caprolactama son significativamente más bajas. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Nguyen previamente para la reacción en fase gas.⁹⁷⁻⁹⁹

Por otra parte, estudios realizados sobre el mecanismo de transposición de la formaldehído oxima sobre la zeolita ácida ZSM-5 indican que el paso inicial es la formación de la oxima N-protonada y el paso determinante de la reacción es la tautomerización de la forma enólica a su correspondiente amida.¹⁰³ Estos resultados difieren de los obtenidos en fase gas,⁹⁷⁻⁹⁹ 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.¹⁰³

Recientemente, estos mismos autores han estudiado el mecanismo de reacción de oximas de diferente tamaño molecular utilizando como catalizador la zeolita tipo Faujasita.¹⁰⁴ El objetivo de este estudio era determinar el efecto de los sustituyentes y la estructura zeolítica, concretamente, el potencial de Madelung, en el mecanismo de reacción y diagrama energético de la transposición de las mismas. 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.¹⁰⁴

Recientemente hemos publicado parte de los resultados de esta tesis que evidencian, utilizando métodos espectroscópicos, la identidad de los intermedios de reacción formados en las etapas iniciales de la transposición de Beckmann sobre catalizadores sólidos.¹⁰⁵ Hasta el momento se había considerado como primer paso de la reacción la formación de la oxima O- y/o N-protonada, siendo la segunda más favorecida de acuerdo con cálculos químico-cuánticos. La combinación de resultados teóricos y experimentales indican que la N-protonación ocurre sobre los centros de acidez Brønsted a temperatura ambiente, mientras que los grupos silanoles de las zeolitas no son suficientemente ácidos para protonar la oxima antes de producirse su transformación a acetanilida.¹⁰⁵ Aunque ambos centros son catalíticamente activos, las etapas iniciales para la transposición de Beckmann son diferentes, dependiendo de la fuerza ácida de los centros activos.¹⁰⁵ 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.¹⁰⁶ Además, estos autores observan la formación de intermedios de reacción como el ion nitrilio y productos secundarios como aminas y aminoácidos.¹⁰⁶

A pesar del elevado número de trabajos publicados dedicado al estudio de los centros activos en la reacción de transposición de Beckmann en zeolitas, la naturaleza exacta y localización de los mismos no está claramente establecida. Aunque se han propuesto varios modelos de mecanismos de reacción de la transposición de Beckmann, todavía no se ha llegado a una conclusión definitiva acerca de cuál es el paso determinante de la reacción y no existen evidencias experimentales que ratifiquen ninguno de ellos.

1.5. Bibliografía.

- (1) Encyclopedia of Chemical Technology, J. W. a. S. E. t. E. **1992**, 19, 499.
- (2) Wallack, O. *Ann.* **1900**, 312, 187.
- (3) Ichihashi, H., Ishida M., Shiga A., Kitamura M., Suzuki T., Suenobu K., Sugita, K. *Catal. Surv. Asia* **2003**, 7, 261.
- (4) Beckmann, E. *Ber* **1886**, 19, 988.
- (5) Brownstein, A. M. *Chemtech* **1995**, 31-32.
- (6) Roffia, P., Pandovan, M., Moretti, E., De Alberti, G. *EP 208 to Montedipe SpA* **1986**, 311.
- (7) Haber, J., Szybalska, U. *Faraday Discuss Chem Soc* **1981**, 72, 263-282.
- (8) Bautista, F. M., Campelo, J. M., García, A., Luna, D., Marinas, J. M., Moreno, M. S. *Stud Surf Sci Catal.* **1993**, 78: 615-622.
- (9) Curtin, T., McMonagle, J.B., Hodnett, B.K. *Appl. Catal* **1992**, 93, 75-89.
- (10) Ichihashi, H., Kitamura, M. *Catal. Today* **2002**, 73, 23.
- (11) Sato, H., Hirose, K., Ishii, N., Umada, Y. *U. S. Patent Sumitomo Chemical Co., Ltd.* **1987**, 4.
- (12) Izumi, Y., Sato, S., Urabe, K. *Chem Lett* **1983**, 1649-1652.
- (13) Aucejo, A., Burguet, M. C., Corma, A., Fornes, V. *Appl. Catal.* **1986**, 22, 187-200.
- (14) Sato, H., Hirose, K., Kitamura, S., Nakamura, Y. *Stud. Surface. Sci. Catal.* **1989**, 49, 1213.
- (15) Dai, L. X., Hayasaka, R., Iwaki, Y., Koyano, K.A., Tatsumi, T. *Chem. Commun.* **1996**, 1071.
- (16) Röseler, J., Heitmann, G., Hölderich, W. F. *Appl Catal A: General.* **1996**, 144, 319-333.
- (17) Dai, L. X., Iwaki, Y., Koyama, K., Tatsumi, T. *Appl. Surface Sci.* **1997**, 121, 335.
- (18) Dai, L.-X., Koyama, K., Tatsumi, T. *Catal. Lett.* **1998**, 53, 211-214.
- (19) Shouro, D., Moriya, Y., Nakajima, T., Mishima, S. *Appl. Catal. A: General.* **2000**, 198, 275-282.
- (20) Ko, A., Hung, C., Chen, C., Ouyang, H. *Catal. Letters.* **2001**, 71, 219-224.
- (21) Dalhoff, G., Niederer, J. P. M., Hölderich, W. F. *Catal. Rev.* **2001**, 43, 381.
- (22) Corma, A., Garcia, H., Primo, J., Sastre, E. *Zeolites* **1991**, 11, 593-597.
- (23) Cambor, M. A., Corma, A., Garcia, H., Semmer-Herlédan, V. Valencia, S. *J. Catal.* **1998**, 177, 267-272.
- (24) Chung, Y.-M., Rhee, Y.-K. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2000**, 159, 389.
- (25) Ngamcharussrivichai, C., Wu, P., Tatsumi, T. *J. Catal.* **2005**, 235, 139.
- (26) Tatsumi, T. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, R. A. Sheldon and H. van Bekkum Eds., Wiley-VCH. **2001**, 185.
- (27) Blatt, A. H. *Chem. Rev* **1993**, 12, 215.
- (28) Dai, L. X., Koyama, K., Miyamoto, M., Tatsumi, T. *Appl Catal A: General* **1999**, 189, 237-242.
- (29) Sato, S., Urabe, K., Izumi, Y. *J. Catal.* **1986**, 102, 99-108.
- (30) Curtin, T., McMonagle, J.B., Hodnett, B. K. *Catalysis Letters* **1993**, 17, 145.
- (31) Gutierrez, E., Aznar, A. J., Ruiz-Hitzky, E. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 59, 539-547.
- (32) Takahashi, T., Ureno, K., Kai, T. *J. Chem. Eng.* **1991**, 69, 1096.
- (33) Röseler, J., Heitmann, G., Hölderich, W. F. *Stud Surf Sci Catal.* **1996**, 105, 1173.
- (34) Curtin, T., Hodnett, B. K. *Stud Surf Sci Catal.* **1993**, 78, 535-542.
- (35) Curtin, T., McMonagle, J.B., Hodnett, B.K. *Appl Catal A: General* **1992**, 93, 91.
- (36) Forni, L., Fornasari, G., Tosi, C., Trifiro, F., Vaccari, A., Dumeignil, F., Grimblot, J. *Appl Catal A: General* **2003**, 248, 47-57.
- (37) Mao, D., Lu, G., Chen, Q., Xie, Z., Zhang, Y. *Catalysis Letters* **2001**, 77, 119.
- (38) Mao, D., Chen, Q., Lu, G., Xie, Z. *Appl Catal A: General* **2003**, 244, 273-282.
- (39) Mao, D., Chen, Q., Lu, G., Chen, Q. *Appl Catal A: General* **2004**, 263, 83-89.
- (40) Ushikubo, T., Wada, K. *Journal of Catal.* **1994**, 148, 138-148.
- (41) Thangaraj, A., Sivasanker, S., Ratnasamy, P. *J Catal.* **1992**, 137, 252.
- (42) Landis, P., Venuto, P. B. *J Catal.* **1966**, 6, 245-252.
- (43) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Hölderich, W. F. *Appl. Catal. A.* **1999**, 185, 99.

- (44) Butler, J. D., Poels, T. C. *J Chem Soc Perkin Trans.* **1973**, 2, 1262-1266.
- (45) Albers, P., Seibold, K., Haas, T., Prescher, G., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **1998**, 176, 561.
- (46) Sato, H., Ishii, N., Hirose, K., Nakamura, Y. *Stud Surf Sci Catal.* **1986**, 28, 755-762.
- (47) Sato, H., Hirose, K., Ishii, N., Umada, Y. *Chem. Lett.* **1993**, 1765-1766.
- (48) Yashima, T., Miura, K., Komatsu, T. *Zeolites Rel. Micropor. Mater.* **1994**, 84, 1897.
- (49) Hölderich, W. F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 46, 193-209.
- (50) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **1999**, 186, 12.
- (51) Forni, L., Tosi, C., Fornasari, G., Trifiro, F., Vaccari, A., Nagy, J. B. *Journal of Mol. Catal. A: Chemical.* **2004**, 221, 97-103.
- (52) Sato, H., Hirose, K., Kitamura, S. *Nippon Kagaku Kaishi.* **1989**, 548-554.
- (53) Hölderich, W. F., Röseler, J., Heitmann, G., Liebens, A. T. *Catal Today.* **1997**, 37, 353-366.
- (54) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Niederer, J. P. M., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **2000**, 194, 122.
- (55) Takahashi, T., Nasution, M. N. A., Kai, T. *Applied Catal. A. General* **2001**, 210, 339.
- (56) Kath, H., Gläser, R., Weitkamp, J. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, 24, 2.
- (57) Yashima, T., Oka, N., Komatsu, T. *Catal. Today.* **1997**, 38, 249.
- (58) Kath, H., Gläser, R., Weitkamp, J. *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 400.
- (59) Hölderich, W. F., Schwarzmann, M. *EP Patent 267438* **1988**.
- (60) Singh, P. S., Bandyopadhyay, R., Hedge, S.G., Rao, B.S. *Appl Catal A: General* **1996**, 136, 249.
- (61) Yashima, T., Oka, N., Komatsu, T. *Catal. Today.* **2002**, 73, 23-28.
- (62) Komatsu, T., Maeda, T., Yashima, T. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 35, 173.
- (63) Chaudhari, K., Bal, R., Chandwadkar, A. J., Sivasanker, S. *Journal of Mol. Catal. A: Chemical.* **2002**, 177, 247-253.
- (64) Maheswari, R., Shanti, K., Sivakumar, T., Narayanan, S. *Appl. Catal A: General.* **2003**, 291-301.
- (65) Shouro, D., Ohya, Y., Mishima, S., Nakajima, T. *Appl. Catal. A: General.* **2001**, 214, 59-67.
- (66) Sato, S., Urabe, K., Izumi, Y. *J. Catal.* **1985**, 102, 99-108.
- (67) Sato, S., Hasebe, S., Sakurai, H., Urabe, K., Izumi, Y. *Appl. Catal.* **1987**, 29, 107-115.
- (68) Sato, H. *Catal. Rev-Sci. En.* **1997**, 39, 395-424.
- (69) Hölderich, W. F., Heitmann, G. *Catal Today.* **1997**, 38, 223-233.
- (70) Forni, L., Fornasari, G., Lucarelli, C., Katovic, A., Trifiro, F., Perri, C, Nagy, J.B. *Stud Surf Sci Catal.* **2004**, 154, 2823-2830.
- (71) Ngamcharussrivichai, C., Wu, P., Tatsumi, T. *J Catal.* **2005**, 235, 139-149.
- (72) Ichihashi, H. *Science and Technology in Catalysis* **2002**, 73.
- (73) Fernández, A. B., Marinas, A., Blasco, T., Fornés, V., Corma, A. *J Catal.* **2006**, 243, 270-277.
- (74) Herrero, E. R., Anunziata, O. A., Pierella, L. B., Orío, O. A. *Lat Am Appl Res.* **1994**, 24, 195-202.
- (75) Takahashi, T., Kai, T., Nasution, M. N. A. *Stud Surf Sci Catal.* **1995**, 97, 431-436.
- (76) Yashima, T., Miura, K., Komatsu, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 1897.
- (77) Barthomeuf, D., Dourane, E. G., Hölderich, W. F. *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves; NATO ASI Series, Series B; Physics; Plenum: London.* **1989**, 221.
- (78) Kitamura, M., Ichihashi, H. *Studies Surf. Sci. Catal.* **1994**, 90, 67.
- (79) Ichihashi, H., Sato, H. *Appl. Catal. A: General.* **2001**, 221, 359-366.
- (80) Young-min Chung, J.-K. R. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2000**, 159, 389-396.
- (81) Young-min Chung, J.-K. R. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2001**, 175, 249-257.
- (82) Beck, J. S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- (83) Conesa, T. D., Hidalgo, J.M., Luque, R., Campelo, J.M., Romero, A.A. *Appl Catal A: General* **2006**, 299, 224-234.
- (84) Chang, J. C., Ko, A. N. *Catal. Today.* **2004**, 97, 241-247.
- (85) Palkovits, R., Yang, C.M., Olejnik, S. Schüth, F. *J Catal.* **2006**, 243, 93-98.
- (86) Ngamcharussrivichai, C., Wu, P., Tatsumi, T. *Journal of Catal.* **2004**, 227, 448-458.
- (87) Mao, D., Lu, G., Chen, Q. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* **2005**, 240, 164-171.

-
- (88) Ko, Y., Hun Kim, M., Jin Kim, S., Seo, G., Kim, M.Y., Sun Uh, Y. *Chem Comm.* **2000**, 829-830.
- (89) Hun Kim, M., Ko, Y., Jin Kim, S., Sun Uh, Y. *Appl Catal A: General* **2001**, 210, 345-353.
- (90) Jin Kim, S., Jung, K.D., Joo, O.S., Ji Kim, E., Bum Kang, T. *Appl Catal A: General* **2004**, 266, 173-180.
- (91) Donaruma, L. G., Heldt, W. Z. *Org. React.* **1960**, 1, 11.
- (92) Jones, B. *Chem. Rev.* **1944**, 35, 335.
- (93) McCarty, C. G. *In The Chemistry of the Carbon Nitrogen Double Bond; Patai, S., Ed.; 5. 5. 5. 6. Interscience: New York.* **1970**, 408.
- (94) Gawley, R. E. *Org. React.* **1988**, 35, 1.
- (95) Jochims, J. C., Hehl, S., Herzberger, S. *Synthesis.* **1990**, 1128.
- (96) Hesse, M. *Ring Enlargement in Organic Chemistry, VCH: Weinheim.* **1991**.
- (97) Nguyen, M. T., Vanquickenborne, L. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 2, 1969.
- (98) Nguyen, M. T., Raspoet, G., Vanquickenborne, L. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1995**, 2, 791.
- (99) Nguyen, M. T., Raspoet, G., Vanquickenborne, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2552.
- (100) Shiinohara, Y., Mae, S., Shouro, D., Nakajima, T. *J. Mol. Struct.* **2000**, 497, 1.
- (101) Ishida, M., Suzuki, T., Ichihashi, H., Siga, A. *Catal. Today.* **2003**, 87, 187-194.
- (102) Bucko, T., Hafner, J., Benco, L. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, 108, 11388-11397.
- (103) Sirijaraensre, J., Truong, T. N., Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 12099.
- (104) Sirijaraensre, J., Limtrakul, J. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 2424-2432.
- (105) Fernández, A. B., Boronat, M., Blasco, T., Corma, A. *Angewandte Chemie.* **2005**, 44, 2370-2373.
- (106) Reddy Marthala, V. R., Jiang, Y., Huang, J., Wang, W., Gläser, R., Hunger, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14812.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos.

Teniendo en cuenta los estudios publicados sobre la reacción de transposición de Beckmann de oximas utilizando catalizadores sólidos micro y mesoporosos descritos en la introducción de esta memoria, los objetivos fundamentales del trabajo realizado en esta tesis doctoral son los siguientes:

1. Profundizar en el mecanismo de reacción de transposición de Beckmann sobre catalizadores sólidos micro y mesoporosos con centros activos de distinta naturaleza, identificando la formación de posibles productos intermedios.
2. Determinar la naturaleza de los centros activos en la reacción de transposición de Beckmann, grupos hidroxilo puentes (ácidos Brønsted) o silanoles, presentes en las zeolitas y el material mesoporoso MCM-41. Además, se pretende establecer si están situados en el interior de los poros de la zeolita y/o en la parte externa del cristal.

Para lograr estos objetivos, se estudiará la reactividad de una oxima lineal, la acetofenona oxima y de dos oximas cíclicas de distinto tamaño molecular (ciclohexanona y ciclododecanona oximas) utilizando como catalizadores zeolitas con canales de diferentes dimensiones (tipo MFI y BEA) y el mesoporoso MCM-41, que contienen centros ácidos Brønsted o grupos silanoles. Los resultados experimentales obtenidos utilizando técnicas espectroscópicas *'in situ'*, IR-FT y RMN de sólidos se compararán con los modelos teóricos resultantes de la interacción de la oxima con un grupo hidroxilo puente y un silanol.

Capítulo 3

Procedimiento experimental

3. Procedimiento experimental.

3.1. Reactivos.

A continuación se enumeran los reactivos utilizados en esta tesis, indicando la pureza y el proveedor de los mismos.

- Acetofenona (99%, Aldrich).
- Acetofenona- α ^{13}C (99%, Isotec).
- Ciclohexanona (99%, Panreac).
- Ciclododecanona (99%, Aldrich).
- Hidrocloruro de hidroxilamina (99%, Aldrich).
- Hidrocloruro de hidroxilamina ^{15}N (99%, Isotec).
- Acetato de sodio anhidro (99%, Panreac).
- Éter dietílico (análisis, Scharlau).
- Metanol (análisis, Scharlau).
- Acetanilida (99%, Aldrich).
- N-metilbenzamida (99%, Avocado).
- Lauro lactama (99%, síntesis).
- Ácido acético (análisis, Scharlau).
- Anilina (Aldrich).
- Ácido fluorhídrico (Scharlaud).
- Ácido benzoico (Probus).
- Carbonato de sodio (Aldrich).
- Diclorometano (Scharlaud).
- Cloroformo d_6 (99%, Isotec).
- Amoníaco (Scharlaud).
- Nitrato amónico (Aldrich).
- Etanol (análisis, Scharlau).

En la tabla 3.1. se muestran las propiedades físicas más relevantes de los reactivos y productos que presentan mayor interés en el desarrollo de esta tesis.

Tabla 3.1. Propiedades físicas de reactivos y productos utilizados en esta tesis.

Reactivos/ Productos	Fórmula estructural	Peso molecular	Densidad (g.mL ⁻¹)	Estado físico	P.eb (°C)	P.f.(°C)
Acetofenona	C ₈ H ₈ O	120.15	1.030	Líquido	202	20
Acetof. oxima	C ₈ H ₉ NO	135.16	1.01	Sólido blanco	245	60
Acetanilida	C ₈ H ₉ NO	135.16	1.22	Sólido blanco	304	115
N-metilbenzamida	C ₈ H ₉ NO	135.16	1.041	Sólido blanco	291	82
Ciclohexanona	C ₆ H ₁₀ O	98.14	0.95	Líquido	155.5	-31
Ciclohexan. oxima	C ₆ H ₁₁ NO	113.15	-	Sólido	204	90
ε-caprolactama	C ₆ H ₁₁ NO	113.15	1.02	Sólido blanco	270	70
Ciclododecanona	C ₁₂ H ₂₂ O	182.14	0.97	Sólido blanco	195	60
Ciclododec. oxima	C ₁₂ H ₂₃ NO	197.15	-	Sólido blanco	-	150
Lauro lactama	C ₁₂ H ₂₃ NO	197.15	0.884	Sólido blanco	300	150
Cloruro de hidroxilamina	H ₄ NOCI	70.49	1.67	Sólido blanco	-	157
Acetato de sodio	C ₂ H ₃ NaO ₂	82.03	1.52	Polvo incoloro	400	324
Éter dietílico	C ₄ H ₁₀ O	73.72	2.6	Líquido	35	-123

3.1.1. Método general síntesis oximas.

Para el seguimiento de la reacción de transposición de Beckmann por RMN ha sido necesario utilizar las diferentes oximas (acetofenona, ciclohexanona y ciclododecanona oxima) marcadas isotópicamente debido a que los núcleos estudiados, ¹³C y ¹⁵N, presentan una baja abundancia natural. En cambio, el estudio de la reacción mediante espectroscopia infrarroja no requiere la utilización de moléculas marcadas. Las oximas se sintetizaron por reacción de las cetonas correspondientes con hidrocloreto de hidroxilamina en una mezcla de agua y acetato sódico. Para la síntesis de la acetofenona oxima se partió de acetofenona e hidrocloreto de hidroxilamina marcados en ¹³C y ¹⁵N, respectivamente, mientras que para la síntesis de las oximas cíclicas, ciclohexanona y ciclododecanona oximas, únicamente se utilizó el reactivo hidrocloreto de hidroxilamina marcado isotópicamente en el ¹⁵N, debido al

elevado coste de las cetonas de partida marcadas en el ^{13}C . A continuación se describe el método general de síntesis:

En un matraz de fondo redondo de 50 mL se mezclan: 1 g de $^{15}\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 2 g de acetato sódico anhidro, 5 ml de agua destilada y 0.5 ml de cetona. La mezcla se agita y se mantiene a “reflujo” a una temperatura de 368 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 filtra a vacío durante aproximadamente 1 hora, 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. Se terminan de secar con la ayuda de papel de filtro.¹ En la Figura 3.1 se muestran los esquemas de síntesis de las oximas.

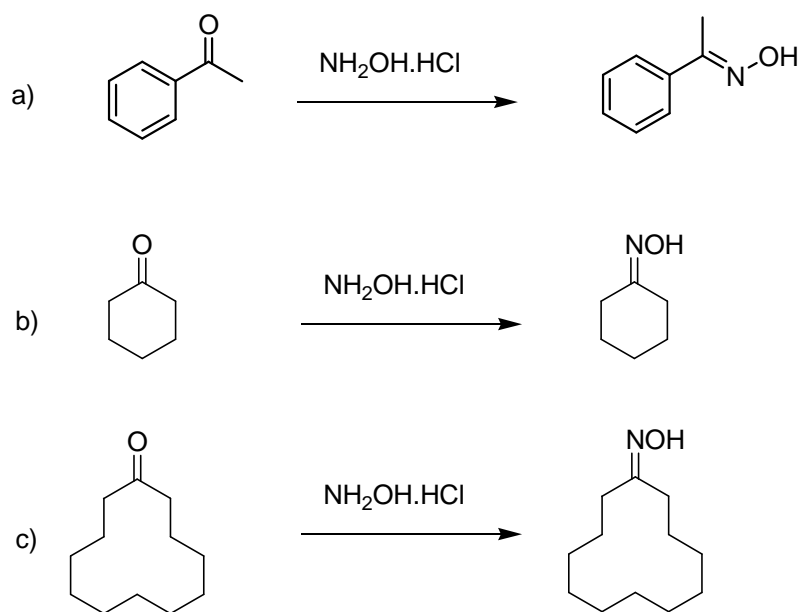


Figura 3.1. Esquema de síntesis de la (a) acetofenona oxima, (b) ciclohexanona oxima y (c) ciclododecanona oxima.

La identificación y pureza de los productos se confirmó por cromatografía de gases (equipo HP580 compuesto por una columna capilar de 25 mm cuya fase estacionaria está compuesta por un 5% de fenilmetilsilicato entrecruzada), por cromatografía de gases-masas usando un espectrómetro Hewlett-Pakard 5988A conteniendo el mismo tipo de columna usada

en los experimentos de cromatografía de gases, y por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H y ^{13}C de líquidos. Los espectros de infrarrojo (IR-FT) se registraron utilizando un espectrómetro Nicolet FTIR 710.

A continuación se indican las bandas de IR-FT más características y los desplazamientos químicos de ^1H y ^{13}C de cada una de las oximas. Tanto las bandas de IR como las señales de RMN se explican con detalle en los capítulos 4, 5 y 6 de esta tesis.

Acetofenona oxima

IR-FT (KBr, cm^{-1}): 1635 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1500 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1450 ($\delta_{\text{asim}}(\text{CH}_3)$), 1375 ($\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$).

RMN- ^1H δ_{H} (ppm, 300 MHz, CDCl_3): 2.3 (3H, CH_3), 7.25 (H, s), 7.37 (2H, d, $J = 8$ Hz), 7.61 (2H, d, $J = 12$ Hz), 8.9 (OH, s).

RMN- ^{13}C δ_{C} (ppm, 300 MHz, CDCl_3): 17.6 (CH_3), 128.9 (CH), 129.2 (CH), 131.1 (CH), 134 (C), 155.3 (C=N).

Ciclohexanona oxima

IR-FT (KBr, cm^{-1}): 1665 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1447 ($\delta(\text{CH}_2)$), 1433 ($\delta(\text{CH}_2)$).

RMN- ^1H δ_{H} (ppm, 300 MHz, CDCl_3): 1.29 (4H, m), 1.3 (4H, m), 1.51 (2H, m), 8.7 (OH, s).

RMN- ^{13}C δ_{C} (ppm, 300 MHz, CDCl_3): 24.8 (CH_2), 25.9 (CH_2), 26.2 (CH_2), 27.3 (CH_2), 32.6 (CH_2), 160.5 (C=N).

Ciclododecanona oxima

IR-FT (KBr, cm^{-1}): 1672 ($\nu(\text{C}=\text{N})$), 1467 ($\delta(\text{CH}_2)$), 1445 ($\delta(\text{CH}_2)$).

RMN- ^1H δ_{H} (ppm, 300 MHz, CDCl_3): 2.35 (4H, t), 2.20 (4H, t), 1.55 (4H, q), 1.26 (10 H, m), 8.7 (OH, s).

RMN- ^{13}C δ_{C} (ppm, 300 MHz, CDCl_3): 23.1 (CH_2), 23.6 (CH_2), 23.9 (CH_2), 24.4 (CH_2), 25.2 (CH_2), 25.41 (CH_2), 25.84 (CH_2), 26.51 (CH_2), 30.70 (CH_2), 30.84 (CH_2), 161 (C=N).

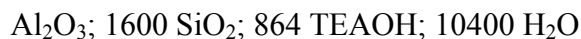
3.2. Catalizadores.

A continuación se describe la procedencia o el procedimiento experimental utilizado para la síntesis de los catalizadores utilizados en esta tesis. Todas las síntesis se realizaron en ausencia de cationes alcalinos.

- La zeolita *Al-Beta-OH* de relación Si/Al=14 fue una muestra comercial producida por Zeolist (CP811).
- La zeolita *Al-Beta* se preparó por síntesis hidrotermal a 413 K siguiendo el procedimiento experimental descrito en la bibliografía.^{1,2} La composición del gel de partida fue:



- La zeolita *Si-Beta-OH* se preparó por síntesis hidrotermal a 413 K siguiendo el procedimiento experimental descrito en la bibliografía.² La composición del gel de partida fue:



- La zeolita *Si-Beta* se sintetizó hidrotermalmente a 413 K siguiendo el procedimiento experimental descrito previamente.² La composición del gel de partida fue:



- La zeolita *Al-ZSM-5* utilizada fue una muestra comercial producida por P.Q. Industries (CBV3020). Antes de su utilización, la muestra se calcinó a 673 K y vacío durante 12 horas.
- La zeolita *Silicalita* se preparó por síntesis hidrotermal a 378 K siguiendo el procedimiento experimental descrito en la bibliografía,³ usando hidróxido de tetrapropilamonio (10 wt %, TPA⁺) como agente director de estructura. Los reactivos utilizados fueron etanol y tetraetilortosilicato (Merck). La cristalización se llevó a cabo en un autoclave de acero inoxidable recubiertos de PTFE.

Seguidamente el sólido se separó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 373 K durante 16 horas. Posteriormente una porción se calcinó a 823 K durante 12 horas.³

- La zeolita *Silicalita- "nests"* se obtuvo tratando la Silicalita con NH_3 y NH_4NO_3 en un autoclave de acero inoxidable, calentando a 373 K en estático durante 8 horas.⁴ Seguidamente el sólido se separó por filtración, se lavó con agua destilada y se secó a 373 K durante 16 horas, utilizando un método similar al descrito en la referencia 3.

Los materiales mesoporosos tipo MCM-41 se sintetizaron siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.⁵

- El material mesoporoso *Al-MCM-41* se sintetizó a partir de un gel de composición:
 SiO_2 : 0.15 C_{16} TMABr: 0.26 TMAOH: XAl_2O_3 : 23.9 H_2O .
Posteriormente la muestra se calcinó a 813 K bajo atmósfera de N_2 durante 4 horas y a vacío durante 6 horas.
- El material mesoporoso *Si-MCM-41* se sintetizó a partir de un gel de composición
 SiO_2 : 0.15 C_{16} TMABr: 0.26 TMAOH: 23.9 H_2O .
Posteriormente la muestra se calcinó a 813 K bajo atmósfera de N_2 durante 4 horas y a vacío durante 6 horas.

3.3. Técnicas de caracterización.

3.3.1. Análisis Químico.

El contenido en Al de las muestras se determinó mediante espectroscopia de absorción atómica en un equipo VARIAN SPECTRAA-10 plus. El contenido en C, N y H se determinó en un analizador orgánico Carlo Erba 1106.

3.3.2. Cromatografía de gases.

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

Los cromatogramas de esta tesis se realizaron en un cromatógrafo de gases HP580 equipado con una columna capilar de 25 mm cuya fase estacionaria está compuesta por un 5% de fenilmetilsilicato entrecruzada. El gas portador utilizado es Helio (60 ml/min), la temperatura de inyección y de detección fueron 280 y 300 °C respectivamente. El volumen de muestra inyectado fue de 0.3 µL y el programa de temperaturas utilizado fue desde 60 °C a 280 °C aumentando la temperatura de forma progresiva en 15 °C/min. Los análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masa (CG-EM) se realizaron en un espectrómetro Agilent 5973N equipado con la misma columna y bajo las mismas condiciones que la CG.

3.3.3. Análisis Térmico.

El análisis térmico permite determinar tanto los cambios de masa (análisis termogravimétrico –ATG-) como su naturaleza endotérmica o exotérmica (análisis térmico diferencial –ATD-) sufridos por la muestra durante el calentamiento a temperatura programada. Los análisis se efectuaron variando la temperatura entre 293 K y 1073 K en un equipo Metler Toledo TGA/SDTA851e utilizando entre 5 y 10 mg de muestra, una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de aire de 20 ml/min.

3.3.4. Adsorción de nitrógeno y de argón.

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) se utilizan para medir el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos. El estudio de adsorción-desorción de N_2 se realiza sobre muestras calcinadas. Antes de adsorber el nitrógeno, la muestra, previamente pastillada y tamizada para obtener un tamaño de partícula comprendido entre 0.59 y 0.84 mm, se trata a 673 K y vacío durante toda la noche. A continuación se deja enfriar hasta temperatura ambiente para

determinar con precisión el peso de muestra sobre el que se realizará la adsorción. El volumen de poro se calcula mediante el método *t-plot*. Las medidas se llevaron a cabo con un equipo ASAP 2000 Micromeritics.

Por otro lado, a partir de la isoterma de adsorción de *Ar* realizada a la temperatura del argón líquido (85 K) es posible obtener el volumen, la distribución y el tamaño de poro en el rango del microporo empleando el formalismo de Horvath-Kawazoe.⁶ Las isotermas de *Ar* se obtuvieron en un equipo Micromeritics ASAP 2000, empleando 150 mg de muestra calcinada y deshidratada a 673 K y alto vacío.

3.3.5. Difracción de rayos X en polvo.

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

Las medidas se llevaron a cabo en un difractómetro Philips PW 1710 equipado con una rendija de divergencia automática y un monocromador de grafito, empleando la radiación $K\alpha$ del *Cu* y con una energía de excitación de 1.6 kW.

3.3.6. Microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica permite determinar la morfología y distribución de tamaño de los cristales de las zeolitas, permitiendo detectar la presencia de impurezas o material amorfo.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) está constituido por un haz de electrones focalizado a través de un sistema de lentes magnéticas que, al interaccionar con la muestra, da lugar a una serie de fenómenos como son la producción de electrones Auger, electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, etc. La señal de los electrones secundarios y retrodispersados permite visualizar una imagen directa de la zona enfocada. Este tipo de microscopio también puede estar equipado con un sistema de microanálisis por energía dispersiva (EDAX) que permite realizar el análisis químico en distintos cristales.

El microscopio electrónico de barrido (SEM) tiene una resolución de unos 5-15 nm. Las muestras se dispersan sobre una cinta adhesiva de doble cara, adheriéndose por una de

ellas al portamuestras. Posteriormente se metaliza la superficie con una fina capa de oro para el examen morfológico, y con carbono para el microanálisis.

Las fotografías SEM se efectuaron en un microscopio JEOL 6300 provisto de un sistema de microanálisis por energía dispersiva OXFORD INSTRUMENTS LINK-ISIS.

3.3.7. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (IR-FT).

Los espectros IR de esta tesis se realizaron en un espectrómetro Nicolet FTIR 710. En el caso de materiales zeolíticos, la región de medida del espectro de infrarrojo ($4000\text{-}250\text{cm}^{-1}$) se puede dividir en tres zonas, cada una de las cuales aporta un tipo de información distinto:

Zona comprendida entre 250 y 1300 cm^{-1} . En esta zona aparecen las bandas asociadas a las vibraciones de red por lo que aporta información estructural, así como de posibles cambios en la composición de las zeolitas.

Zona comprendida entre 1300 y 2500 cm^{-1} . Aparecen las bandas correspondientes a vibraciones de deformación y de tensión de enlace de moléculas orgánicas adsorbidas en las zeolitas, aunque se amplía hasta 3400 cm^{-1} si consideramos la vibración de los enlaces N-H.

Zona comprendida entre 2500 y 4000 cm^{-1} . En esta región del espectro infrarrojo aparecen las bandas de tensión del enlace O-H de los grupos hidroxilos de las zeolitas. En general, el espectro IR característico de una zeolita deshidratada puede constar de:

- Una banda a 3740 cm^{-1} asignada a grupos OH pertenecientes a grupos silanoles no perturbados por enlaces de hidrógeno o por interacciones en la red.^{7,8} Pueden ser SiOH terminales, bien en el borde del cristal o bien situados en el interior de las cavidades grandes. Estos centros presentan carácter ácido muy débil.
- Una o varias bandas entre $3600\text{ y }3660\text{ cm}^{-1}$ 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 $3200\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ correspondiente a grupos silanoles,^{7,8} es decir, defectos SiOH interaccionando con la red o con otros silanoles por enlaces de hidrógeno. Tienen carácter ácido muy débil.⁹

- 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.^{10,11} Por ejemplo, los grupos Al-OH pertenecientes a átomos de aluminio no incorporados a la red vibran entre 3680 y 3700 cm⁻¹.

Para el estudio tanto de las zeolitas como de la reacción de transposición de Beckmann se prepararon pastillas auto consistentes de aproximadamente 10 mg/cm². Para el estudio de la reacción, las pastillas se prepararon con las muestras que contenían la oxima adsorbida en cada uno de los catalizadores. El procedimiento detallado se describe en el apartado 3.5 de este capítulo.

3.3.8. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos.

La RMN es una de las técnicas fundamentales utilizadas en esta tesis para llevar a cabo el seguimiento de la reacción de transposición de Beckmann, por lo que, a continuación se explicará el fundamento físico de manera breve y sencilla, así como las secuencias de pulsos que se han aplicado en esta tesis.

3.3.8.1. Generación de la señal y registro del espectro.

El fundamento físico de la RMN se encuentra en las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos. Así, los núcleos atómicos con $I \neq 0$ poseen un momento angular nuclear de spin y por tanto un momento magnético asociado que viene determinado por la siguiente ecuación (3.1)

$$\mu = \frac{\hbar [I(I+1)]^{1/2}}{2\pi} \quad (3.1)$$

, donde h es la constante de Plank, γ es la razón giromagnética característica de cada núcleo e I el momento angular nuclear de spin. Cuando los núcleos se someten a un campo magnético externo (B_0) se produce el desdoblamiento de estos niveles de energía (interacción Zeeman) en las $2I+1$ posibles orientaciones m_I cuya energía viene determinada por la ecuación 3.2.

Estos estados energéticos están degenerados en ausencia de un campo magnético externo, Figura 3.2.

$$E = -\mu B_0 = -\frac{m_I \gamma \hbar B_0}{2\pi} \quad (3.2)$$

En el caso sencillo de un núcleo con $I=1/2$, como pueden ser el ^1H y el ^{13}C , los estados cuánticos en los que el núcleo puede existir son dos $m_I=1/2$ (paralelo) y $m_I=-1/2$ (antiparalelo). La diferencia de energía entre estos niveles es proporcional a la magnitud del campo magnético aplicado, como se puede observar en la Figura 3.2.

La configuración más estable es la $m_I=1/2$ en la que el momento angular de spin tiende a orientarse en el mismo sentido del campo magnético aplicado. Además, estos dipolos magnéticos μ (se representan como vectores) experimentan, en presencia de un campo magnético externo, lo que se denomina movimiento de precesión, giran en torno a la dirección del campo magnético externo con una frecuencia ν_I , denominada frecuencia de Larmor, que es característica para cada núcleo (ecuación 3.3). Esta frecuencia, para un campo magnético dado, es la necesaria, para producir la transición entre los niveles de spin m_I .

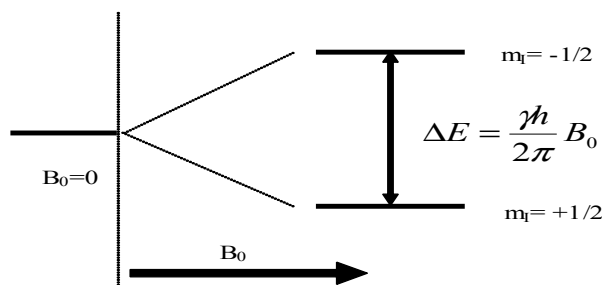


Figura 3.2. Representación de los dos niveles de energía nucleares de un núcleo con $I=1/2$, en ausencia de campo magnético externo B_0 (estados degenerados), y desdoblamiento en función de la magnitud del campo aplicado (aumenta en el sentido de la flecha).

$$\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (3.3)$$

En los equipos actuales, se utiliza radiación en forma pulsos de radiofrecuencia, y se mide la desaparición de la señal en función del tiempo (FID, del inglés free induction decay). El espectro en el espacio de frecuencia se obtiene mediante la transformada de Fourier de la FID. En estos casos el proceso de absorción de energía se explica, según un modelo vectorial, mediante el desplazamiento de la magnetización resultante M_0 un cierto ángulo α con respecto al campo B_0 . El valor de este ángulo va a ser directamente proporcional a la magnitud del campo de radiofrecuencia B_1 y al tiempo durante el cual se esta aplicando el pulso (del orden de microsegundos), según muestra la ecuación 3.5.

$$\alpha = \gamma B_1 t_p \quad (3.5)$$

3.3.8.2. Desplazamiento químico.

Si todos los núcleos, por ejemplo ^1H , de una muestra tuvieran la misma frecuencia de resonancia o de Larmor, la utilidad de la RMN sería muy escasa. Pero, afortunadamente, los núcleos están rodeados de una nube de electrones y de otras especies químicas que van a modificar la frecuencia de resonancia.

En presencia de un campo magnético externo B_0 , la nube electrónica de un núcleo en concreto, genera un campo magnético local inducido de magnitud proporcional a B_0 y de sentido opuesto. De este modo, los núcleos se exponen a un campo magnético efectivo algo menor que B_0 , disminuyendo la frecuencia de resonancia:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma) \quad (3.6)$$

, donde la magnitud σ es la constante de apantallamiento, que viene determinada por la densidad de electrones y su distribución alrededor del núcleo.

Según la formula 3.3 la frecuencia de resonancia de un núcleo depende del campo magnético B_0 aplicado. Para obtener datos comparativos de espectros realizados a distintos campos B_0 , se definió el parámetro de desplazamiento químico, δ , que tiene unidades de ppm y es igual a:

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} * 10^6 = \sigma_{ref} - \sigma \quad (3.7)$$

, donde ν y σ son, respectivamente, la frecuencia de resonancia y la constante de apantallamiento del núcleo en estudio, y ν_{ref} y σ_{ref} los mismos parámetros para un núcleo referencia de la misma naturaleza. El desplazamiento químico δ , expresado en ppm, por tanto, establece la magnitud del apantallamiento que sufre un núcleo por su entorno químico respecto al que sufre otro núcleo de la misma naturaleza en un entorno determinado que se toma como referencia.

Hay tres tipos de movimientos electrónicos que contribuyen al apantallamiento intramolecular. Estos son:

- La circulación de los electrones por un orbital esférico y simétrico alrededor del núcleo, apantallamiento diamagnético, que reduce el campo en el núcleo, por lo que la condición de resonancia se desplaza a valores menores de σ y por lo tanto, las señales se mueven hacia un campo más alto o hacia la derecha.
- La circulación antisimétrica de los electrones, como en el caso de los electrones compartidos, produce momentos magnéticos en los orbitales, que produce un apantallamiento paramagnético al campo del núcleo.
- Circulación de electrones deslocalizados. Los electrones π en el anillo del benceno representan el mejor ejemplo de apantallamiento aparecido por la circulación de los electrones en la molécula.

Los núcleos que vamos a estudiar en esta tesis son el ^{13}C y ^{15}N . Este último presenta la ventaja de poseer un amplio rango de desplazamientos químicos, lo que refleja la importancia del par de electrones solitario en el apantallamiento nuclear del nitrógeno. Cuando el par de electrones participa activamente en la formación del enlace, el apantallamiento del núcleo aumenta de forma significativa. Consecuentemente, pequeños cambios en la estructura molecular son más sensibles a producir diferencias significativas en el espectro de nitrógeno que en otros núcleos comúnmente estudiados como el ^1H , ^{13}C , ^{19}F o ^{31}P .

3.3.8.3. Secuencias de pulsos.

La Figura 3.3 muestra la secuencia de un pulso, la más convencional, que consta de un tiempo, denominado comúnmente d_1 , que es el necesario para que la magnetización se recupere, es decir, se alcance el equilibrio térmico en las poblaciones de los distintos niveles de energía; un pulso de radiofrecuencia de duración τ , el necesario para girar la magnetización 90° o el ángulo que se desee y un tiempo de adquisición t_{aq} durante el que se registra la FID. En el caso del ^{13}C y ^{15}N , sus espectros se adquieren desacoplando el ^1H durante el pulso y la adquisición, para eliminar interacciones dipolares heteronucleares.

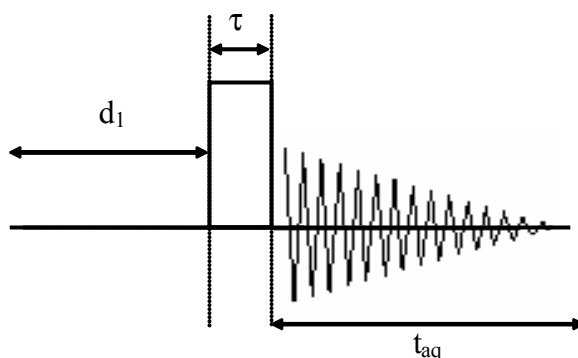


Figura 3.3. Esquema de una secuencia de pulso simple.

-Secuencia de pulso de polarización cruzada:

El experimento de polarización cruzada PC se ha aplicado comúnmente a sólidos para aumentar la sensibilidad de la espectroscopia RMN de ^{13}C , con una γ baja y poca abundancia natural, aprovechando el acoplamiento dipolar con un núcleo abundante y con una γ alta como el ^1H . El esquema de la secuencia se muestra en la Figura 3.4.

Para que la transferencia de polarización sea efectiva se ha de cumplir la condición de Hartmann-Hahn,¹² que establece, si el ^1H y el ^{13}C son los núcleos implicados:

$$\gamma_H B_H = \gamma_C B_C$$

Esta igualdad significa que la relación entre las amplitudes de la radiofrecuencia empleada para el ^{13}C y el ^1H debe ser igual a la relación entre las constantes giromagnéticas de ^1H y ^{13}C . La transferencia de polarización producirá un aumento de la intensidad de las señales de ^{13}C para las que la polarización haya sido efectiva, de $\gamma_{\text{H}}/\gamma_{\text{C}} \approx 4$. En este experimento el tiempo de recuperación de la magnetización está determinado por el T_1 (tiempo de relajación longitudinal) del protón, normalmente más corto que el del ^{13}C , lo que permitirá aumentar el número de acumulaciones en un mismo tiempo de registro, incrementando la relación señal/ruido.

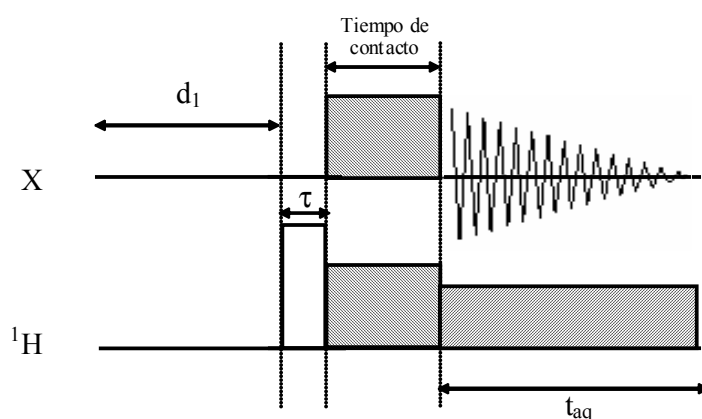


Figura 3.4. Esquema de la secuencia de pulso de polarización cruzada.

La polarización cruzada se produce a través de la interacción dipolar heteronuclear, por lo que no se da en sistemas donde esta interacción se promedia a cero por la alta movilidad de los núcleos, como es el caso de los líquidos, y sin embargo es muy eficiente en sólidos. Como las interacciones dipolares tienen una fuerte dependencia con la distancia entre los núcleos r_{is} , la eficiencia en la transferencia de polarización nos puede aportar información sobre la proximidad entre los núcleos implicados. En esta tesis hemos utilizado con frecuencia la polarización cruzada del ^1H a ^{13}C y ^1H a ^{15}N debido a la baja abundancia natural de estos dos núcleos. El esquema de la secuencia de pulsos de polarización cruzada se muestra en la Figura 3.4, y se puede describir en los siguientes pasos:

- Inicialmente, la magnetización del protón es paralela a la dirección de B_0 (eje z).
- Se aplica un pulso de 90° a lo largo del eje y , que envía la magnetización del ^1H al eje x .

c. 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-Hahn¹²⁾ 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 o ^{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}C - ^1H o ^{15}N - ^1H (desacoplamiento).

d. 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.

3.3.8.4. Parámetros de adquisición de 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 3.2. Se utilizó una sonda Bruker BL-7 mm para registrar los espectros de ^{29}Si , ^{13}C y ^{15}N , así como los experimentos de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C y ^1H a ^{15}N y una Bruker BL-4 mm para el ^{27}Al . En todos los casos se utilizan rotores de zircona.

Tabla 3.2. Parámetros de RMN de los núcleos tratados en esta memoria.

núcleo	I	ν resonancia (MHz)	Abundancia natural %	Sensibilidad relativa ^a	Sensibilidad absoluta ^b
^1H	1/2	400.0	100	1	1
^{13}C	1/2	100.6	1.108	$1.59 \cdot 10^{-2}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$
^{15}N	1/2	40.5	0.37	$1.04 \cdot 10^{-3}$	$3.85 \cdot 10^{-6}$
^{29}Si	1/2	79.5	3.13	$7.84 \cdot 10^{-3}$	$3.69 \cdot 10^{-4}$
^{27}Al	5/2	103.8	100	0.21	0.21

^a a campo constante y para un mismo numero de núcleos.

^b producto de la sensibilidad relativa y la abundancia natural.

-Condiciones de adquisición de espectros de pulso simple:

Núcleo	I	Frecuencia a B ₀ =9.4T (MHz)	Duración de pulso (μs)	Angulo de pulso (rad)	Tiempo entre pulsos (s)*	Referencia de δ	Velocidad de giro (KHz)
²⁹ Si	1/2	79.5	3.3	π/3	40 ^a , 240 ^b	TMS	5
¹³ C	1/2	100.6	5.5	π/2	15	Adamantano	5
¹⁵ N	1/2	40.5	11.5	π/2	15	(NH ₄) ₂ SO ₄	5
¹ H	1/2	400.0	3.13	π/2	5	D ₂ O	30

* corresponden a 5* T_1 cuando se utilizan pulsos de $\pi/2$.

^a muestras calcinada, ^b muestras originales

El tiempo entre pulsos se estimó tras la medida del tiempo de relajación longitudinal (T_1), situándose en un valor igual a 5 veces el T_1 en los experimentos con ángulo de pulso de $\pi/2$. En los espectros realizados con valores de pulso menores a $\pi/2$ el tiempo entre pulsos se coloca inferior a 5 veces el T_1 .

-Condiciones de adquisición de espectros de polarización cruzada.

Experimento de polarización cruzada	Pulso ¹ H π/2 (μs)	Tiempo de contacto (ms) ^a	Potencia desacoplamiento (KHz)	Sustancia patrón	Velocidad de giro (KHz)
¹ H a ¹⁵ N	4	5	60	(NH ₄) ₂ SO ₄ ^b	5
¹ H a ¹³ C	4	5	60	Adamantano	5

a. Se estimaron sobre las propias muestras.

b. Referido a CH₃NO₂, 0 ppm

Las condiciones de Hartman-Hahn ¹² 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).

En la Figura 3.5 se muestra cómo varía la intensidad de la señal del C=N de la oxima adsorbida en la zeolita Al-Beta-OH al aumentar el valor de d_1 a un tiempo de contacto de 5 ms. No se aprecia una variación significativa de la intensidad de la señal cuando variamos el d_1 por lo que un d_1 de 3s es suficiente para obtener una intensidad de señal de ^{13}C significativa.

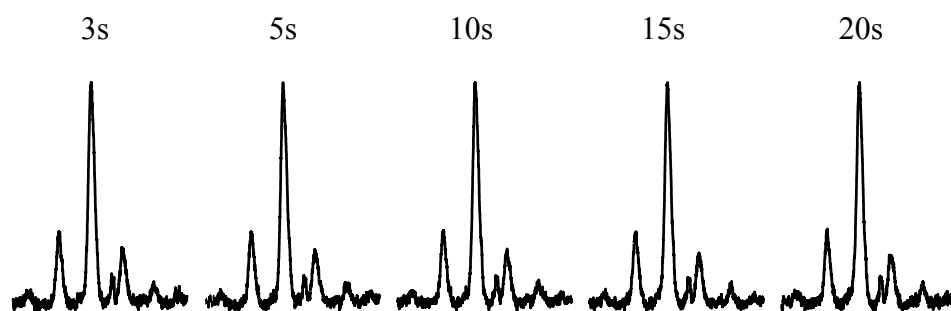


Figura 3.5. Estudio de d_1 de la muestra acetofenona oxima adsorbida en la zeolita Al-Beta-OH.

En la tabla 3.3 se muestran los desplazamientos químicos de las sustancias utilizadas como referencia en esta tesis.

Tabla 3.3. Desplazamientos químicos de las referencias

Sustancia-referencia	$\delta(\text{ppm})$
TMS	0
Adamantano	38.3 ^a
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-355.6 ^b
Caolin	90.9 ^c
D ₂ O	3.14

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 de catalizadores.

3.4.1. Difracción de Rayos X.

La Figura 3.6 muestra los difractogramas de Rayos X de las zeolitas beta, MFI y material mesoporoso MCM-41 calcinados utilizados en esta tesis.

Los difractogramas de las zeolitas Si-Beta y Al-Beta sintetizadas en medio fluoruro,¹³ y Si-Beta-OH y Al-Beta-OH, sintetizadas en medio OH² coinciden con el patrón de difracción característico de la zeolita beta de alta cristalinidad. 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.¹⁴ Esta gran resolución no se aprecia en las muestras sintetizadas en medio básico, Si-Beta-OH y Al-Beta-OH, que normalmente, contienen una elevada concentración de defectos estructurales.¹⁵ Los difractogramas de la silicalita tratada con una disolución básica de NH₃ y NH₄NO₃, denominada en esta tesis Silicalita-"nests" y la zeolita Al-ZSM-5 son característicos de la zeolita tipo MFI de fase ortorrómbica.¹⁶ 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 3.6 únicamente presentamos uno de ellos ya que son prácticamente idénticos. La tabla 3.4 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.

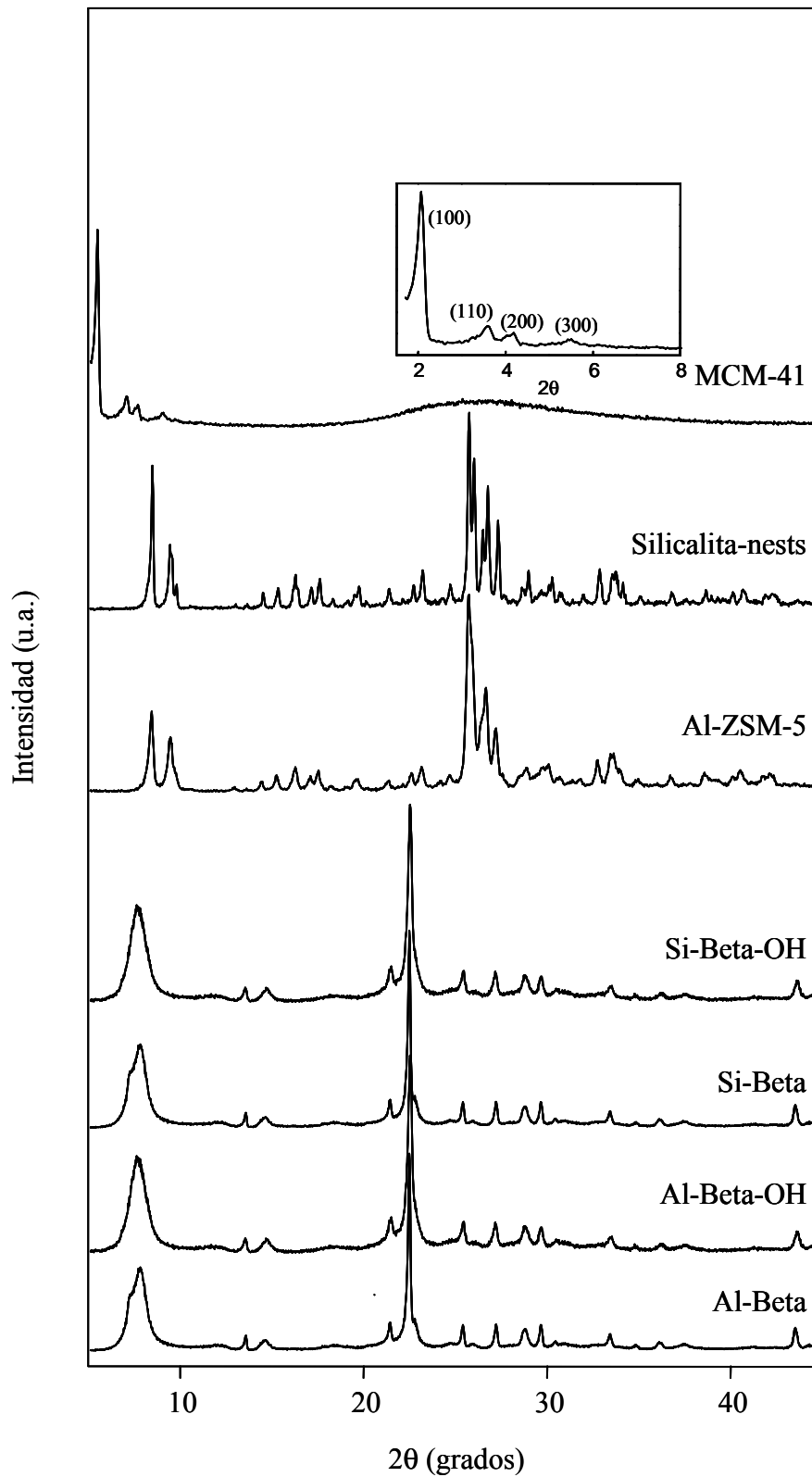


Figura 3.6. Difractogramas de Rayos X de los sólidos utilizados como catalizadores en esta tesis.

Tabla 3.4. Características de los catalizadores utilizados en esta tesis.^{2,17}

Catalizador	Si/Al	Presencia de Silanoles	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cc/g)	Tamaño de cristal ^a (μm)	Cristalinid ^b (%)	Acidez (μmol py) ^c					
							Brönsted			Lewis		
							523 K	623 K	673 K	523 K	623 K	673 K
Al-Beta	14	Bajo	510	0.22	0.5	93	24	10	5	14	11	8
Al-Beta-OH	14	Alto	531	0.26	0.1-0.2	63	34	23	10	29	30	23
Si-Beta	>10000	Muy bajo	460	0.22	1	100	d	d	d	d	d	d
Si-Beta-OH	> 4000	Alto	530	0.19	0.2	64	d	d	d	d	d	d
Al-ZSM-5	14	Alto	380	0.11	0.1	-	39	26	6	5	5	4
Silicalita-n	∞	Alto	304	0.13	1	91	d	d	d	d	d	d
Al-MCM41	13	Muy alto	874	0.60	<0.1	-	6.3	2.5	-	45	33	-
Si-MCM41	∞	Muy alto	976	0.67	0.2-03	-	d	d	d	d	d	d

^a Proviene de las imágenes de SEM

^b Muestras calcinadas.

^c Coeficiente de extinción de Emeis. ¹⁷

^d Piridina no detectada por IR.

3.4.2. IR zona de red.

Los espectros infrarrojos en la zona de vibraciones de red de los sólidos utilizados como catalizadores en esta tesis se muestran en la Figura 3.7.

Todos ellos se caracterizan por la presencia de tres bandas de absorción a 1100, 800 y 457 cm⁻¹ que son típicas de los óxidos de silicio. Las dos primeras están asociadas a las vibraciones de tensión interna asimétrica y simétrica del enlace Si-O, respectivamente, mientras que la tercera banda corresponde a la vibración de deformación del grupo Si-O-Si. Aparecen también dos bandas de menor intensidad a 960 y 580 cm⁻¹ debidas a vibraciones de tensión y deformación, respectivamente de grupos Si-O⁻. Si nos centramos en la zona de altas frecuencias del espectro, las zeolitas beta sintetizadas en medio fluoruro (Si-Beta y Al-Beta) presentan unas bandas muy finas en las vibraciones de red. La menor resolución de los espectros de las zeolitas sintetizadas en medio básico (Si-Beta-OH y Al-Beta-OH), la zeolita

Al-ZSM-5 y el material mesoporoso MCM-41 se puede atribuir a la presencia de defectos estructurales en los materiales sintetizados en medio OH.¹⁵ En el material mesoporoso, la presencia de una única banda es una indicación de ausencia de orden estructural por lo que confirma el carácter amorfo de las paredes de la Si-MCM-41, como lo confirma la comparación con el espectro de una sílice amorfa (ver Fig. 3.7). Por último, una banda ancha alrededor de 1638 cm^{-1} , presente en todos los sólidos, corresponde a la vibración de deformación del agua fisisorbida en éstos. La mayor intensidad de esta banda en la muestra MCM-41 se debe a que este material tiene una superficie mesoporosa muy hidroxilada, lo que le confiere un marcado carácter hidrófilo.

Los espectros IR en la zona de red del material Al-MCM-41 y Silicalita-”nests” calcinados presentan las mismas bandas que sus análogo pura sílice y ácidos, respectivamente, por lo que no se han incluido.

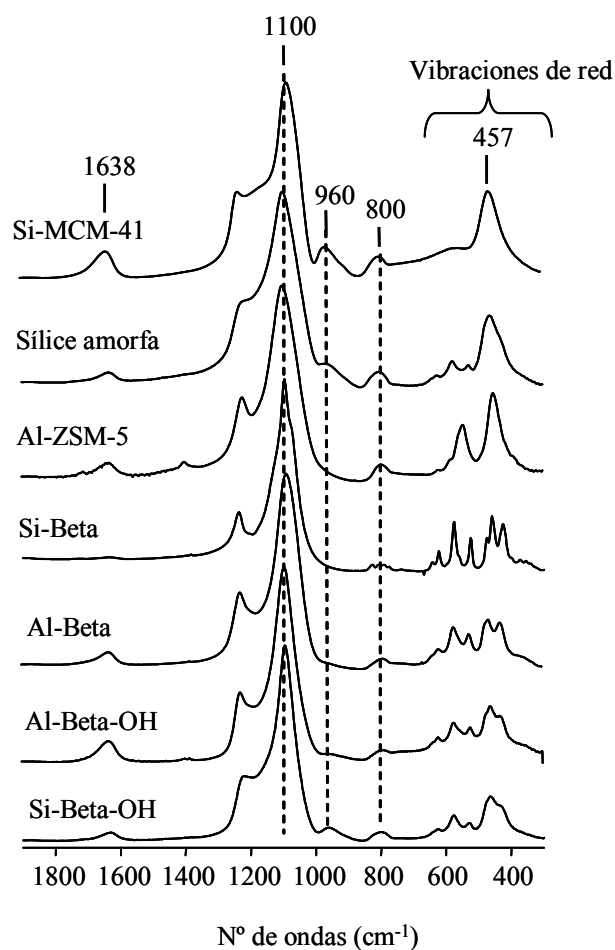


Figura 3.7. Espectros IR en la zona de red de los sólidos utilizados como catalizadores en esta tesis. Las regiones marcadas indican los datos de interés.

3.4.3. IR zona tensión OH.

La Figura 3.8 muestra los espectros IR de las zeolitas Beta y MFI y el material mesoporoso MCM-41 puramente silíceos y de sus correspondientes formas ácidas deshidratados a 673 K.

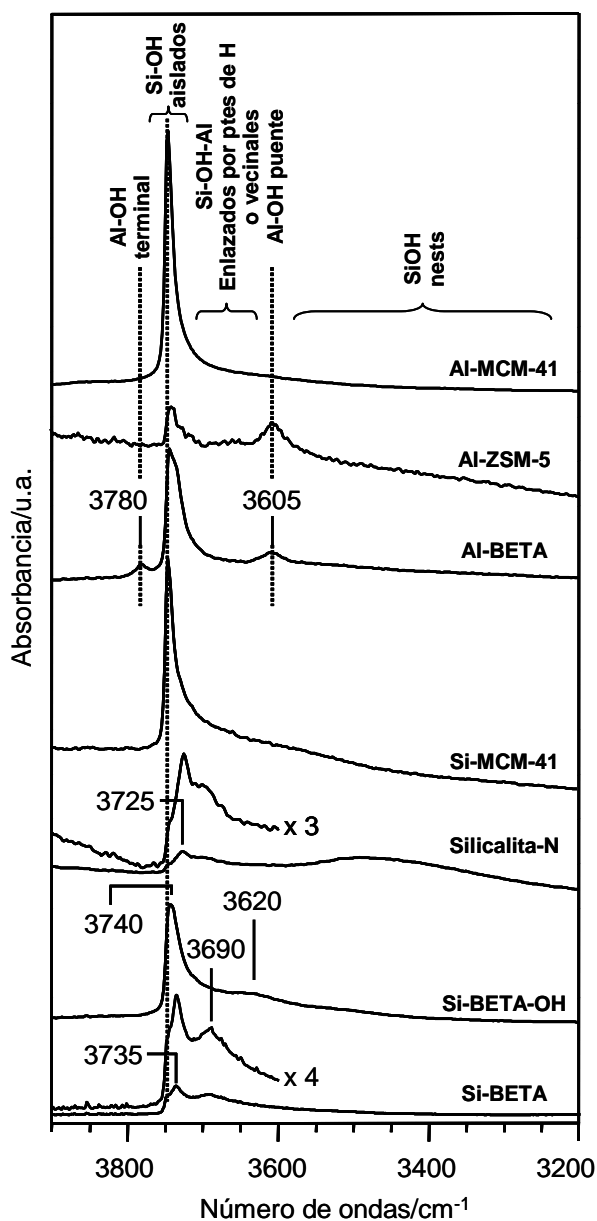


Figura 3.8. Espectros IR de los sólidos utilizados como catalizadores en el presente estudio, tras deshidratación a 673 K.

El espectro de la zeolita Si-Beta 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.^{4,18-22} El espectro de la zeolita Si-Beta-OH consiste en un pico con el máximo a 3740 cm^{-1} de grupos silanol 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.^{4,18-21} Si observamos el espectro de la Figura 3.8, 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}). 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 de silanoles enlazados por puentes de hidrógeno.

En la Figura 3.8 también se presentan los espectros de las zeolitas ácidas Al-Beta-OH 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.^{19,22} La zeolita Al-Beta-OH presenta una banda adicional a 3780 cm^{-1} atribuida a grupos hidroxilos enlazados a especies de aluminio.^{19,22} En el espectro IR del material mesoporoso Al-MCM-41 mostrado en la Figura 3.8 sólo se distingue una banda de silanoles aislados a 3740 cm^{-1} .

3.4.4. RMN de ^{29}Si .

La Figura 3.9 muestra los espectros de RMN de ^{29}Si de pulso simple de las zeolitas Beta y MFI y del mesoporoso MCM-41, puramente silíceos.

El espectro de la zeolita Si-Beta 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.²³ 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.²³ En el espectro de polarización cruzada que se muestra al lado del de un pulso en la Figura 3.9 se observa un aumento considerable de intensidad de la señal a -103 ppm, debido a la transferencia de polarización del protón del grupo OH al átomo de Si, confirmando la presencia de defectos estructurales. 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 3.9 también se muestran los espectros de RMN MAS de ^{29}Si de pulso simple de las zeolitas ácidas Al-Beta-OH, Al-Beta, Al-ZSM-5 y del mesoporoso Al-MCM-41. 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 $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Al})$.²³

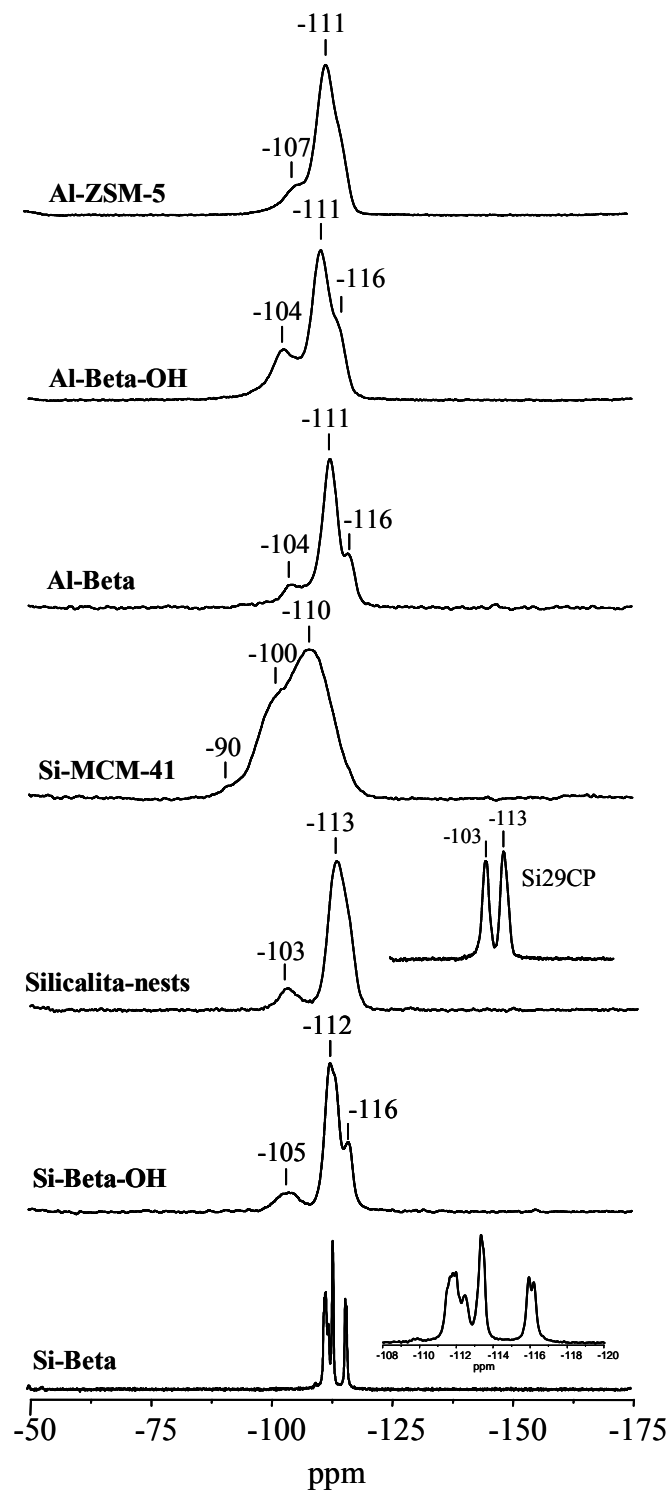


Figura 3.9. Espectros de RMN de ^{29}Si de pulso simple de las muestras pura sílice y ácidas utilizadas como catalizadores en esta tesis

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 3.10. 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 la zeolita Al-Beta-OH y material mesoporoso Al-MCM-41 esta señal aparece solapada con una banda más ancha que tendría dos máximos a -15 y -30 ppm, 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.

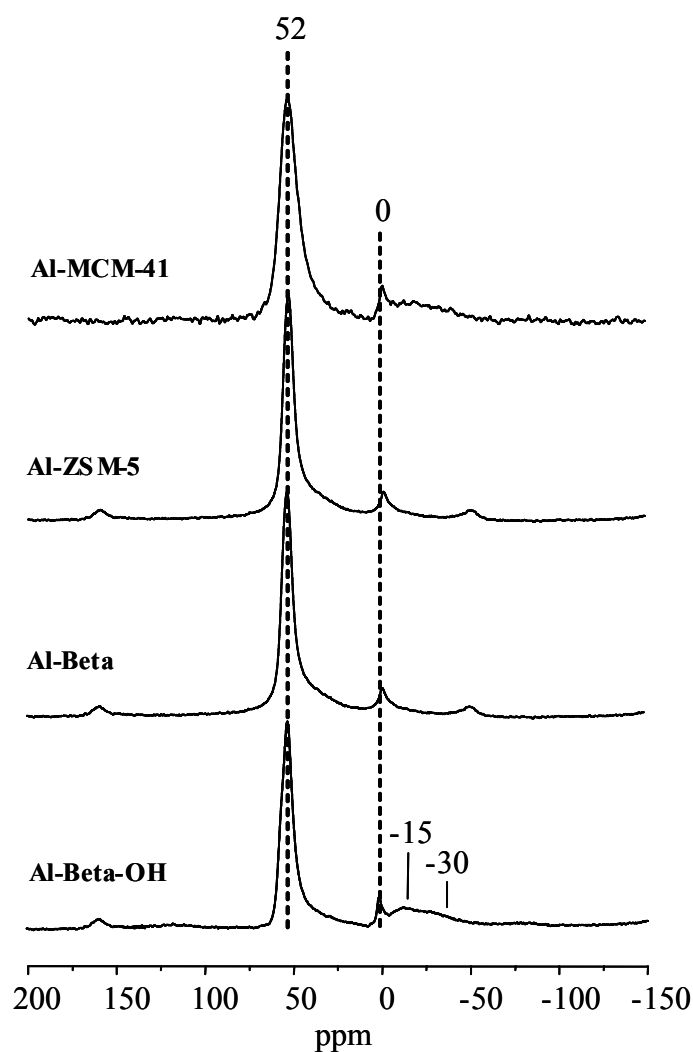


Figura 3.10. Espectros de RMN de ^{27}Al de los sólidos ácidos utilizados como catalizadores en esta tesis.

3.5. Procedimiento experimental para el estudio de la transposición de Beckmann utilizando métodos espectroscópicos *'in situ'*.

3.5.1. Preparación de muestras.

Como se ha comentado anteriormente, el estudio de la reacción de transposición de Beckmann utilizando técnicas espectroscópicas *'in situ'* conlleva la utilización de moléculas marcadas isotópicamente en el caso de la RMN, debido a la baja abundancia natural de los núcleos estudiados, ^{13}C y ^{15}N . 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. 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 N_2 .

En el estudio de la reacción de transposición de Beckmann mediante espectroscopia infrarroja se prepara una pastilla de aproximadamente 10 mg de muestra (oxima adsorbida en el catalizador) y se evacua a temperatura ambiente en la línea de vacío hasta que alcanza una presión cercana a 10^{-4} mbar. A continuación, se sigue el transcurso de la reacción en cada catalizador a diferentes temperaturas entre ambiente y 523 K. Para ello, la muestra se calienta a la temperatura correspondiente a vacío dinámico durante 1 hora aproximadamente, se deja enfriar a temperatura ambiente e inmediatamente se realiza la medida de IR-FT a temperatura ambiente.

El seguimiento de la reacción mediante RMN implica la preparación de una ampolla de pyrex que contiene muestra obtenida tras mezclar la oxima marcada isotópicamente con el catalizador. Inicialmente, el tubo con estrechamiento de pyrex se conecta a un dispositivo de vacío y se evacua a temperatura ambiente hasta que alcanza una presión cercana a 10^{-4} mbar. A continuación, se cierra la llave del dispositivo y se introduce el sistema en un dewar con N_2 líquido. Con la ayuda de un soplete oxigas, se sella la parte superior del tubo (1^{er} sellado), de esta forma aislamos la muestra, facilitándonos su manejo en 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 3.11. Se conecta el motor que

hará girar el tubo mientras se mantiene a temperatura baja (N_2 líquido) sellando en el estrechamiento para conseguir una ampolla lo más simétrica posible (2° sellado), para facilitar su giro en el interior del rotor de RMN (ver Figura 3.11). A continuación se sigue la reacción calentando la muestra fuera del espectrómetro a temperaturas crecientes durante 1 hora aproximadamente, luego se deja enfriar a temperatura ambiente. La ampolla se introduce en el rotor y se registra el espectro de RMN.

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.

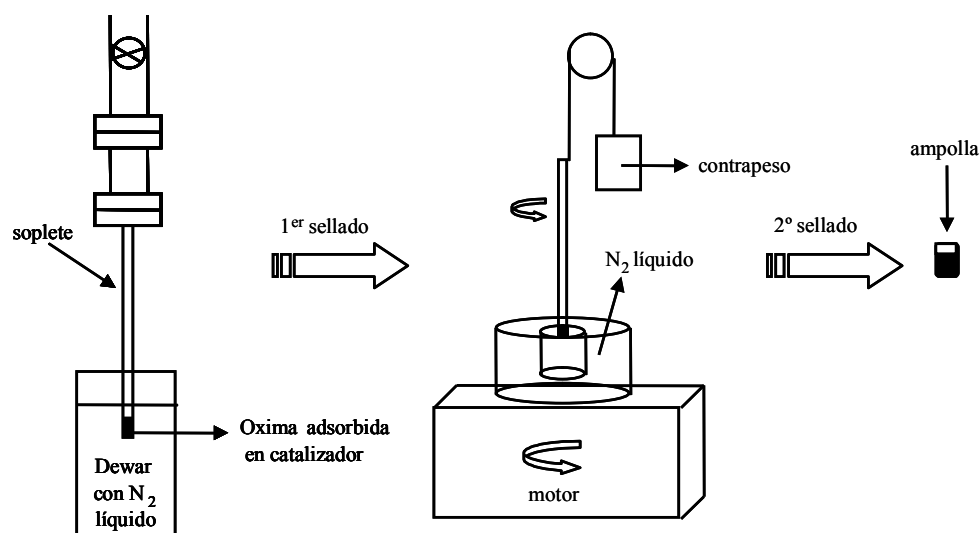


Figura 3.11. Procedimiento de sellado de una ampolla.

3.5.2. Procedimiento de adsorción de la oxima en el catalizador.

Con objeto de establecer una metodología de trabajo adecuada, se inició el estudio de la reacción de transposición de Beckmann comparando diferentes condiciones experimentales utilizando la acetofenona oxima y la zeolita Al-Beta-OH como reactivo y catalizador, respectivamente. El primer problema que nos planteamos fue la elección de un método adecuado de adsorción del reactivo (acetofenona oxima) en el catalizador (Al-Beta-OH), ya que ambos materiales son sólidos y la presión de vapor de la oxima a temperatura ambiente es muy baja. Las alternativas que nos planteamos fueron las siguientes:

1. Utilizar éter dietílico como disolvente para favorecer la difusión de la oxima a través de los poros del catalizador zeolítico.
2. Mezcla mecánica en ausencia de disolvente de los dos sólidos; oxima y catalizador.

En el procedimiento experimental utilizado en el estudio de la reacción de transposición de Beckmann por espectroscopia IR, el tratamiento térmico de la muestra (oxima + catalizador) se realiza en vacío dinámico. Sin embargo, cuando se utiliza la espectroscopia de RMN la muestra evacuada a temperatura ambiente permanece sellada por lo que si se utiliza disolvente para adsorber la oxima en el catalizador y no se elimina completamente a temperatura ambiente, la reacción se produciría en presencia de disolvente. Como se ha comentado en el capítulo de introducción de esta tesis, el disolvente puede intervenir o influir en la reacción, introduciendo una variable adicional en el proceso. Así pues, se realizaron unos experimentos preliminares para determinar si es posible la eliminación completa del disolvente a temperaturas inferiores a la de inicio de la transposición.

En la Figura 3.12 se muestran los espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C de la acetofenona oxima libre (Figura 3.12a) y mezclada con la zeolita Al-Beta-OH utilizando una disolución de éter y evacuando posteriormente a temperatura ambiente y 373 K (Figura 3.12b-c). El espectro de la acetofenona oxima libre muestra una señal fina a 155 ppm (Figura 3.12a), que se desplaza ligeramente a campo bajo (168 ppm) cuando se adsorbe en la zeolita beta con aluminio (Figura 3.12b). En la muestra evacuada a 373 K aparece una nueva señal a 177 ppm del producto de reacción, acetanilida (Figura 3.12c).

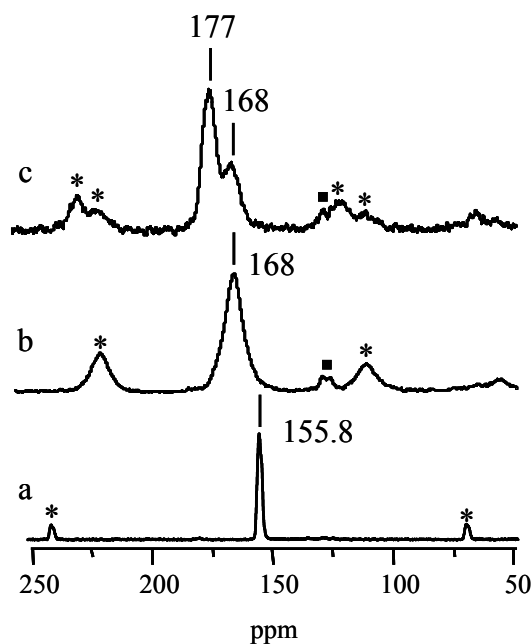


Figura 3.12. Espectros de RMN de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de la acetofenona oxima libre (a) y acetofenona oxima mezclada con la zeolita Al-Beta-OH utilizando una disolución de éter y evacuando a temperatura 298 K (b) y 373 K (c). Los * indican las bandas de rotación y los ■ indican las bandas correspondientes al anillo aromático (su baja intensidad se debe a que no se encuentra marcado isotópicamente en el ^{13}C).

La Figura 3.13 muestra los espectros de RMN de ^1H a temperaturas de evacuación crecientes de la acetofenona oxima en la zeolita Al-Beta-OH. A temperatura ambiente se observan al menos 5 señales, la señal a campo bajo centrada a 7.5 ppm se debe a los protones del anillo aromático y la señal a 3.5 ppm a los protones del grupo CH_3 de la oxima, mientras que las señales a 1.5 y 2 ppm se deben a los protones de los grupos CH_3 y CH_2 , respectivamente, del éter dietílico; el hombro que aparece a 3.11 ppm podría atribuirse a la presencia de algo de agua en la muestra.

Los espectros de ^1H registrados tras evacuar la muestra a temperaturas crecientes presentan las señales a 1.5 y 2 ppm del éter dietílico al menos al evacuar a 423 K o temperaturas inferiores. Como la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima a su amida correspondiente comienza a 373 K (ver Fig. 3.12), no se podría eliminar el disolvente por tratamiento térmico en vacío dinámico antes de que se iniciara la reacción de transposición.

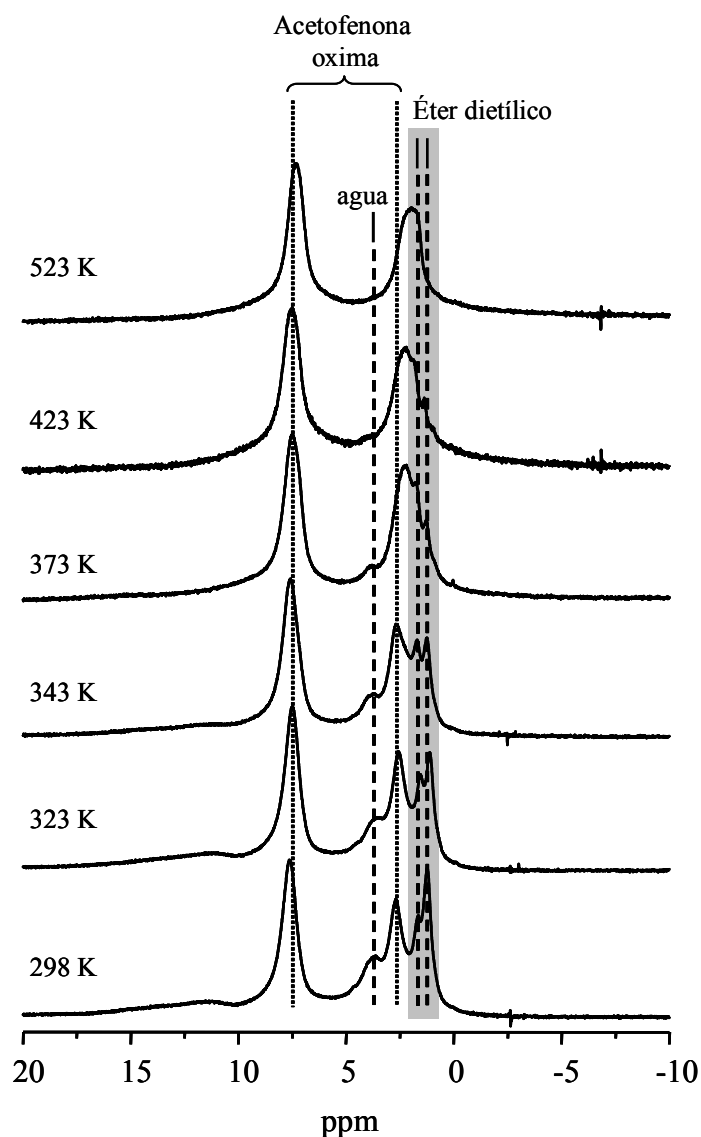


Figura 3.13. Espectros de RMN de ^1H de la muestra acetofenona oxima adsorbida en la zeolita Al-Beta-OH utilizando una disolución de éter y evacuando a temperaturas crecientes.

Para evaluar si se podría evitar la utilización de disolvente, se llevó a cabo un segundo experimento preparando una mezcla física de la oxima y el catalizador. Se preparó una ampolla con parte de esta muestra, tal y como se ha descrito en el apartado anterior, y se registraron los espectros tras el tratamiento a temperaturas crecientes. Los espectros se compararon con los obtenidos utilizando disolvente en la adsorción con objeto de determinar si existen problemas de difusión del reactivo sólido sin disolver en el catalizador.

La Figura 3.14 presenta los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C de la acetofenona oxima adsorbida en la zeolita beta con aluminio en presencia y ausencia de éter dietílico y tratada a temperaturas crecientes. A temperatura ambiente, el espectro registrado en presencia de éter (Fig. 3.14b) presenta una única señal a 168 ppm de la acetofenona oxima adsorbida, mientras que en el espectro registrado en ausencia de disolvente (Fig. 3.14a) aparece una señal adicional a 155 ppm de la oxima sin adsorber. Al aumentar la temperatura a 323 K, ambos espectros son idénticos, apareciendo una única señal a 168 ppm. Si seguimos calentando hasta la temperatura de inicio de la reacción 373 K, ambos espectros presentan las mismas señales a 168 y 177 ppm, de la acetofenona oxima y acetanilida, respectivamente.

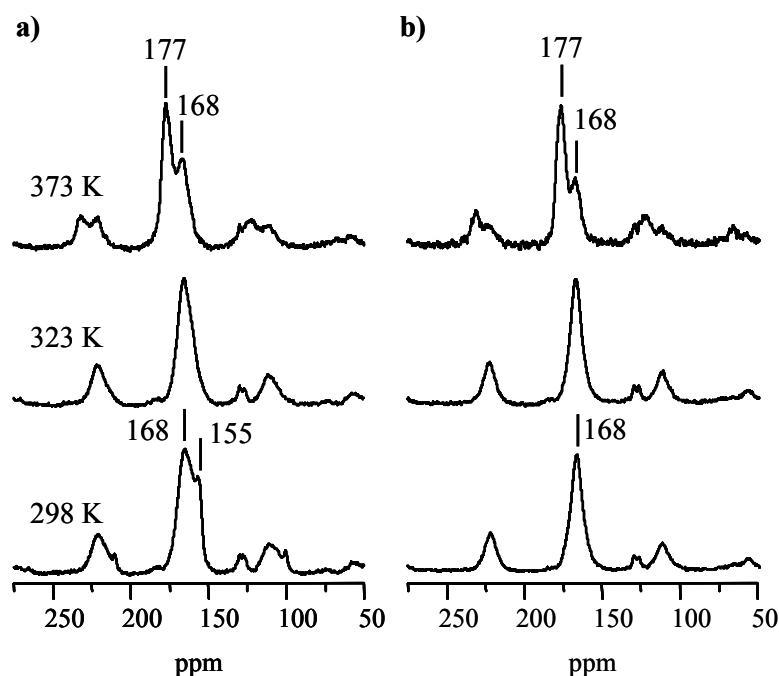


Figura 3.14. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C de acetofenona oxima mezclada con Al-Beta-OH sin éter dietílico (a) y con éter dietílico (b) calentada a diferentes temperaturas evacuando.

Estos resultados sugieren que el tratamiento térmico a temperaturas bajas (323 K) de la muestra preparada por mezcla mecánica favorece la difusión de la oxima a través de los canales de la zeolita y no se observan diferencias apreciables en los espectros registrados a temperaturas superiores. Así pues, elegimos la preparación de muestras, tanto para IR como para RMN, mediante una mezcla mecánica del reactivo y el catalizador, evitando así la presencia de disolvente que pudiera afectar al transcurso y/o mecanismo de la reacción.

Debido a la baja relación señal/ruido de los espectros de RMN de ^{13}C y ^{15}N de las muestras utilizadas en esta tesis se consideró la posibilidad de aumentar la cantidad de muestra introduciéndola directamente en un rotor sin utilizar ampollas. Este método permitía mejorar la intensidad de la señal disminuyendo el tiempo de medida. La comparación de los espectros adquiridos con rotor y ampolla nos permitirá establecer si las medidas realizadas por los dos procedimientos son comparables. Concretamente vamos a utilizar tres preparaciones:

- a) ampolla (Am)
- b) rotor sin vacío (RN)
- c) rotor con vacío (RV)

En los tres casos la preparación de la muestra (mezcla oxima y zeolita) y su introducción en la ampolla o rotor se llevó a cabo en atmósfera de N_2 . Cuando utilizamos rotor, el tratamiento térmico se realiza introduciendo la muestra en un tubo de pyrex, bajo atmósfera de N_2 (RN) o evacuando (RV). Posteriormente se rellena el rotor en el interior de una caja seca en atmósfera de N_2 .

La Figura 3.15 compara los espectros de polarización cruzada $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de la acetofenona oxima adsorbida en la zeolita Al-Beta-OH tras calentar a 373 K utilizando cada uno de los tres procedimientos que se acaban de describir. En los casos donde no se le ha hecho vacío a la muestra mientras se calentaba (Am y RN), se obtiene un espectro similar (Figura 3.15a y b). Se observan dos señales, una más intensa a 168 ppm de la acetofenona oxima adsorbida y otra de menor intensidad a 177 ppm de la acetanilida, producto de reacción. Cuando se evacua la muestra en presencia o no de disolvente (Figura 3.15c y d): la señal de la acetanilida es más intensa que la de la acetofenona oxima para un tratamiento térmico similar, lo que sugiere que al hacer vacío a la muestra, se aumenta la velocidad de reacción.

Estos resultados indican que los datos obtenidos al utilizar ampolla (Am) pueden reproducirse utilizando rotor sin hacer vacío a la muestra (RN), lo que puede ser de gran utilidad para registrar espectros tras un tratamiento determinado sin necesidad de preparar una ampolla, aumentando así la relación señal/ruido del espectro.

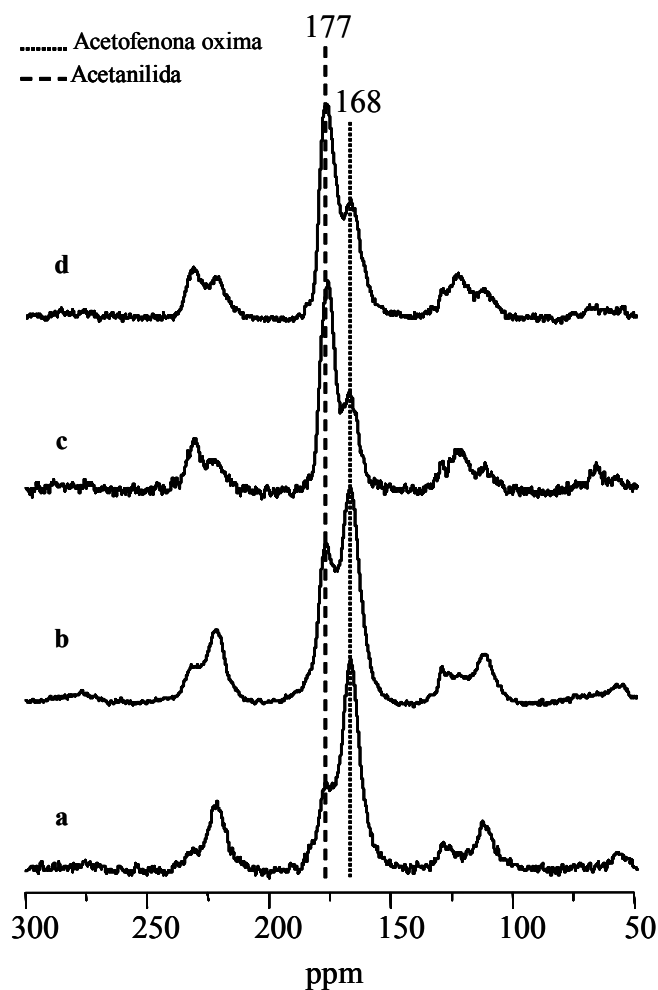


Figura 3.15. Espectros de RMN de polarización cruzada $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de la acetofenona oxima adsorbida en la zeolita Al-Beta-OH tras calentar a 373 K bajo los siguientes métodos de tratamiento: (a) ampolla, (b) rotor sin vacío, (c) rotor con disolvente y vacío y (d) rotor con vacío.

3.5.2.1. Homogeneidad y reproducibilidad en la preparación de muestras en ausencia de disolvente.

Con el fin de comprobar la homogeneidad en la composición de las muestras preparadas mezclando mecánicamente el reactivo y el catalizador, se llevó a cabo el siguiente experimento. Se prepararon tres muestras de zeolita beta ácida comercial de relación Si/Al=14 y acetofenona oxima morturadas con la misma relación (M_1 , M_2 y M_3). De cada uno de los sólidos de partida se tomaron tres muestras de cantidad similar de forma aleatoria (M_{1A} , M_{1B} y M_{1C}). El análisis elemental de carbono y nitrógeno de estas muestras se utilizó para calcular los moles de oxima de cada una de ellas, y con este dato se calculó la desviación típica en la

composición de distintas porciones dentro de una misma muestra y la desviación típica en la composición entre muestras diferentes.

MUESTRA M ₁ (0.300g zeolita + 0.027g oxima) = 0.061 moles oxima/100 g muestra				
	Peso (g)	%N	%C	Moles oxima/100 g muestra
M _{1A}	0.0787	0.867189	6.224821	0.0619
M _{1B}	0.0806	0.881900	6.353457	0.0629
M _{1C}	0.0809	0.895925	6.452217	0.0639
Media				0.0629
σ_{n-1}				0.001

MUESTRA M ₂ (0.300g zeolita + 0.029g oxima) = 0.065 moles oxima/100 g muestra				
	Peso (g)	%N	%C	Moles oxima/100 g muestra
M _{2A}	0.0850	0.794318	5.745512	0.0567
M _{2B}	0.0840	1.035394	7.180678	0.0739
M _{2C}	0.0842	0.919640	6.535675	0.0657
Media				0.0654
σ_{n-1}				0.009

MUESTRA M ₃ (0.300g zeolita + 0.0285g oxima) = 0.064 moles oxima/100 g muestra				
	Peso (g)	%N	%C	Moles oxima/100 g muestra
M _{3A}	0.0817	0.926923	6.556883	0.0662
M _{3B}	0.0789	0.819203	5.803255	0.0585
M _{3C}	0.0807	0.909005	6.443601	0.0649
Media				0.0632
σ_{n-1}				0.004

Resultado entre las distintas muestras (M₁, M₂, M₃):

$$\text{Media} = 0.0638$$

$$\sigma_{n-1} = 0.001$$

Estos resultados indican que la adsorción de la oxima en la zeolita mediante mezcla mecánica conduce a muestras de composición homogénea y que es reproducible. De esta forma nos aseguramos de que la muestra tomada para preparar la ampolla a tratar contiene la concentración de oxima deseada.

3.5.3. Cinética de la reacción.

Como se ha comentado anteriormente, los núcleos estudiados en esta tesis, ^{13}C y ^{15}N , presentan una baja abundancia natural. A pesar de utilizar moléculas enriquecidas isotópicamente, la obtención de espectros con una relación señal/ruido aceptable requiere periodos de acumulación muy largos debido a las pequeñas cantidades de muestra utilizadas, agravado en el caso del ^{15}N por la baja sensibilidad. Por ello, decidimos seguir la reacción utilizando el experimento de polarización cruzada para la adquisición de los espectros. La intensidad relativa de las señales en un espectro de polarización cruzada no es directamente proporcional a la población relativa en la muestra, sino que depende de la eficiencia de la transferencia de magnetización del ^1H , por lo que en principio, no se puede hacer un análisis cuantitativo del espectro. Sin embargo, si los núcleos de las diferentes especies polarizan de manera similar, entonces su intensidad relativa en el espectro de polarización cruzada puede ser similar al obtenido en un experimento de un pulso, lo que permitiría hacer una estimación cuantitativa. En la Figura 3.16 se comparan los espectros de ^{13}C registrados con un pulso simple y mediante un experimento de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de una muestra de acetofenona oxima adsorbida en la zeolita Al-Beta-OH y tratada a 373 K. Los resultados muestran que no existen diferencias significativas en la relación de intensidades entre ambas señales en los dos métodos de medida. Estos resultados sugieren que la intensidad relativa de las señales de la acetanilida y acetofenona oxima en los experimentos de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de polarización cruzada en zeolitas ácidas son similares a las que se obtendrían mediante un experimento de pulso simple.

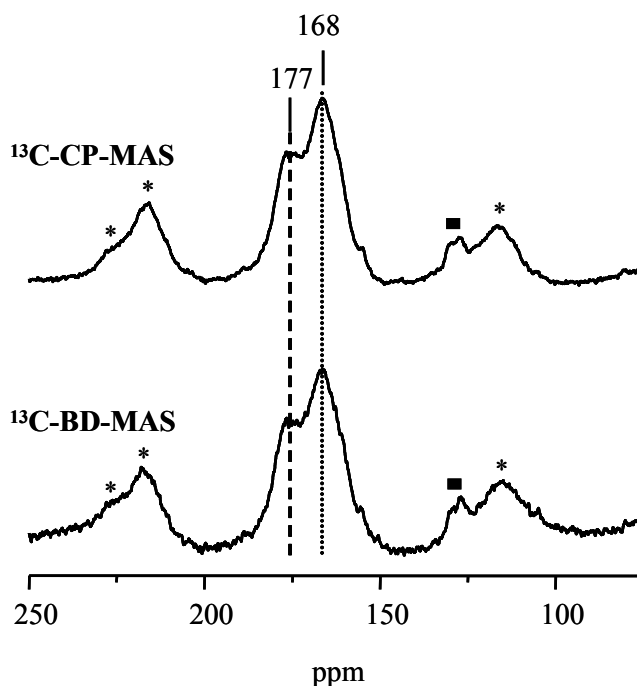


Figura 3.16. Comparación entre ^{13}C -CP-MAS y ^{13}C -BD-MAS de la muestra acetofenona oxima adsorbida en Al-Beta-OH y tratada a 373 K. Los * indican las bandas de rotación y los ■ indican la señal del anillo aromático de la acetofenona oxima.

Teniendo en cuenta estos resultados, medimos la cinética de la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima en la zeolita Al-Beta-OH a 373 K. Sabiendo que la transposición de la acetofenona oxima a acetanilida comienza a esta temperatura, analizaremos la evolución de las señales del espectro (oxima y amida) a distintos tiempos de tratamiento para poder establecer el tiempo aproximado a partir del que no se produce ninguna variación en el espectro. Este dato nos será útil para fijar el tiempo mínimo de tratamiento de las muestras a cada temperatura.

La Figura 3.17 presenta la evolución de las intensidades relativas de las señales de acetofenona oxima y acetanilida en función del tiempo de tratamiento a la temperatura de 373 K. En él se observa que existe muy poca variación de intensidad de las señales a partir de los 60 minutos, siendo la pendiente de la curva prácticamente nula. Estos resultados indican que el tiempo de tratamiento de 60 minutos se aproxima de forma considerable al tiempo de equilibrio de la reacción a esta temperatura.

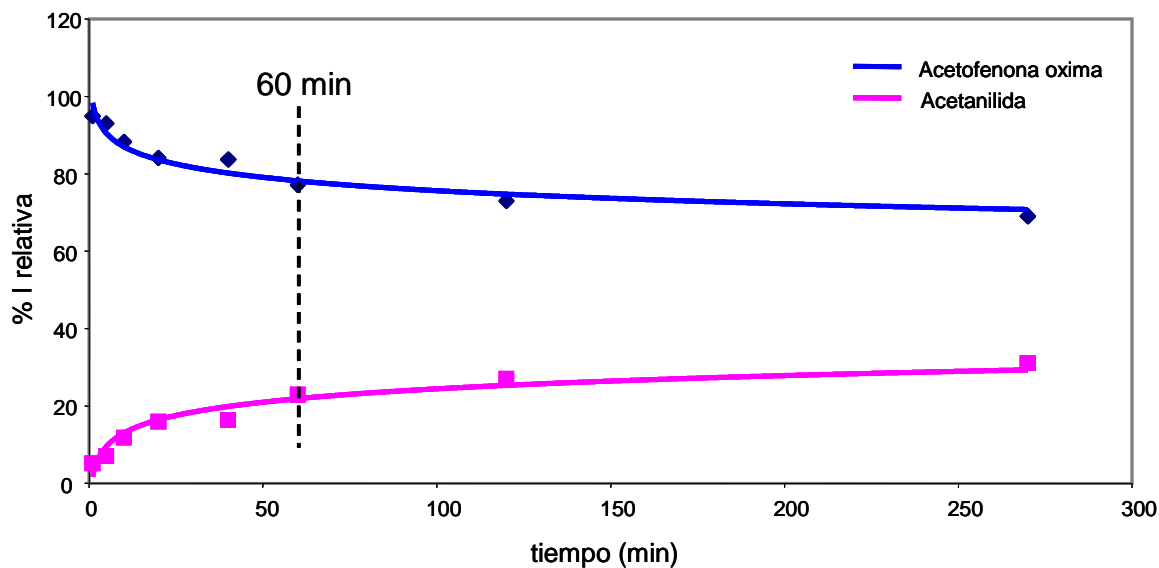


Figura 3.17. Evolución de las intensidades relativas de la acetofenona oxima y acetanilida en la zeolita Al-Beta-OH en función del tiempo a 373 K.

3.6. 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 sílicea, 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 nueve modelos diferentes 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 GULP²⁴ y el campo de fuerzas derivado por Schröder y Saber.²⁵ 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 un átomo de aluminio en la posición T9. Cada uno de los clústers contiene el átomo T9 y dos esferas de coordinación a su alrededor. 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, $\text{Si}(\text{OSiH}_3)_3\text{OH}$ 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 $\text{Al}(\text{OSiH}_3)_3(\text{OH})\text{SiH}_3$ 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 B3PW91²⁶ y el conjunto de funciones de base estándar 6-31G(d,p).²⁷ 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 GIAO^{28,29} 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.³⁰

3.7. Bibliografía.

- (1) Vogel, L. *"A text Book of Practical Organic Chemistry"*, ELSB ed. Longmann, London. **1971**, 343.
- (2) Camblor, M. A., Corma, A., Garcia, H., Semmer-Herlédan, V. Valencia, S. *J. Catal.* **1998**, 177, 267-272.
- (3) Robson, H. *Verified Synthesis of zeolitic materials*, Editor K.P. Lillerud, *XRD Patterns*. **2001**.
- (4) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **1999**, 186, 12.
- (5) Corma, A., Fornes, V., Navarro, M. T., Perez-Pariente, J. *J. Catal.* **1994**, 148, 569.
- (6) Horvath, G., Kawazoe, K. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, 16, 470.
- (7) Ward, J. W. *J. Catal.* **1970**, 18, 248.
- (8) Woolery, G. L., Alemany, L. B., Dessau, R.M., Chester, A. W. *Zeolites* **1986**, 6, 14.
- (9) Zholobenko, V. L., Kustov, L.M., Borovkov, V. Y., Kazansky, V. B. *Zeolites* **1988**, 8, 175.
- (10) Garralon, G., Corma, A., Fornés, V. *Zeolites* **1989**, 9, 84.
- (11) Loeffler, E., Lohse, U., Penker, Ch., Oehlman, G., Kustov, L.M., Zholobenko, V.L., Azansky, V.B. *Zeolites* **1996**, 10, 226.
- (12) Hartmann, S. B., Hann, E. L. *Phys. Rev.* **1962**, 128, 2042.
- (13) Guth, J. L., Kessler, H., Wey, R. *Stud Surf Sci Catal.* **1986**, 28, 121.
- (14) Newsam, J. M., Treacy, M.M.J., Koetsier, W.T., Gruyter, C.B. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1988**, 420, 375.
- (15) Koller, H., Lotcobo, R.F, Burkett, S.L., Davis, M.E. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12588.
- (16) Baerlocher, C., Meier, W.M., Olson, D.H. *Atlas of Zeolites Framework Types. Int. Zeolite Assoc* **2001**.
- (17) Emeis, C. A. *J. Catal.* **1993**, 141, 347.
- (18) Hölderich, W. F., Röseler, J., Heitmann, G., Liebens, A. T. *Catal Today.* **1997**, 37, 353-366.
- (19) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Hölderich, W. F. *Appl. Catal. A.* **1999**, 185, 99.
- (20) Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Marchese, L., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M. *J. Phys. Chem. A.* **1992**, 96, 4991.
- (21) Bordiga, S., Ugliengo, P., Damin, A., Lamberti, C., Spoto, G., Zecchina, A., Spanò, G., Buzzoni, R., L- Dalloro, Rivetti, F. *Topics in Catalysis* **2001**, 15, 43.
- (22) Kiricsi, I., Flego, C., Parker Jr. W. O. , Millini, R., Perego, C., Bellusi, G. *J. Phys. Chem. A.* **1994**, 98, 4627.
- (23) Engelhardt, G., Michel, D. *High Resolution Solid State NMR of Silicalites and zeolites. John Wiley, Chichester.* **1987**.
- (24) Gale, J. D. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629-637.
- (25) Schröder, K. P., Sauer, J. *J. Phys. Chem. A.* **1996**, 100, 11043-11049.
- (26) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- (27) Hariharan, P. C., Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, 28, 213-222.
- (28) Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789-807.
- (29) Wolinski, K., Hinton, J. F., Pulay, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251-8260.
- (30) Frisch, M. J. T., 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**.

Capítulo 4

**Estudio de la reacción de transposición
de Beckmann en sólidos porosos mediante
espectroscopía infrarroja *'in situ'*.**

4. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann en sólidos porosos mediante espectroscopia infrarroja *'in situ'*.

4.1. Introducción.

Como se ha comentado en la introducción de esta tesis, a pesar del elevado número de trabajos publicados dedicado al estudio de los centros activos en la reacción de transposición de Beckmann en zeolitas, la naturaleza exacta de los mismos no está claramente establecida. Inicialmente se pensó que los centros de acidez Brønsted eran adecuados para catalizar la transposición,¹⁻⁵ pero estudios posteriores mostraban que éstos favorecían la formación de co-productos en reacciones secundarias⁶ y que una acidez débil o intermedia Brønsted⁷⁻⁹ mejoraban la actividad y selectividad de la amida. Finalmente, se han sugerido los grupos silanoles de acidez débil o neutra,¹⁰⁻¹⁸ o los silanoles “nests”¹⁹⁻²⁴ como centros activos en la reacción de transposición.

La mayor parte de los estudios sobre la localización de los centros activos en la transposición de Beckmann se han realizado sobre la transformación de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama sobre zeolitas tipo MFI en fase gas. Estos estudios concluyen que la formación selectiva de ϵ -caprolactama tiene lugar en la superficie externa de los cristales de la zeolita.^{15,25-28} Problemas de difusión de la lactama a través de los poros de las zeolitas A, MFI, mordenita y ferrierita, producían la formación de productos secundarios no deseados, disminuyendo la selectividad hacia la ϵ -caprolactama²⁶⁻²⁸ y aumentando la desactivación del catalizador por deposición de coke²⁹ o por la formación de residuos en la superficie del catalizador.²⁷ Sin embargo, otros autores concluyen que tanto la ciclohexanona oxima como la ϵ -caprolactama son capaces de difundir a través de los microporos de la ZSM-5 a temperaturas típicas de la transposición de Beckmann, y que la reacción ocurre, al menos en parte, dentro de los poros.²⁹

Existen algunos trabajos que han utilizado la espectroscopia infrarroja para seguir la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima sobre silicalitas^{16,30} llegando a diferentes conclusiones respecto a la naturaleza y localización de los centros activos en la transposición de Beckmann. Sato y colaboradores¹⁶ proponen a los grupos silanoles “nests” ubicados en el interior de los poros de la zeolita mientras que el grupo de

Flego³⁰ considera a los silanoles de acidez neutra situados en la superficie externa del catalizador como responsables de la reacción. La espectroscopia infrarroja también se ha utilizado para estudiar la naturaleza de la interacción entre la ciclohexanona oxima y la forma ácida de la zeolita beta y así poder determinar un posible mecanismo de reacción de la transposición de Beckmann.³¹

En este capítulo se estudia la naturaleza y localización de los centros activos en la reacción de transposición de Beckmann utilizando como técnica la espectroscopia infrarroja. Para ello, utilizaremos moléculas de diferentes tamaños y las haremos reaccionar sobre catalizadores con distinto tamaño de poro y centros activos de distinta naturaleza. Hemos estudiado la transposición de la acetofenona y ciclododecanona oxima a acetanilida y lauro lactama, respectivamente, sobre la forma ácida y puramente silíceas de los catalizadores zeolíticos Beta y MFI y el material mesoporoso MCM-41.³² Estos catalizadores poseen centros de acidez Brønsted y/o grupos silanol de diferentes tipos.

4.2. Caracterización de centros de los catalizadores.

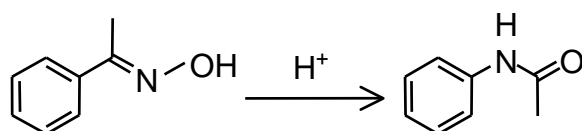
En el capítulo 3 de esta tesis se ha descrito la caracterización completa de los sólidos utilizados como catalizadores en el estudio de esta reacción. De acuerdo con los resultados del apartado 3.4, las zeolitas ácidas Al-Beta-OH y Al-ZSM-5 poseen grupos de silanoles en la superficie externa de los cristales y grupos hidroxilos puente asociados al aluminio.³³ Además, la zeolita beta presenta una banda adicional atribuida a grupos hidroxilo enlazados a especies de aluminio.³³ El material mesoporoso Al-MCM-41 únicamente contiene grupos silanoles aislados.

Las zeolitas puramente silíceas (Si-Beta, Si-Beta-OH y Silicalita-N) y el material mesoporoso Si-MCM-41 presentan grupos silanoles enlazados por puentes de hidrógeno o vecinales y grupos silanoles aislados. Estos últimos se encuentran localizados, principalmente, en el interior de los poros de las zeolitas Si-Beta y Silicalita-”nests”; mientras que en la zeolita Si-Beta-OH, éstos se encuentran localizados en la superficie externa de los cristales.^{19,30,33-35} Las zeolitas Si-Beta, Si-Beta-OH y Silicalita-”nests” poseen, además, grupos silanoles enlazados por puentes de hidrógeno (región 3300-3600 cm^{-1}). En el caso de esta última, estos silanoles se agrupan formando nidos (banda ancha a 3500 cm^{-1}) y reciben el

nombre de silanoles “nests”. Si comparamos los espectros de infrarrojo de las zeolitas beta (ver Figura 3.8 del capítulo 3), observamos que la intensidad de la banda de grupos silanoles aislados es mucho menor para el primero (Si-Beta), este hecho es acorde con el escaso número de defectos estructurales presentes en la zeolita sintetizada usando fluorhídrico como agente mineralizante en lugar de grupos hidroxilo.³⁶ Además, la banda de los grupos silanoles enlazados por puentes de hidrógeno aparece en posiciones distintas en uno y otro catalizador, observándose a mayor número de onda en el caso de la zeolita beta sílice con defectos, lo que sugiere enlaces de hidrógeno de carácter más fuerte en esta última.

4.3. Reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima a acetanilida.

Para investigar la naturaleza de los centros activos, se ha estudiado la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima a acetanilida (Esquema 4.1) sobre la zeolita Beta (0.7 nm de diámetro de poro) y el material mesoporoso MCM-41 (3.0 nm de diámetro de poro) utilizando la espectroscopia infrarroja. En este estudio se han utilizado como catalizadores, aluminosilicatos y materiales puramente silíceos, conteniendo hidroxilos puente y grupos silanoles como principales centros activos, respectivamente. Tanto la oxima como la amida son capaces de entrar en los poros de la zeolita Beta y MCM-41,³⁷ por lo que la comparación de los resultados obtenidos en cada material nos permitirá evaluar el posible efecto de las dimensiones del poro en la actividad del catalizador.



Esquema 4.1. Reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima a acetanilida.

En la Figura 4.1 se presentan los espectros IR de la acetofenona, acetofenona oxima y acetanilida en un rango comprendido entre 1800 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} . El espectro de la acetofenona (Fig. 4.1a) muestra una banda intensa a 1685 cm^{-1} característica de la tensión

$\nu(\text{C}=\text{O})$, un doblete a 1600 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} de la tensión del enlace $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo aromático, y dos bandas a 1450 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} que se atribuyen a las frecuencias de enlace asimétricas ($\delta_{\text{asim}}(\text{CH}_3)$) y simétricas ($\delta_{\text{sim}}(\text{CH}_3)$) del grupo metilo CH_3 , respectivamente. El espectro de la acetofenona oxima (Figura 4.1b) presenta una banda ancha a 1645 cm^{-1} de intensidad moderada característica de la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, un pico a 1500 cm^{-1} de la tensión del enlace $\nu(\text{C}=\text{C})$ del anillo aromático, y dos bandas a 1445 cm^{-1} y 1365 cm^{-1} , que se atribuyen a las frecuencias de enlace asimétricas y simétricas del grupo metilo CH_3 , respectivamente; el hombro a 1480 cm^{-1} puede asignarse a la tensión de enlace del grupo OH , $\delta(\text{OH})$.³⁸ La Figura 4.1c muestra el espectro IR de la acetanilida, el grupo metilo da dos bandas a 1435 y 1368 cm^{-1} , ligeramente desplazadas respecto al de la acetofenona oxima, y el anillo aromático produce una banda a 1600 cm^{-1} y un doblete a 1500 y 1487 cm^{-1} . Las bandas más características de la acetanilida son la amida I $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1665 cm^{-1} y la amida II que engloba la $\delta(\text{NH})$ y la simétrica $\nu(\text{NHC}=\text{O})$ a 1556 cm^{-1} .³⁸ Por lo tanto, analizando la región $1500\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$, podríamos distinguir perfectamente las moléculas: acetofenona (1685 cm^{-1}), acetofenona oxima (1645 cm^{-1}) y acetanilida (1665 y 1556 cm^{-1}). Estas bandas aparecen subrayadas en la Figura 4.1.

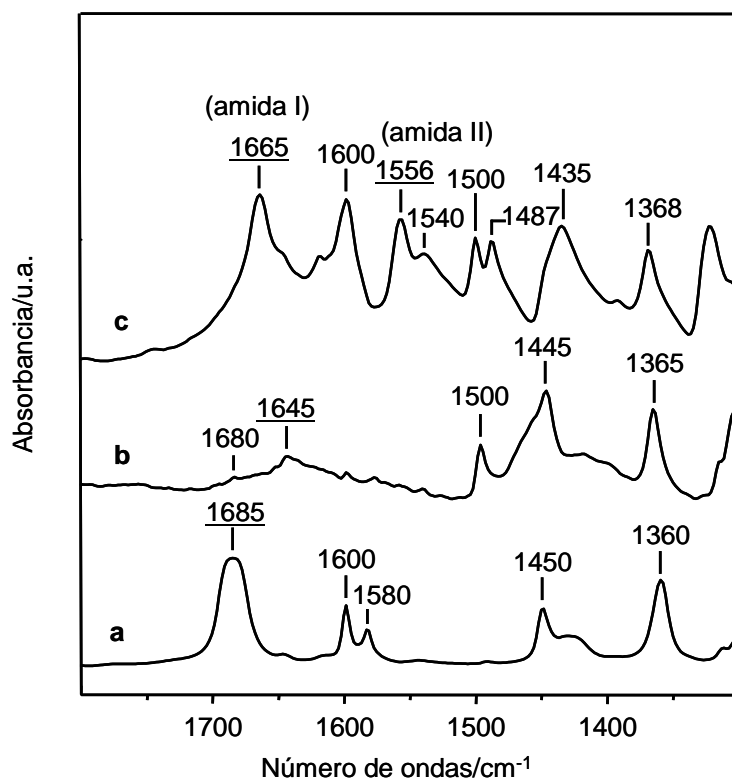


Figura 4.1. Espectros IR de la a) acetofenona, b) acetofenona oxima y c) acetanilida libres registrados a 298 K.

4.3.1. Sólidos puramente silíceos.

Si-Beta-OH

La Figura 4.2 muestra los espectros IR de la acetofenona oxima y acetanilida adsorbidas en la zeolita Si-Beta-OH en un rango comprendido entre 1800 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} .

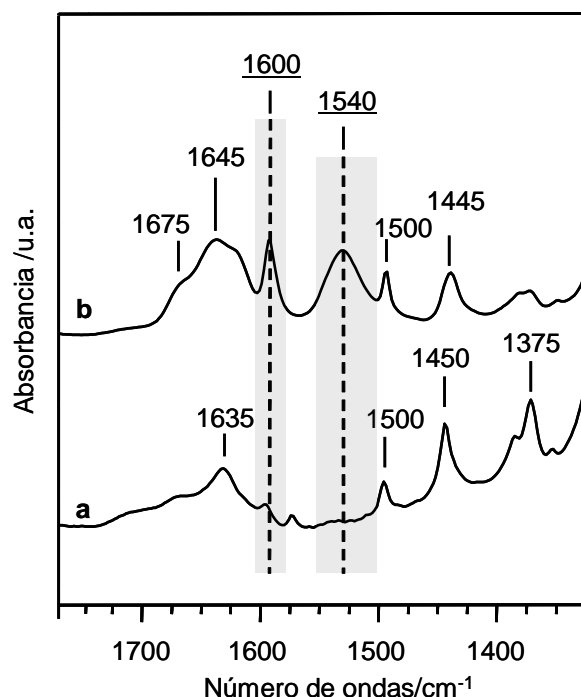


Figura 4.2. Espectros IR de la a) acetofenona oxima y b) acetanilida, adsorbidas sobre la zeolita Si-Beta-OH a 293 K. Las regiones marcadas indican las bandas de interés.

El espectro de la acetofenona oxima (Fig. 4.2a) presenta las bandas correspondientes al grupo metilo CH_3 (1450 cm^{-1} y 1375 cm^{-1}) y al anillo aromático (1500 cm^{-1}) descritas en el párrafo anterior y una banda ancha y de intensidad moderada, característica de la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ a 1635 cm^{-1} .³⁸ Esta banda se desplaza a frecuencias bajas (1635 cm^{-1}) respecto a la de la acetofenona oxima libre (1645 cm^{-1}), lo que sugiere que interacciona con la zeolita.

El espectro IR de la acetanilida en la zeolita Si-Beta-OH (Fig. 4.2b), es algo diferente al de la amida libre (Fig. 4.1c), indicando que existe una interacción entre la amida y la zeolita. La banda característica amida I $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la acetanilida aparece ancha y compleja, presentando un máximo a 1645 cm^{-1} , y la banda amida II que engloba la $\delta(\text{NH})$ y la simétrica

$\nu_{\text{sim}}(\text{NHC}=\text{O})$ a 1540 cm^{-1} .³⁸ Además de éstas, presenta las dos bandas características del grupo metilo, y dos más a 1600 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} del anillo aromático. Se obtienen espectros IR similares cuando la oxima se adsorbe en los materiales silíceos Si-Beta-OH (Fig. 4.3a), Si-Beta (Fig. 4.4a) y mesoporoso MCM-41 (Fig. 4.5a). Los datos espectrales más distintivos de la acetanilida comparada con la acetofenona oxima son la banda a 1600 cm^{-1} del anillo aromático y la banda amida II a 1540 cm^{-1} . Por tanto, estas dos bandas nos indicarán la formación de acetanilida, y su evolución nos permitirá seguir la reacción de Beckmann.

La Figura 4.3 muestra los resultados obtenidos tras tratar la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Si-Beta-OH a temperaturas crecientes hasta 523 K. Las dos bandas a 1600 y 1540 cm^{-1} características de la acetanilida en zeolitas silíceas se hacen evidentes en el espectro de la Fig. 4.3b, lo que indica que la reacción de transposición de Beckmann se produce a 373 K. Debemos apuntar, sin embargo, que no es posible determinar la extensión de la reacción debido a la superposición de las diferentes bandas. Cuando la temperatura de reacción aumenta hasta 523 K, el espectro obtenido es muy similar al de la acetanilida adsorbida sobre Si-Beta-OH (ver Fig. 4.2b), sugiriendo que la transformación de la oxima se ha completado.

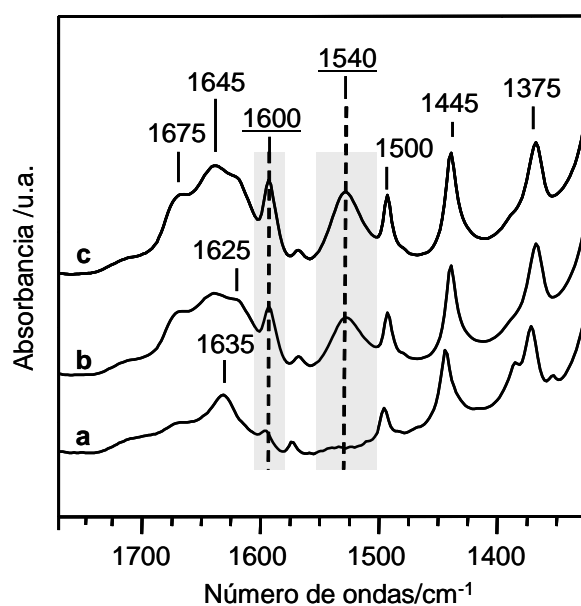


Figura 4.3. Espectros IR de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Si-Beta-OH a) a 293 K, y tras calentar a b) 373 K y c) 523 K. Las regiones marcadas indican las bandas de interés.

Si-Beta

Los espectros infrarrojo obtenidos para la reacción de la acetofenona oxima en la zeolita Si-Beta se presentan en la Figura 4.4. Las tres bandas del grupo metilo y el anillo aromático en el espectro registrado antes del tratamiento térmico (ver Fig. 4.4a) indican la presencia de acetofenona oxima. Cuando la muestra se calienta a vacío a 373 K (ver Fig. 4.4b), el contenido en orgánico de la muestra decrece y desaparecen completamente a 523 K (Fig. 4.4c), mientras que las bandas a 1600 cm^{-1} y amida II, indicativas de la formación de acetanilida, no se observan. Los resultados descritos en la Figura 4.4 sugieren que la interacción de la oxima con la zeolita Si-Beta es débil, y que la transposición de Beckmann no se produce.

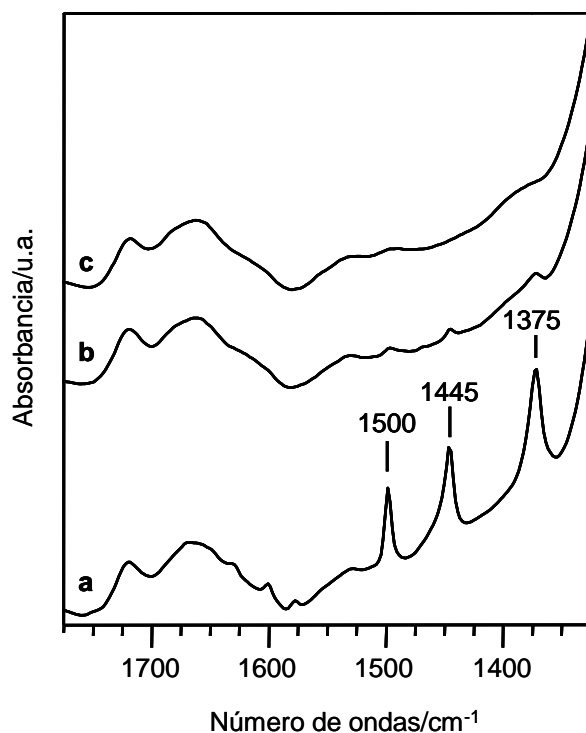


Figura 4.4. Espectros IR de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Si-Beta a) a 293 K, y tras calentar a b) 373 K y c) 523 K.

Si-MCM-41

Los espectros que describen la reacción de transposición de la acetofenona oxima sobre el material mesoporoso Si-MCM-41 se presentan en la Figura 4.5. A temperatura ambiente aparecen las bandas características de la acetofenona oxima, una banda ancha a 1635 cm^{-1} de la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, dos señales intensas a 1445 y 1375 cm^{-1} correspondientes al grupo metilo CH_3 y a 1500 cm^{-1} del anillo aromático. Tras calentar a 373 K (Fig. 4.5b), aparecen bandas muy débiles a 1600 y 1540 cm^{-1} , que sugieren que la concentración de acetanilida en la muestra debe ser relativamente baja. Estas dos bandas se hacen más evidentes tras calentar la muestra a 523 K , indicando que la oxima se transforma en acetanilida sobre el mesoporoso Si-MCM-41.

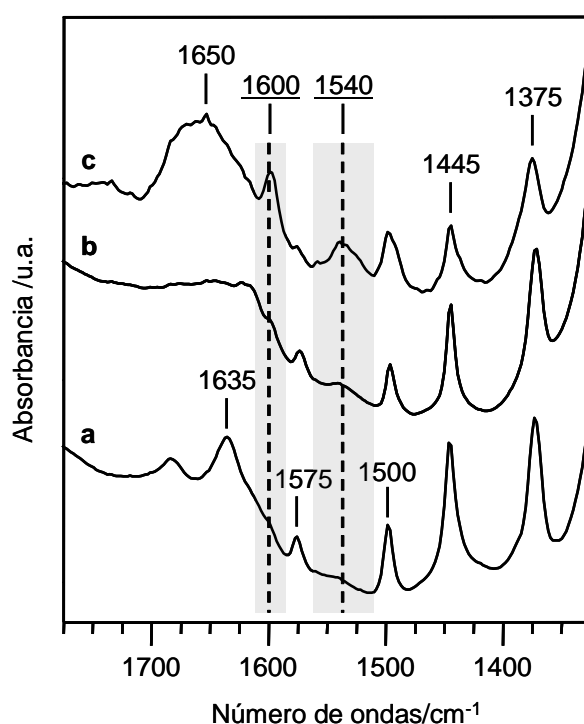


Figura 4.5. Espectros IR de la acetofenona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso Si-MCM-41 a) a 293 K , y tras calentar a b) 373 K y c) 523 K . Las regiones marcadas indican las bandas de interés.

Estos resultados y los espectros infrarrojo en la región hidroxilo de las muestras puramente silíceas Si-Beta-OH, Si-Beta y Si-MCM-41, sugieren que los grupos silanoles aislados (internos y externos) y enlazados débilmente por puentes de hidrógeno o vecinales (banda a 3690 cm^{-1}) presentes en la zeolita Si-Beta, no son activos para dar la reacción de transposición de Beckmann. La presencia de silanoles con fuertes enlaces de hidrógeno en la región $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ en la zeolita Si-Beta-OH hace posible que la reacción ocurra. Los centros hidroxilo enlazados por puentes de hidrógeno presentes en el mesoporoso MCM-41 (banda muy ancha alrededor de 3550 cm^{-1}) son también activos en la reacción de Beckmann; sin embargo, la temperatura requerida para que se produzca la reacción es mayor que en la zeolita Si-Beta-OH. Esta diferencia en actividad puede explicarse por efectos de confinamiento del reactivo situado en el interior de los poros de tamaño pequeño de la zeolita y/o debido a las ligeras diferencias de acidez de los centros activos. Por tanto, nuestros resultados sugieren que los silanoles aislados no son activos y que se requiere la presencia de silanoles enlazados por puentes de hidrógeno que producen bandas IR en la región $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ para que se produzca la reacción de transposición de Beckmann.

4.3.2. Aluminosilicatos.

Los resultados obtenidos en la reacción de transposición de la acetofenona oxima sobre la zeolita ácida Al-Beta-OH y el material mesoporoso Al-MCM-41 se describen en las Figuras 4.6 y 4.7, respectivamente. A primera vista, es evidente que los espectros IR difieren bastante de los registrados para los materiales silíceos (Figs. 4.2 a 4.5); las principales señales espectrales de la acetofenona oxima y la acetanilida dependen de si se adsorben sobre aluminosilicatos o sólidos silíceos (comparar Figs. 4.2a, y 4.6a; y Figs. 4.2b y 4.6d). La principal diferencia en el espectro reside en la intensidad relativa de la banda ν (C=C) del anillo aromático a $1495\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ y $1590\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$: sólo la primera es evidente en las muestras puramente silíceas Si-Beta-OH, Si-Beta y Si-MCM-41 (Figs. 4.3a, 4.4a y 4.5a), mientras que la segunda sólo aparece cuando la oxima se adsorbe en los materiales que contienen aluminio, Al-Beta-OH y Al-MCM-41 (Figs. 4.6a y 4.7a). El espectro de la acetanilida adsorbida sobre sólidos que contienen centros ácidos Brønsted (Fig. 4.6d) se caracteriza por la ausencia de la banda amida II (que aparece a 1540 cm^{-1} en las muestras silíceas), y la mayor intensidad y definición de la banda amida I a $1620\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ (más débil,

ancha y compleja en los sólidos silíceos). Por tanto, la formación de la acetanilida en los catalizadores ácidos puede reconocerse por la aparición de dos bandas, una intensa a 1620-1630 cm^{-1} de amida I, y otra a 1495 cm^{-1} del anillo aromático, que no aparecen en el espectro de la acetofenona oxima.

Al-Beta-OH

La Figura 4.6 muestra los espectros IR registrados para la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima utilizando la zeolita Al-Beta-OH como catalizador.

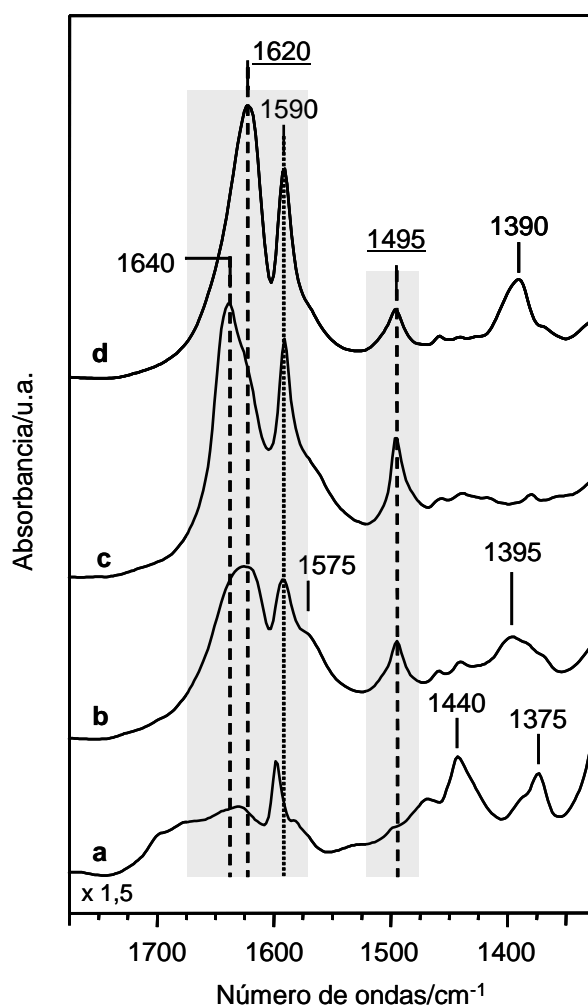


Figura 4.6. Espectros IR de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH a) a 293 K, y tras calentar a b) 373 K y c) 523 K. d) Espectros IR de la acetanilida adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH. Las regiones marcadas indican las bandas de interés.

Los cambios observados tras calentar la muestra a 373 K, es decir, la aparición de una banda a 1495 cm^{-1} y el aumento de intensidad de la banda ancha a 1620 cm^{-1} , constituye una

clara indicación de la formación de la acetanilida. Cuando la temperatura de reacción se aumenta hasta 523 K, los cambios observados en el espectro sugieren que la cantidad de acetanilida ha aumentado.

Al-MCM-41

Se obtienen resultados similares cuando la reacción tiene lugar con el material mesoporoso Al-MCM-41, descrito en la Fig. 4.7, y no se observan diferencias importantes entre ambos catalizadores.

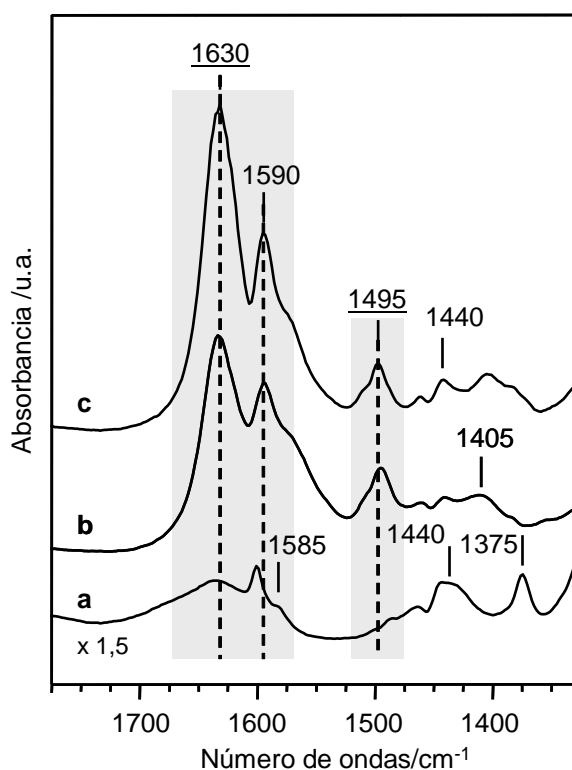


Figura 4.7. Espectros IR de la acetofenona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso Al-MCM-41 a) a 293 K, y tras calentar a b) 373 K y c) 523 K. d) Las regiones marcadas indican las bandas de interés.

Los resultados obtenidos hasta el momento indican que los centros ácidos Brønsted en la zeolita Al-Beta-OH y el material mesoporoso Al-MCM-41 son activos en la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima a acetanilida incluso a bajas temperaturas (373 K), de acuerdo con resultados publicados previamente en fase líquida.³ La transposición de Beckmann de la acetofenona oxima utilizando catalizadores sólidos ha sido

investigada previamente.^{1,5} En estas publicaciones, la hidrólisis de la oxima para dar acetofenona fue considerada como una reacción competitiva, y en la referencia,⁵ los autores describen la formación de la N-metilbenzamida, el isómero de la acetanilida, en catalizadores sólidos ácidos.

Al-Beta-OH

La comparación del espectro IR de la acetofenona oxima transformada a acetanilida tras calentar la muestra a 573 K con los de la acetanilida y N-metilbenzamida adsorbidos en la zeolita ácida Al-Beta-OH mostrados en la Figura 4.8 no permite confirmar o descartar completamente la formación de este último isómero durante la reacción. La única banda que distingue al isómero N-metilbenzamida es la que aparece a 1550 cm^{-1} , atribuida a la banda amida II que engloba la $\delta(\text{NH})$ y la simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{NHC}=\text{O})$. Esta banda no se observa en el espectro registrado después de la reacción de la acetofenona oxima en Al-Beta-OH a 573 K, lo que sugiere que el único producto de transposición que se observa por IR en la reacción es la acetanilida. No obstante, los resultados obtenidos por RMN en el capítulo 5 de esta tesis indican la formación de ambos isómeros cuando la acetofenona oxima reacciona en catalizadores que contienen centros ácidos Brönsted (Al-Beta-OH, Al-ZSM-5 y Al-MCM-41).

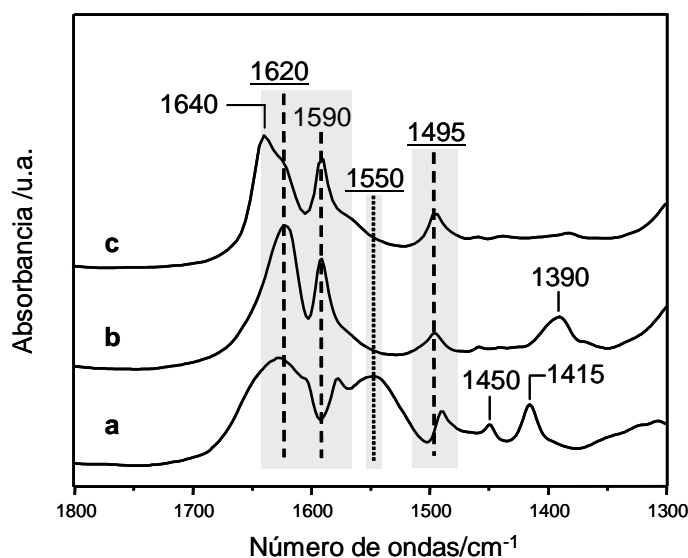


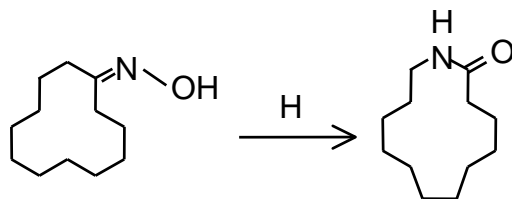
Figura 4.8. Espectros IR de a) N-metilbenzamida y b) acetanilida adsorbidas sobre la zeolita Al-Beta-OH a 293 K y c) acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH tras calentar a 523 K.

Las diferencias observadas en el espectro IR de las moléculas orgánicas adsorbidas en los catalizadores puramente silíceos y conteniendo aluminio, indican que la interacción de la oxima y la amida con la estructura inorgánica cambia dependiendo de la presencia de ácidos Brönsted o grupos silanoles. En este sentido, se ha descrito previamente que los grupos hidroxilo puente protonan a la oxima en su átomo de N a temperatura ambiente, mientras que los grupos silanoles únicamente forman enlaces de hidrógeno.³⁹ Ninguna de las modificaciones observadas en los espectros infrarrojo de la oxima adsorbida sobre centros ácidos Brönsted puede interpretarse claramente como la N-protonación; sin embargo, los cambios en los modos de adsorción de ambas, la acetofenona oxima y la acetanilida, reflejan diferencias en la interacción de la molécula orgánica con el catalizador.

4.4. Reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima a laurolactama.

Como se ha mencionado anteriormente, la transposición de la ciclohexanona oxima sobre zeolitas tipo MFI es, de hecho, el sistema catalítico más estudiado en la reacción de Beckmann. De todas formas, no existe un consenso general acerca de si existen problemas de difusión de la caprolactama, e incluso de la ciclohexanona oxima a través de los poros de la zeolita tipo MFI.^{3,15,19,20,25-29} Consecuentemente, no se ha establecido todavía si los centros que son activos en la reacción de transposición de Beckmann se encuentran localizados en la superficie externa o en el interior de los cristales de la zeolita.

Para investigar dónde están situados los centros activos de la reacción, hemos elegido la reacción de transposición de la ciclododecanona oxima a laurolactama (ver esquema 4.2) sobre la zeolita tipo MFI pura sílice y con aluminio. Estas moléculas voluminosas (0.9 nm) no pueden penetrar en los microporos de la MFI (0.5 nm), y la reacción únicamente podrá ocurrir en los centros localizados en la superficie externa de los cristales. Para ayudarnos en la interpretación de los espectros infrarrojo, también hemos utilizado como catalizador el material MCM-41, que permite la difusión del reactivo y el producto sin dificultad a través de los mesoporos (3.0 nm).



Esquema 4.2. Reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima a laurolactama.

Las Figuras 4.9a y 4.9b muestran los espectros IR de la ciclododecanona oxima y laurolactama, respectivamente. Ambos contienen dos bandas en la región 1440-1500 cm^{-1} asignados a $\delta(\text{CH}_2)$, más intensos para la oxima que para la lactama. La ciclododecanona oxima se caracteriza por un pico débil a 1672 cm^{-1} atribuido a la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$, mientras que las bandas más características de la laurolactama (Figura 4.9b) son una banda amida I $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1640 cm^{-1} muy intensa, y la banda amida II que engloba la $\delta(\text{NH})$ y la simétrica $\nu_{\text{sim}}(\text{NHC}=\text{O})$ a 1550 cm^{-1} . Por lo tanto, al igual que en la transposición de la acetofenona oxima utilizando catalizadores ácidos (Al-Beta-OH y Al-MCM-41), el aumento de intensidad de la banda en la región 1620-1650 cm^{-1} y la aparición de la banda amida II a 1550 cm^{-1} pueden tomarse como evidencias de la formación de la laurolactama.

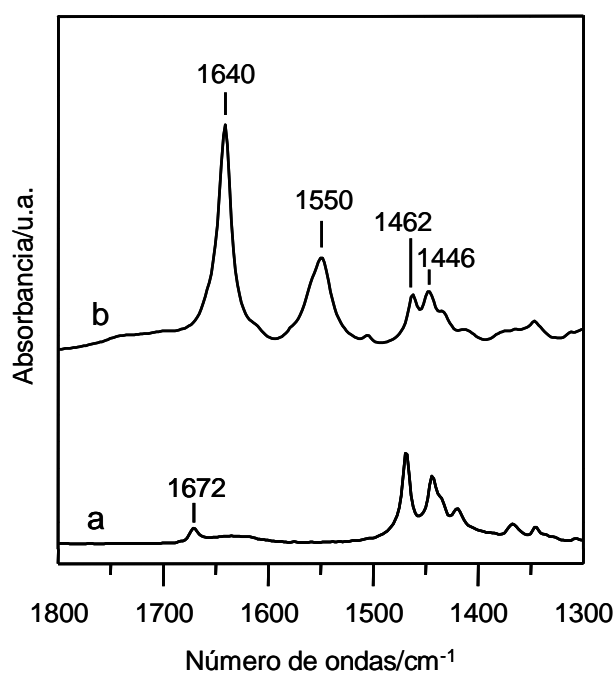


Figura 4.9. Espectros IR de la a) ciclododecanona oxima y b) laurolactama libres.

4.4.1. Aluminosilicatos.

Al-MCM-41

Los espectros infrarrojos de la ciclododecanona oxima libre y adsorbida sobre Al-MCM-41 y tratada a temperaturas crecientes se presentan en la Fig. 4.10. El espectro a temperatura ambiente (Fig. 4.10b) da una banda ancha centrada a aproximadamente 1640 cm^{-1} atribuida a la tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$. Cuando el sistema se calienta a 373 K (Fig. 4.10c), aparecen dos bandas, una muy intensa a 1630 cm^{-1} y otra a 1565 cm^{-1} , asignadas a la banda amida I y amida II de la lauro lactama, respectivamente, indicando que la reacción de transposición de Beckmann ocurre. Si continuamos calentando el sistema a 473 K (Fig. 4.10d) únicamente se observa una pequeña disminución en la intensidad del espectro, que es más acusada a 573 K (Fig. 4.10e), lo que sugiere que la lactama se desorbe del catalizador Al-MCM-41.

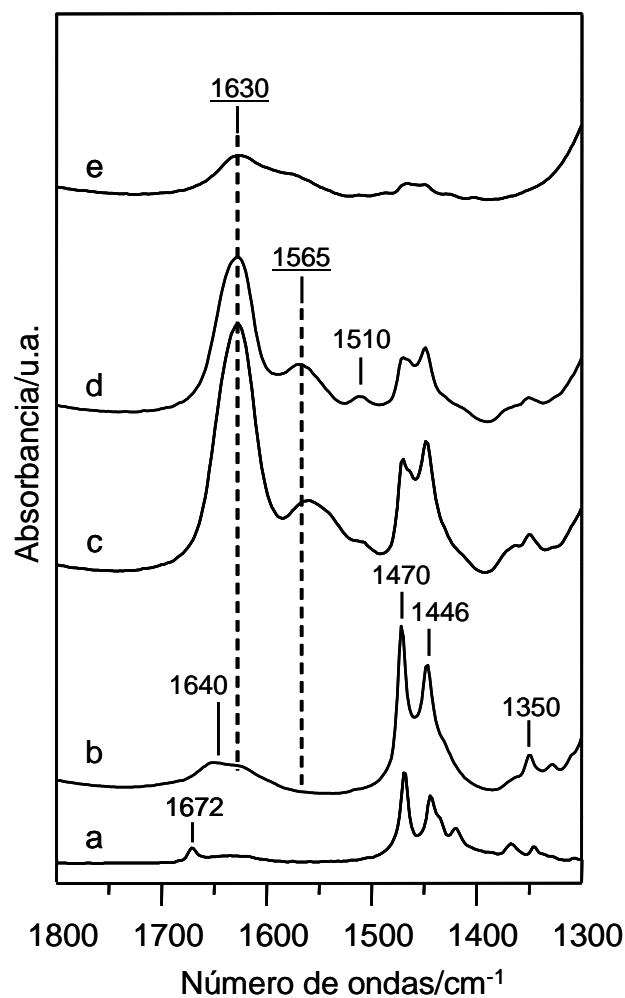


Figura 4.10. Espectros IR de la ciclododecanona oxima a) libre y adsorbida sobre el material mesoporoso Al-MCM-41 a b) 293 K y tras calentar a c) 373 K , d) 473 K , y e) 573 K .

Al-ZSM-5

Las Figuras 4.11a y 4.11d muestran los espectros IR de la ciclododecanona oxima y lauro lactama, respectivamente, con la zeolita Al-ZSM-5. Cuando la lauro lactama se mezcla con la zeolita Al-ZSM-5 se observa la banda intensa amida I ($1625\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$) y la banda amida II débil (1546 cm^{-1}). El espectro de la ciclododecanona oxima con la zeolita Al-ZSM-5 (Figura 4.11a) muestra una banda ancha a 1650 cm^{-1} que corresponde, principalmente, a la banda combinación de los enlaces Si-O, mientras que las dos bandas $\delta(\text{CH}_2)$ aparecen relativamente débiles, y la frecuencia $\nu(\text{C}=\text{N})$ no se distingue.

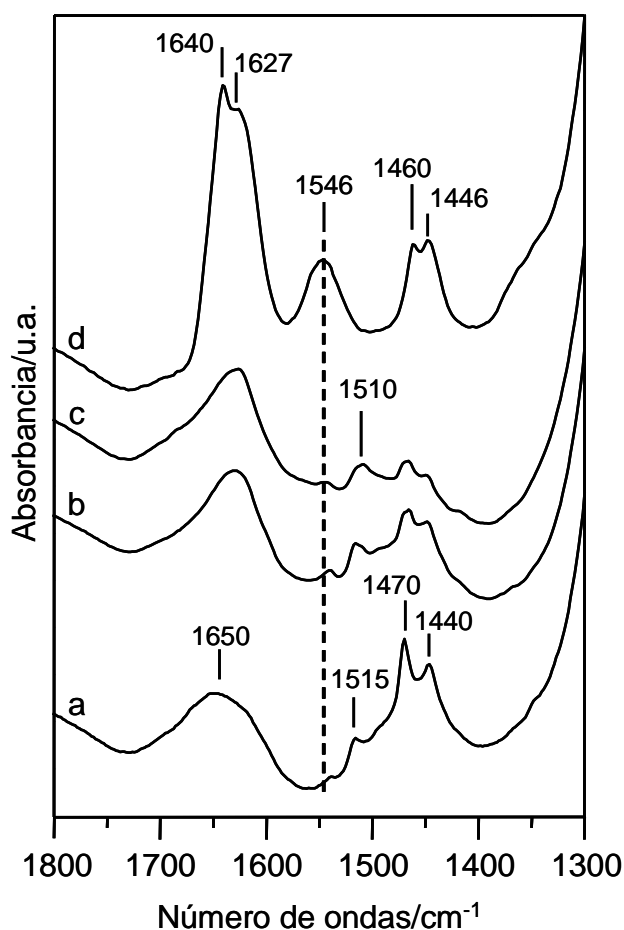


Figura 4.11. Espectros IR de la ciclododecanona oxima sobre la zeolita Al-ZSM-5 a) a 293 K, y tras calentar a b) 373 K y c) 473 K. d) Espectro de la lauro lactama mezclada con Al-ZSM-5.

Estas observaciones sugieren que sólo una pequeña cantidad de oxima permanece en el sólido después de evacuar a temperatura ambiente, en concordancia con el pequeño número de centros ácidos Brønsted situados en la superficie externa de los cristales, que son los

únicos centros accesibles a la ciclododecanona oxima de tamaño mayor que los poros de la zeolita MFI. La intensidad relativa de las bandas $\delta(\text{CH}_2)$ decrece progresivamente tras calentar a 373 K, y casi desaparecen a 473 K (ver Figura 4.11 b-c), aunque es posible distinguir una banda muy débil a 1546 cm^{-1} (misma posición que la banda amida II), lo que sugiere la formación de lauro lactama en la zeolita Al-ZSM-5.

Los resultados obtenidos en la reacción de la ciclododecanona oxima utilizando el material mesoporoso MCM-41 y la zeolita MFI como catalizadores no permiten extraer conclusiones definitivas sobre la actividad de los centros ácidos Brønsted presentes en la superficie de la zeolita MFI. Los grupos hidroxilo ácidos del material mesoporoso Al-MCM-41 son activos en la transposición de Beckmann, sin embargo, únicamente una pequeña cantidad de ciclododecanona oxima se adsorbe sobre la zeolita Al-ZSM-5, probablemente debido a la baja concentración de centros ácidos en la superficie de los cristales de la zeolita. No obstante, los resultados de IR obtenidos al estudiar la reacción de la ciclododecanona oxima sugieren que los centros ácidos Brønsted situados en la superficie de la zeolita MFI son activos en la transposición. Este resultado se confirma utilizando la RMN de sólidos (ver capítulo 6).

Se obtienen algunas diferencias al comparar los resultados obtenidos para la reacción de la acetofenona y ciclododecanona oximas sobre el sólido mesoporoso Al-MCM-41. La intensidad de las bandas de IR del producto de reacción lauro lactama disminuyen tras el tratamiento a 473 K mientras que las bandas de IR de la acetanilida aumentan tras calentar a 523 K. La baja temperatura de desorción de la lauro lactama sugiere una débil interacción con los centros ácidos Brønsted del sólido mesoporoso comparada con la acetanilida.

4.4.2. Sólidos puramente silíceos.

Silicalita-“nests”

Los espectros IR de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre la zeolita Silicalita-“nests” y tratados a temperaturas crecientes se presentan en la Figura 4.12. Cuando la ciclododecanona oxima se mezcla con la zeolita Silicalita-“nests” y se evacua a temperatura ambiente, el espectro presenta la banda que proviene de la combinación de bandas de Si-O de

la zeolita, mientras que las bandas $\delta(\text{CH}_2)$ son muy débiles y desaparecen tras evacuar el sistema a 473 K, no encontrándose evidencias en el espectro de la formación de lauro lactama, lo que sugiere que la reacción no se produce. Estos resultados indican que los centros silanoles “nests” localizados en la superficie del catalizador MFI no son activos en la reacción, ya sea por su débil acidez o debido a su baja concentración en la superficie de los cristales de la zeolita.

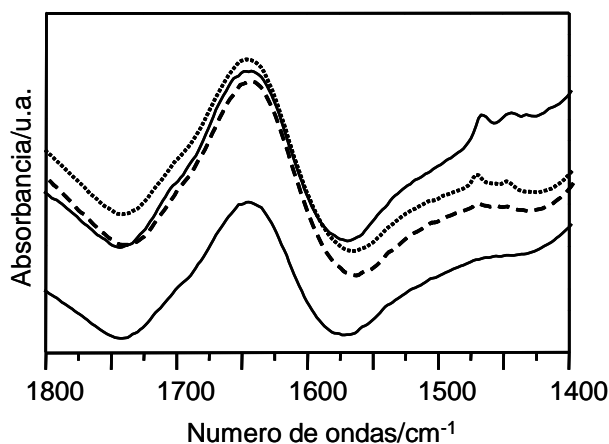


Figura 4.12. Espectros IR de la ciclododecanona oxima sobre la zeolita Silicalita-“nests” a 298 K (línea continua), y tras calentar a 473 K (línea punteada) y 573 K (línea discontinua). El espectro de la zeolita Silicalita-“nests” deshidratada a 673 K se incluye en la figura para poder comparar.

4.5. Conclusiones.

Los resultados obtenidos mediante medidas *‘in situ’* de IR de la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima y la ciclododecanona oxima indican que los centros ácidos Brønsted localizados en los micro- y meso-poros de las zeolitas y MCM-41, respectivamente, son activos en la reacción. Los grupos hidroxilo aislados o silanoles vecinales enlazados débilmente por puentes de hidrógeno en el interior de los poros de la zeolita parecen no ser activos (bandas de infrarrojo en el intervalo 3700-3600 cm⁻¹). Los grupos silanol enlazados por puentes de hidrógeno que dan bandas en la región de infrarrojo de 3300 a 3600 cm⁻¹, cuya acidez es ligeramente más fuerte, son activos para dar la reacción. Cuando se consideran los tamaños de poro, los microporos parecen ser más favorables que los mesoporos, probablemente debido a una cierta activación de la molécula de oxima por efectos de confinamiento.

Los resultados obtenidos en la reacción de transposición de la ciclododecanona oxima sobre los catalizadores tipo MFI sugieren que los centros ácidos Brønsted localizados en la superficie externa de los cristales son activos en la transposición de Beckmann, mientras que los silanoles externos parecen no ser reactivos. Cuando se consideran los dos sustratos, la ciclododecanona oxima resulta ser menos reactiva que la acetofenona oxima en los catalizadores estudiados en este trabajo, mientras que la interacción con los centros activos es más débil para la lauro lactama que para la acetanilida.

4.6. Bibliografía.

- (1) Landis, P., Venuto, P. B. *J Catal.* **1966**, *6*, 245-252.
- (2) Aucejo, A., Burguet, M. C., Corma, A., Fornes, V. *Appl. Catal.* **1986**, *22*, 187-200.
- (3) Cambor, M. A., Corma, A., Garcia, H., Semmer-Herlédan, V. Valencia, S. *J. Catal.* **1998**, *177*, 267-272.
- (4) Komatsu, T., Maeda, T., Yashima, T. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, *35*, 173.
- (5) Gutierrez, E., Aznar, A. J., Ruiz-Hitzky, E. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *59*, 539-547.
- (6) Yashima, T., Oka, N., Komatsu, T. *Catal. Today.* **2002**, *73*, 23-28.
- (7) Curtin, T., McMonagle, J.B., Hodnett, B.K. *Appl. Catal* **1992**, *93*, 75-89.
- (8) Dai, L. X., Koyama, K., Miyamoto, M., Tatsumi, T. *Appl Catal A: General* **1999**, *189*, 237-242.
- (9) Dai, L.-X., Koyama, K., Tatsumi, T. *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 211-214.
- (10) Sato, H., Hirose, K., Ishii, N., Umada, Y. *U. S. Patent Sumitomo Chemical Co., Ltd.* **1987**, *4*.
- (11) Sato, H., Hirose, K., Kitamura, S. *Nippon Kagaku Kaishi.* **1989**, 548-554.
- (12) Sato, S., Urabe, K., Izumi, Y. *J. Catal.* **1985**, *102*, 99-108.
- (13) Sato, H., Ishii, N., Hirose, K., Nakamura, Y. *Stud Surf Sci Catal.* **1986**, *28*, 755-762.
- (14) Sato, S., Hasebe, S., Sakurai, H., Urabe, K., Izumi, Y. *Appl. Catal.* **1987**, *29*, 107-115.
- (15) Sato, H., Hirose, K., Kitamura, S., Nakamura, Y. *Stud. Surface. Sci. Catal.* **1989**, *49*, 1213.
- (16) Sato, H., Hirose, K., Ishii, N., Umada, Y. *Chem. Lett.* **1993**, 1765-1766.
- (17) Sato, H. *Catal. Rev-Sci. En.* **1997**, *39*, 395-424.
- (18) Hölderich, W. F. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, *46*, 193-209.
- (19) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **1999**, *186*, 12.
- (20) Hölderich, W. F., Röseler, J., Heitmann, G., Liebens, A. T. *Catal Today.* **1997**, *37*, 353-366.
- (21) Röseler, J., Heitmann, G., Hölderich, W. F. *Appl Catal A: General.* **1996**, *144*, 319-333.
- (22) Hölderich, W. F., Heitmann, G. *Catal Today.* **1997**, *38*, 223-233.
- (23) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Hölderich, W. F. *Appl. Catal. A.* **1999**, *185*, 99.
- (24) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Niederer, J. P. M., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **2000**, *194*, 122.
- (25) Ichihashi, H., Ishida M., Shiga A., Kitamura M., Suzuki T., Suenobu K., Sugita, K. *Catal. urv. Asia* **2003**, *7*, 261.
- (26) Yashima, T., Oka, N., Komatsu, T. *Catal. Today.* **1997**, *38*, 249.
- (27) Takahashi, T., Nasution, M. N. A., Kai, T. *Applied Catal.A. General* **2001**, *210*, 339.
- (28) Yashima, T., Miura, K., Komatsu, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *84*, 1897.
- (29) Kath, H., Gläser, R., Weitkamp, J. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24*, 2.
- (30) Flego, C. y. D., L. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *60*, 263.
- (31) Young-min Chung, J.-K. R. *J. Mol. Catal. A: Chemical.* **2001**, *175*, 249-257.
- (32) Fernández, A. B., Marinas, A., Blasco, T., Fornés, V., Corma, A. *J Catal.* **2006**, *243*, 270-277.
- (33) Kiricsi, I., Flego, C., Parker Jr. W. O. , Millini, R., Perego, C., Bellusi, G. *J. PHys. Chem. A.* **994**, *98*, 4627.
- (34) Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Marchese, L., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M. *J. PHys. Chem. A.* **1992**, *96*, 4991.
- (35) Bordiga, S., Ugliengo, P., Damin, A., Lamberti, C., Spoto, G., Zecchina, A., Spanò, G., Buzzoni, R., L- Dalloro, Rivetti, F. *Topics in Catalysis* **2001**, *15*, 43.
- (36) Blasco, T., Cambor, M.A., Corma, A., Esteve, P., Guil, xJ.M., Martínez, A., Perdigón-Melón, J.A., Valencia, S. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 75.
- (37) *De acuerdo con las energías de interacción calculadas mediante mecanismos moleculares utilizando el software Cerius2 (version 3.5)*
- (38) Bellamy, L. J. *The infrared spectra of Complex Molecules, John Wiley and Sons, New York.* **1975**.
- (39) Fernández, A. B., Boronat, M., Blasco, T., Corma, A. *Angewandte Chemie.* **2005**, *44*, 2370-2373.

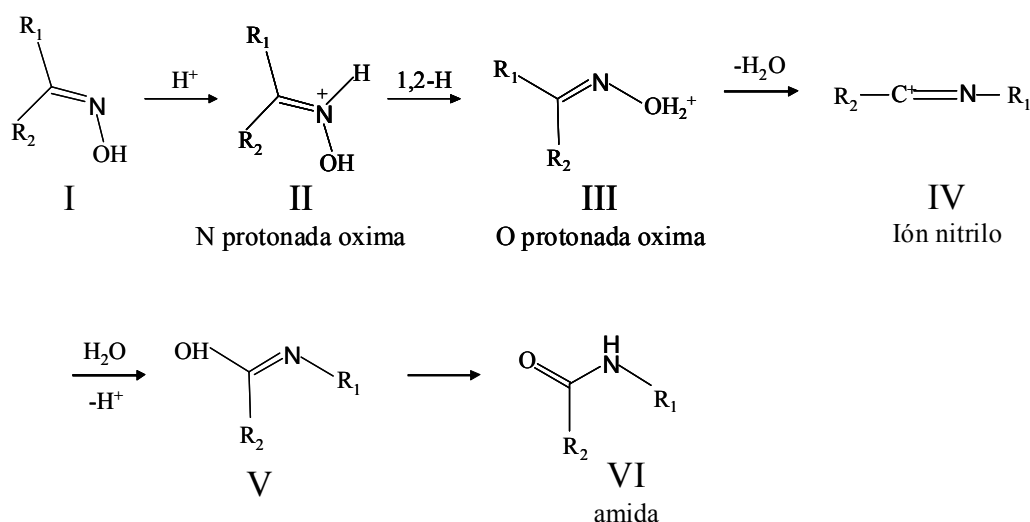
Capítulo 5

**Estudio de la reacción de transposición de
Beckmann de la acetofenona oxima
por RMN *'in situ'* y cálculos teóricos.**

5. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima por RMN *'in situ'* y cálculos teóricos.

5.1. Introducción.

Aunque se han propuesto varios mecanismos de reacción de la transposición de Beckmann,¹⁻⁶ todavía no se ha llegado a una conclusión definitiva acerca de cuál es el paso determinante de la reacción y no existen evidencias experimentales que ratifiquen ninguno de ellos. Cálculos teóricos del mecanismo en centros ácidos sugieren que el primer paso es la protonación en el átomo de N,^{1,2,6} y recientemente hemos aportado datos experimentales que apoyan esta teoría.⁷ El mecanismo de reacción más aceptado incluye como primer paso la protonación del átomo de N de la oxima y se describe en el Esquema 5.1.⁸



Esquema 5.1. Mecanismo generalmente aceptado de la reacción de transposición de Beckmann.

Con objeto de profundizar en el conocimiento de la interacción de la oxima con los centros activos de las zeolitas y la actividad de éstos en la reacción de transposición de Beckmann, hemos estudiado la reacción de la acetofenona oxima a acetanilida utilizando RMN de sólidos *'in situ'* y cálculos teóricos. Iniciamos el estudio con la acetofenona oxima por la posibilidad de trabajar con la molécula marcada isotópicamente en ^{13}C y ^{15}N , ya que la

ciclohexanona enriquecida en ^{13}C tiene un precio muy elevado. Los resultados obtenidos nos serán de gran ayuda para determinar la actividad de los distintos centros presentes en los catalizadores utilizados.

En el estudio por RMN se han utilizado zeolitas Beta con distinto tipo de centros, grupos silanoles y ácidos Brönsted. Con objeto de ver el efecto del tamaño de poro se amplió el estudio a la zeolita tipo MFI y al material mesoporoso MCM-41.

Con el propósito de ayudar y apoyar la interpretación de los espectros obtenidos experimentalmente, hemos calculado los desplazamientos químicos de RMN de ^{13}C y de ^{15}N de los complejos resultantes de la interacción de la acetofenona oxima y los posibles productos de reacción con los centros activos de la zeolita Beta, es decir, grupos silanoles y centros ácidos Brönsted, utilizando métodos químico-cuánticos. Para ello, se han utilizado los modelos $\text{Al}(\text{OSiH}_3)_3(\text{OH})\text{-OSiH}_3$ y $\text{Si}(\text{OSiH}_3)_3\text{OH}$ que representan un centro ácido Brönsted y un grupo silanol de la estructura tipo BEA, respectivamente, obtenidos como se describe en la parte experimental de esta tesis.

La comparación de los desplazamientos químicos calculados con los experimentales nos serán de gran utilidad para determinar el tipo de interacción que se está produciendo al adsorber la oxima en los distintos catalizadores, así como para la identificación de los productos de reacción sobre los distintos tipos de centros.

5.2. Cálculos teóricos.

Los centros activos de la zeolita Beta se simulan mediante clústers o agrupaciones de átomos que se aíslan de la estructura periódica del sólido y se tratan como sistemas moleculares (ver capítulo 3). En primer lugar se han calculado los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima en fase gas y en fase sólida. Para simular esta última se ha considerado un complejo formado por dos moléculas de oxima que interaccionan con dos enlaces de hidrógeno entre el grupo hidroxilo de una molécula y el átomo de N de la otra, como se muestra en la Figura 5.1. La geometría se obtiene optimizando libremente todas las coordenadas de los átomos (distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedro). Debido a que en el modelo hay dos átomos de nitrógeno y de carbono diferentes, se obtienen valores de desplazamiento químico ligeramente distintos para cada uno de ellos (δ_{calc}). Para comparar

con el valor experimental utilizaremos el valor promedio. Los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima en fase gas y fase sólida, calculados y medidos experimentalmente se muestran en la tabla 5.1. Aunque en el sólido habrá más interacciones, los desplazamientos calculados se ajustan bastante bien a los observados experimentalmente.

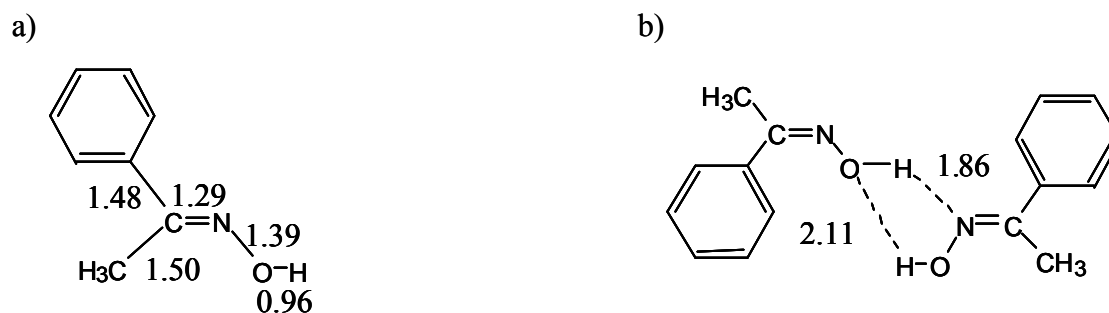


Figura 5.1. Distancias de enlace en amstrongs calculadas para la acetofenona oxima en fase gas (a) y en fase sólida (b).

Tabla 5.1. Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima en fase gas y sólida calculados y observados experimentalmente.

	Valores calculados (ppm)				Valores experimentales (ppm)	
	$\delta^{15}\text{N}$	$(\delta^{15}\text{N})_p$	$\delta^{13}\text{C}$	$(\delta^{13}\text{C})_p$	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$
Oxima (g)	-23.9		157.1			
Oxima (s)	-43.0		159.0		-36.8	155.8
	-30.4	-35.7	155.6	157.3		

P. Valor promedio

5.2.1. Estudio de la naturaleza de la interacción oxima-centro catalítico en la zeolita beta.

A continuación se presentan los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos del estudio de la interacción de la acetofenona oxima con los centros activos, ácidos Brønsted y grupos silanoles, y las posibles modificaciones por la presencia de un defecto estructural tipo silanol próximo en su entorno.

5.2.1.1. Interacción oxima-centro ácido Brönsted.

La Figura 5.2 muestra los modelos que describen los posibles modos de interacción de una molécula de acetofenona oxima con los clústers $\text{Al}(\text{OSiH})_4$ y $\text{Al}(\text{OSiH}_3)_3(\text{OH})\text{SiH}_3$ que representan un centro ácido Brönsted aislado y un centro ácido Brönsted con un silanol próximo en la zeolita beta, respectivamente.

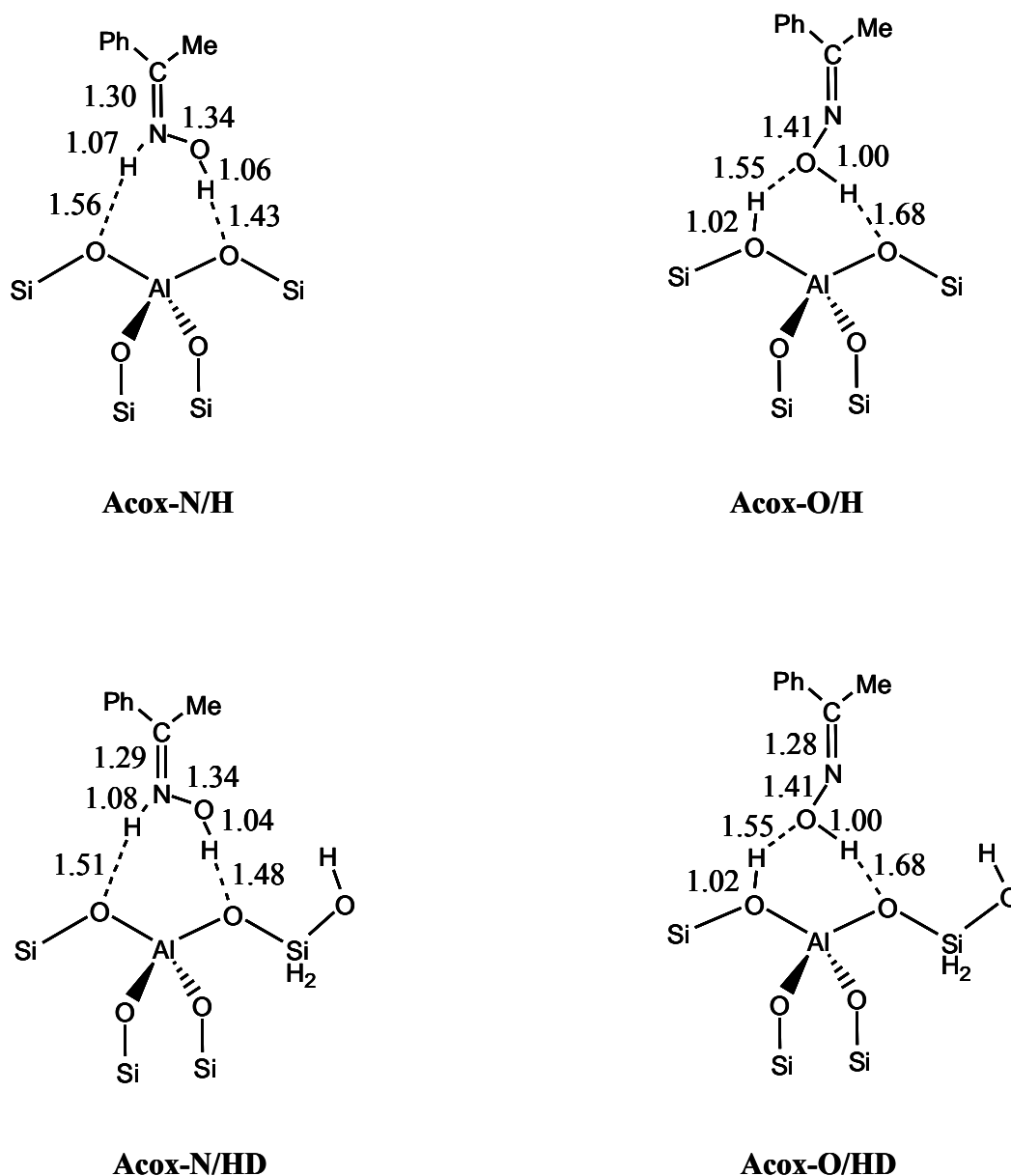


Figura 5.2. Estructuras optimizadas de la acetofenona oxima adsorbida sobre los clústers que representan un centro ácido Brönsted aislado (Acox-N/H y Acox-O/H) y con un silanol próximo (Acox-N/HD y Acox-O/HD) en la zeolita beta. Se consideran las interacciones a través del átomo de N (Acox-N/H y Acox-N/HD) y O (Acox-O/D y Acox-O/HD) de la oxima. Las distancias interatómicas se expresan en angstroms.

Estos complejos se han obtenido suponiendo que los centros ácidos Brønsted de la zeolita beta ácida sin silanoles próximos (H) y beta ácida con silanoles próximos (HD) interaccionan con el átomo de nitrógeno (N) u oxígeno (O) de la molécula de acetofenona oxima (Acox). También se indican las principales longitudes de enlace obtenidas tras la optimización de la geometría de los “clústers” usando el método de densidad funcional B3PW91/6-31G (d,p).⁹

Cuando se considera la adsorción de la acetofenona oxima en un centro ácido Brønsted presente en la zeolita Al-Beta y Al-Beta-OH (Figura 5.2), el complejo resultante de la interacción con el átomo de oxígeno de la oxima (Esquema Acox-O/H, Acox-O/HD) presenta distancias de enlace entre el átomo de H del grupo OH de la oxima y el átomo de oxígeno de la red zeolítica características de enlaces por puentes de hidrógeno. Lo mismo ocurre para las distancias calculadas entre el átomo de H del grupo silanol de la zeolita y el átomo de oxígeno de la oxima. De acuerdo con estos cálculos, no se produce transferencia del protón ácido de la zeolita y consecuentemente, la acetofenona oxima no se protona en su átomo de oxígeno. Sin embargo, se obtienen resultados distintos cuando la oxima interacciona a través del átomo de nitrógeno (Esquema Acox-N/H, Acox-N/HD). En este caso, la distancia de enlace entre el átomo de hidrógeno ácido de la zeolita y el átomo de nitrógeno de la oxima es muy pequeña, siendo una distancia típica de enlace N-H. Esto indica que se produce una transferencia completa del protón de la zeolita y por tanto, la formación de la oxima N-protonada.

No se observan diferencias apreciables en las distancias de enlace entre los complejos que representan un ácido Brønsted aislado o próximo a un grupo silanol, Acox-N/H y Acox-O/H, Acox-N/HD y Acox-O/HD, respectivamente. Parece que la presencia de un silanol adyacente al centro ácido Brønsted no modifica sustancialmente los resultados obtenidos (distancias de enlace, energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos) por lo que no se van a considerar en cálculos posteriores de esta tesis.

En la tabla 5.2 se presentan las energías de adsorción y los desplazamientos químicos isótopos calculados para el grupo $^{13}\text{C}=\text{N}^{15}$ de la acetofenona oxima en su forma aislada y en los complejos Acox-N/H, Acox-O/H, Acox-N/HD y Acox-O/HD (Figura 5.2). Las energías calculadas para estos complejos indican que la forma más estable es Acox-N/H y Acox-

N/HD, y que la formación de la oxima N-protonada se ve favorecida energéticamente sobre los centros ácidos Brönsted. De acuerdo con los cálculos teóricos realizados, la protonación implica una gran modificación del desplazamiento químico del ^{15}N a campo alto (-144.2 y -138.6 ppm para los modelos Acox-N/H y Acox-N/HD, respectivamente) respecto a la oxima libre (-35.7 ppm), mientras que la resonancia de ^{13}C se desplaza débilmente a campo bajo.

Sin embargo, cuando la interacción se produce a través del átomo de oxígeno de la oxima, no se observa casi variación en el valor del desplazamiento químico del ^{15}N (-31.2 y -32.1 ppm para los modelos Acox-O/H y Acox-O/HD, respectivamente) respecto al de la oxima libre (-35.7 ppm).

Tabla 5.2. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos del grupo $^{13}\text{C}=^{15}\text{N}$ calculados y experimentales de la oxima en su forma aislada y en los complejos Acox-N/H, Acox-O/H, Acox-N/HD y Acox-O/HD de la Figura 5.2.

	E_{ads} / (Kcal.mol $^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ / (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{calc}}$ / (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ / (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}}$ / (ppm)
Acetofenona oxima	-	-35.7	157.3	-36.8	155.8
Acox-N/H		-144.2	157.2	-148.5	165.2
Acox-O/H		-31.2	165.9	-	-
Acox-N/HD	-27.7	-138.6	165.7	-150	166.2
Acox-O/HD	-17.2	-32.1	165.8	-	-

En la tabla 5.2 se incluyen también los valores de desplazamientos químicos experimentales del grupo $^{13}\text{C}=^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima, que se obtienen al adquirir los espectros de RMN de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima libre y adsorbida sobre las zeolitas Al-Beta y Al-Beta-OH. Éstas representan la interacción entre la oxima y un centro ácido Brönsted aislado y con un silanol próximo, respectivamente. Estos espectros se explicarán detalladamente más adelante. Podemos observar que los valores experimentales se ajustan bastante bien a los obtenidos mediante cálculos teóricos y que la presencia de un silanol adyacente al centro ácido Brönsted modifica sólo ligeramente los desplazamientos químicos obtenidos, por lo que en cálculos posteriores no tendremos en cuenta este efecto.

5.2.1.2. Interacción oxima-grupo silanol.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en el estudio de la interacción de la acetofenona oxima con un grupo silanol. En la Figura 5.3 se muestran los modelos que resultan de la interacción de una molécula de acetofenona oxima con los clústers $\text{Si}(\text{OSiH}_3)\text{OH}$ y $\text{Si}(\text{OSiH}_3)_4$ que representan un grupo silanol de la zeolita beta con y sin defectos de conectividad, respectivamente.

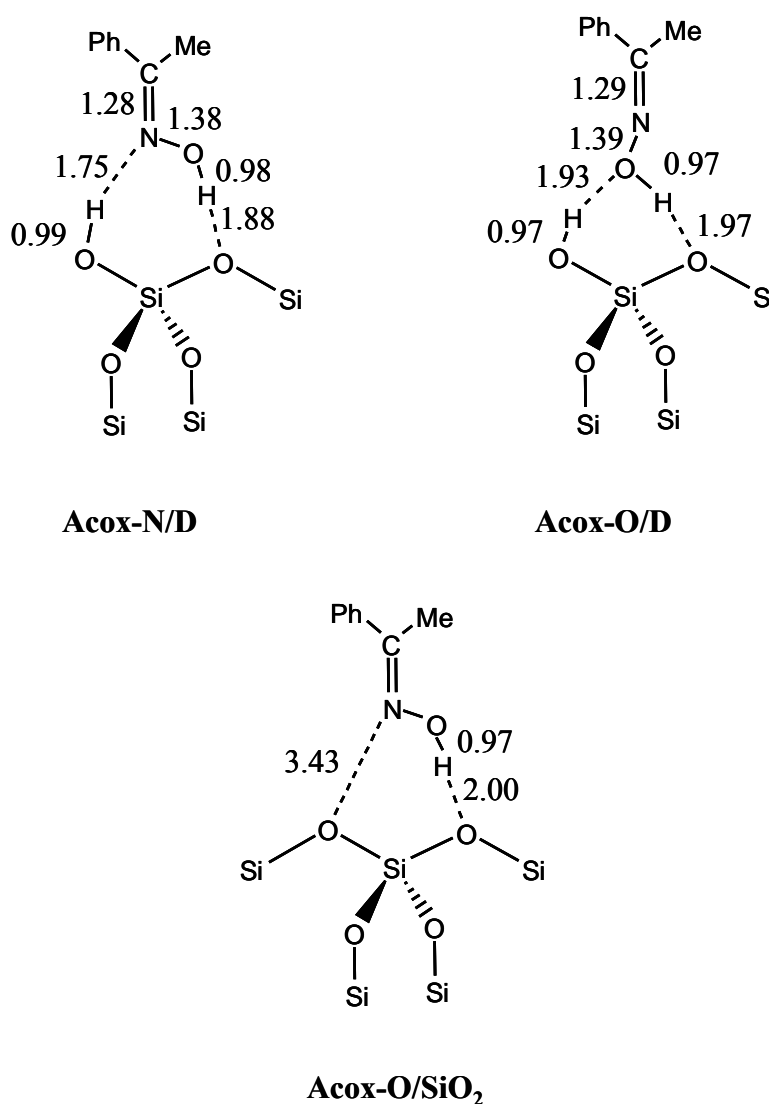


Figura 5.3. Estructuras optimizadas de la acetofenona oxima adsorbida sobre los clústers que representan un grupo silanol (Acox-N/D y Acox-O/D) y un oxígeno de red (Acox/SiO₂) en la zeolita beta. Se consideran las interacciones a través del átomo de N (Acox-N/D) y O (Acox-O/D) de la oxima. Las distancias interatómicas se expresan en angstroms.

Los complejos de la Figura 5.3 se han obtenido suponiendo que el átomo de H del silanol (D), y el par de electrones del átomo de oxígeno de red de la zeolita beta (SiO_2) interaccionan con el átomo de nitrógeno (Acox-N/D) u oxígeno (Acox-O/D, Acox/ SiO_2) de la molécula de acetofenona oxima (Acox). Cabe destacar que en el caso de la zeolita beta pura sílice sin defectos, únicamente se representa la interacción del grupo hidroxilo de la oxima con el oxígeno de red (complejo Acox/ SiO_2). En la Figura 5.3 también se indican las principales longitudes de enlace obtenidas tras la optimización de la geometría de los clústers usando el método de densidad funcional B3PW91/6-31G (d,p).⁹

Cuando se considera un grupo silanol (Figura 5.3), las distancias entre el átomo de H del grupo OH de la oxima y el átomo de oxígeno de la red zeolítica son características de enlaces por puentes de hidrógeno (Acox-O/D). Lo mismo ocurre para las distancias entre el átomo de H del grupo Si-OH de la zeolita y el átomo de nitrógeno y oxígeno de la oxima (Acox-N/D y Acox-O/D). Estos resultados sugieren que el protón del grupo Si-OH de la zeolita no se transfiere y consecuentemente, la acetofenona oxima no se protona en ninguno de sus dos átomos, nitrógeno y/o oxígeno.

En la tabla 5.3 se presentan las energías de adsorción y los desplazamientos químicos isotópicos calculados para el ^{13}C y ^{15}N del grupo $^{13}\text{C}=\text{N}$ de la oxima en su forma aislada y en los complejos Acox-N/D y Acox-O/D (Figura 5.3). Únicamente se observa una pequeña diferencia en las energías de los dos complejos, siendo el modelo Acox-N/D, en el que el grupo hidroxilo de la zeolita forma enlaces de hidrógeno con el átomo de nitrógeno de la oxima, un poco más estable. El desplazamiento químico de ^{13}C del enlace $^{13}\text{C}=\text{N}$ es similar en ambos complejos, desplazándose ligeramente a campo bajo respecto al de la oxima libre, lo que indica un desapantallamiento del núcleo. Por el contrario, cuando se compara con la oxima libre (-35.7 ppm), el desplazamiento químico de ^{15}N se desplaza a campo alto (-51.9 ppm) si ésta interacciona con el grupo Si-OH de la zeolita a través de su átomo de nitrógeno (Acox-N/D) y a bajo (-25.2 ppm) cuando lo hace por el átomo de oxígeno (Acox-O/D). Este efecto en el desplazamiento químico de la señal de ^{15}N no es tan significativo como en el caso de la protonación de la oxima en los centros ácidos Brønsted ya que la interacción de la oxima con los grupos silanoles es mucho más débil.

En el complejo Acox/ SiO_2 no existe energía de adsorción, lo que sugiere que no se produce adsorción. Por tanto, para que la oxima reaccione se requieren grupos silanoles o

centros ácidos Brønsted, de ahí que no consideremos el modelo sin defectos en cálculos posteriores.

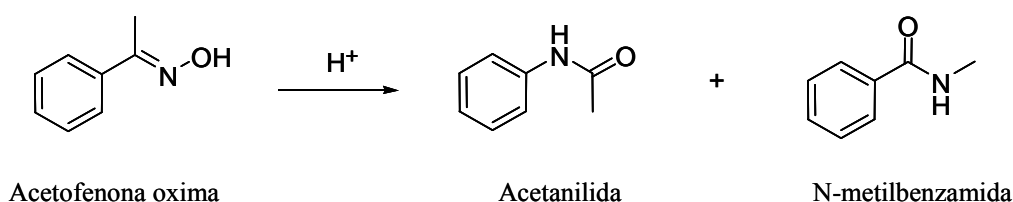
Tabla 5.3. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos del grupo $^{13}\text{C}=\text{}^{15}\text{N}$ calculados para la oxima en su forma aislada y en los complejos Acox-N/D, Acox-O/D y Acox/SiO₂ de la Figura 5.3.

	E_{ads} /(Kcal.mol ⁻¹)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ /(ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{calc}}$ /(ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ /(ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}}$ /(ppm)
Acetofenona oxima	-	-35.7	157.3	-36.8	155.8
Acox-N/D	-11.9	-51.9	160.3	-37.8	157.8
Acox-O/D	-7.8	-25.2	160.4	-29.3	164.2
Acox/SiO ₂	-	-30.1	152.6	-29.6	154.3

En la tabla 5.3 también se incluyen los valores de desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N del grupo $^{13}\text{C}=\text{}^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima obtenidos experimentalmente. Estos valores se obtienen al adquirir el espectro de RMN de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima libre y adsorbida sobre las zeolitas Si-Beta con y sin defectos de conectividad a temperatura ambiente, que representan la interacción entre la oxima y un grupo silanol y con los oxígenos de red de la zeolita, respectivamente. Como se comentará más adelante, cuando se adsorbe la acetofenona oxima sobre la zeolita Si-Beta-OH aparecen dos señales de ^{15}N , una a -37.8 ppm y otra a -29.3 ppm. Los resultados obtenidos a partir de los cálculos teóricos (tabla 5.3) permiten asignar estas señales, tentativamente, a los modelos Acox-N/D y Acox-O/D, respectivamente. La oxima interaccionaría a través de su átomo de nitrógeno y oxígeno con el átomo de H del silanol, siendo la primera un poco más estable. En el caso del espectro de ^{13}C , también se observan dos señales a 157.8 y 164.2 ppm correspondientes a los dos tipos de interacción mencionados anteriormente. Al adsorber la acetofenona oxima en el catalizador Si-Beta, únicamente se observa una señal de ^{15}N a -29.6 ppm y una señal de ^{13}C a 154.3 ppm. Estas señales están de acuerdo con la interacción representada en el complejo Acox/SiO₂, interacción muy débil del grupo hidroxilo de la oxima con el oxígeno de red de la zeolita.

5.2.2. Interacción de la acetanilida y N-metilbenzamida con los centros activos de la zeolita.

La reacción de transposición de Beckmann es altamente estereoespecífica ya que siempre migra, el grupo que está en posición anti al hidroxilo de la oxima. {Donaruma, 1960 #72} Sin embargo, esta estereoespecificidad no se observa cuando la reacción se realiza en fase heterogénea, de manera que en la reacción de transposición de la acetofenona oxima sobre catalizadores ácidos se obtienen como productos de reacción dos amidas, la acetanilida como isómero mayoritario, y N-metilbenzamida⁸ en una proporción que dependerá de la selectividad de la reacción. (Esquema 5.2).



Esquema 5.2. Formación de los isómeros acetanilida y N-metilbenzamida a partir de la acetofenona oxima.

Con objeto de ayudar a la asignación de las señales de resonancia obtenidas experimentalmente, se han calculado los desplazamientos químicos de ¹³C y ¹⁵N de la acetanilida y N-metilbenzamida en fase gas y fase sólida. Para simular el sólido se ha considerado un complejo formado por dos moléculas de cada amida (Figura 5.4). En la Figura 5.4 se muestran las longitudes de enlace de las amidas en fase gas y las interacciones por puentes de hidrógeno entre las dos moléculas de acetanilida y N-metilbenzamida. Esta interacción no afecta al átomo de N directamente por lo que los desplazamientos químicos de la amida en fase gas y en fase sólida son muy próximos, como puede observarse en la tabla 5.4. Los desplazamientos químicos de ¹³C y ¹⁵N de la acetanilida y N-metilbenzamida en fase gas y sólida calculados para los modelos de la Figura 5.4 y los desplazamientos químicos de ¹³C obtenidos experimentalmente de cada una de ellas se muestran en la tabla 5.4. No se midieron los espectros de RMN de polarización cruzada de ¹H/¹⁵N de las amidas debido a la baja abundancia natural y la baja sensibilidad de este núcleo, siendo muy difícil su detección en nuestras condiciones experimentales.

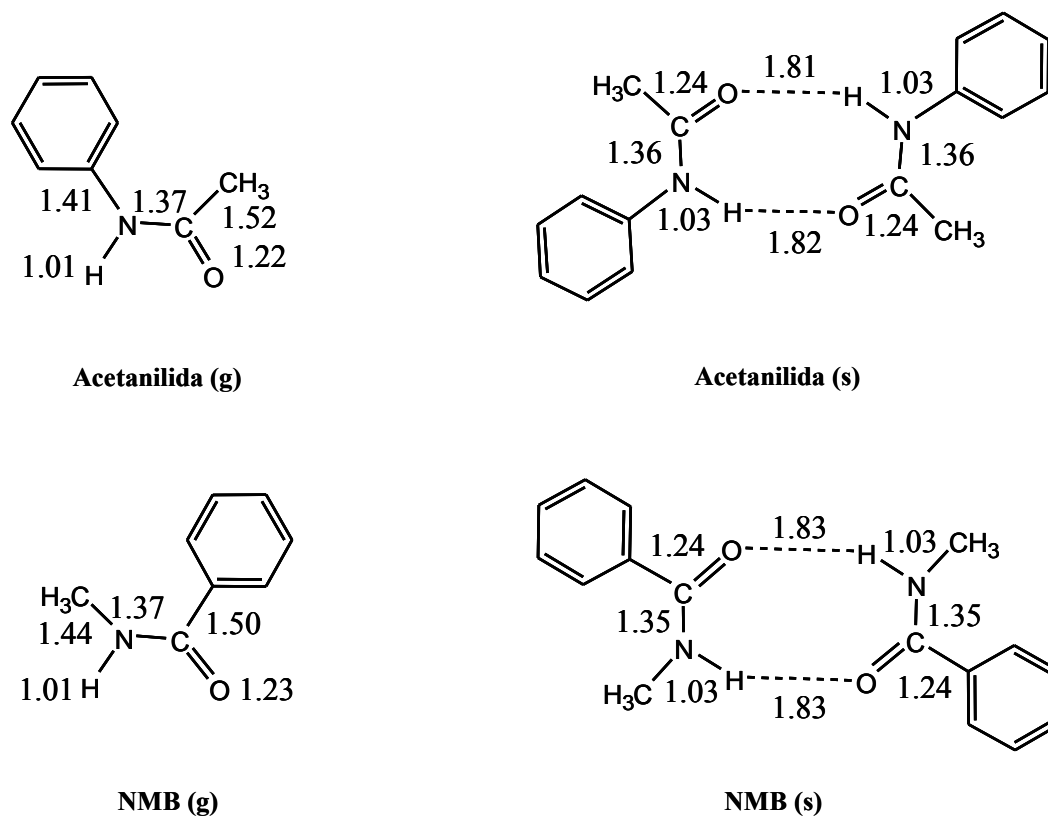


Figura 5.4. Distancias de enlace calculadas en amstrongs para la acetanilida y N-metilbenzamida en fase gas y fase sólida.

Tabla 5.4. Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N de la acetanilida y N-metilbenzamida en fase gas y sólida calculados y obtenidos experimentalmente.

	$\delta^{15}\text{N}_{\text{cal}}/$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{cal}}/$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}}/$ (ppm)
Acetanilida (g)	-247.8	165.5	-
Acetanilida (s)	-240.7	173.4	170.6
N-metilbenzamida (g)	-293.2	165.8	-
N-metilbenzamida (s)	-279.9	174.8	166.0

En la Figura 5.5 se presentan los modelos que resultan de la interacción de una molécula de acetanilida y N-metilbenzamida con los clústers $\text{Si}(\text{OSiH}_3)\text{OH}$ y $\text{Al}(\text{OSiH}_3)_3(\text{OH})\text{SiH}_3$ que representan un grupo silanol y un centro ácido Brönsted, respectivamente. Los complejos de la Figura 5.5 se han obtenido suponiendo que el átomo de H del silanol y el centro ácido Brönsted interaccionan con el átomo de oxígeno del enlace $\text{C}=\text{O}$ de las amidas. La interacción a través de su átomo de N no es posible ya que éste se

encuentra unido a dos átomos de C y a un átomo de H que a su vez interacciona con los oxígenos de la zeolita. En la Figura 5.5 se indican las principales longitudes de enlace obtenidas tras la optimización de la geometría de los clústers usando el método de densidad funcional B3PW91/6-31G (d,p).⁹

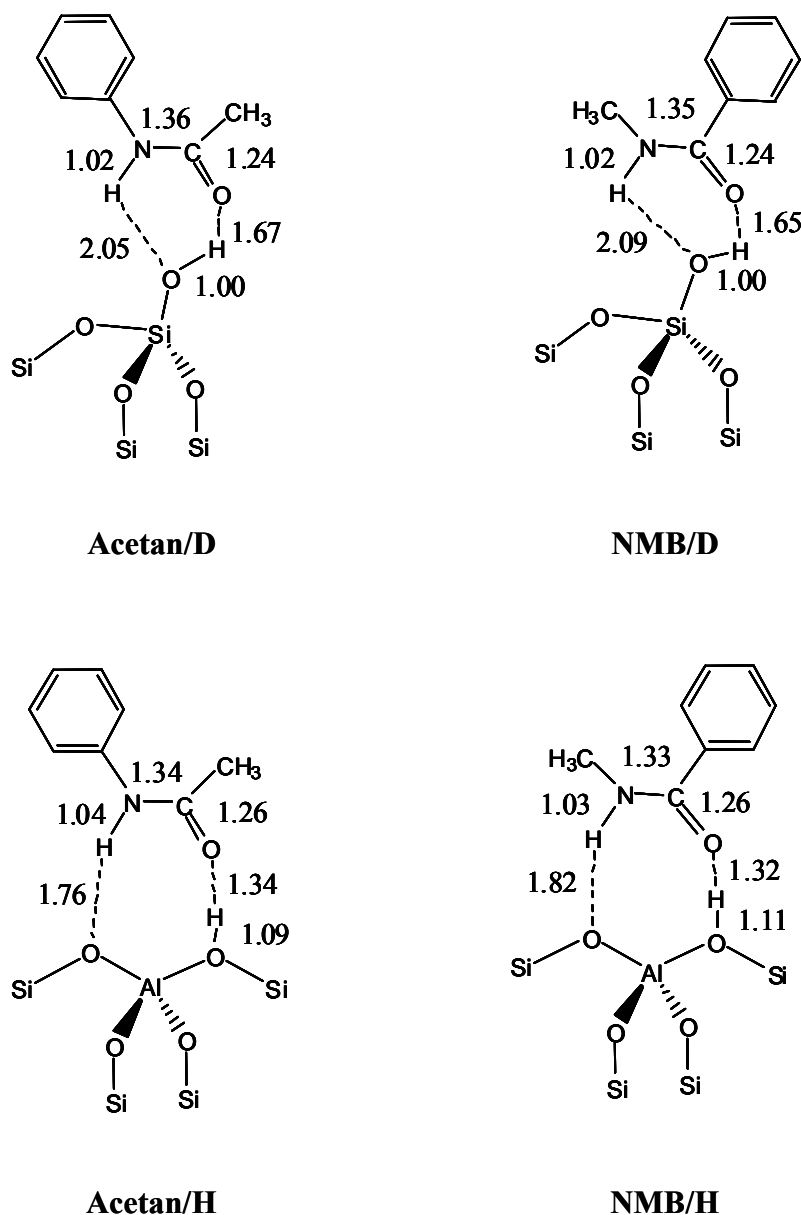


Figura 5.5. Modelos que resultan de la interacción de una molécula de acetanilida y N-metilbenzamida con los clústers que representan un silanol aislado (Acetan/D y NMB/D) y un centro ácido Brønsted (Acetan/H y NMB/H) en la zeolita beta. Las distancias interatómicas se expresan en angstroms.

Los complejos resultantes de la adsorción de la acetanilida y N-metilbenzamida en un centro ácido Brönsted (Acetan/H y NMB/H) y en un grupo silanol (Acetan/D y NMB/D), presentan distancias de enlace características de puentes de hidrógeno. Los enlaces de hidrógeno de las amidas con los centros ácidos Brönsted, (complejo Acetan/H y NMB/H) son más cortos que con el grupo silanol. Este carácter más fuerte en la interacción con el centro ácido de la zeolita se refleja en los desplazamientos químicos y las energías de adsorción como se muestra en la tabla 5.5, aunque en ningún caso se produce transferencia del átomo de H de la zeolita a la amida.

Los desplazamientos químicos isótopos de ^{13}C calculados para el grupo $^{13}\text{C}=\text{O}$ de los complejos descritos en la Fig. 5.5 resultantes de la interacción de las amidas con un grupo silanol o un centro ácido Brönsted de la zeolita, son muy similares, desplazándose ligeramente a campo bajo respecto al de las amidas libres (tabla 5.5). Sin embargo, los desplazamientos químicos calculados para el ^{15}N de estos mismos complejos presentan importantes variaciones respecto al de las amidas libres, especialmente los que resultan de la interacción con un centro Brönsted (tabla 5.5).

Tabla 5.5. Energías de adsorción y los desplazamientos químicos isótopos de ^{13}C y ^{15}N de la acetanilida y N-metilbenzamida en su forma aislada y en los complejos Acetan/D, Acetan/H, NMB/D y NMB/H.

	E_{ads} /(Kcal.mol $^{-1}$)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}$ / (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{calc}}$ / (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}$ (ppm)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}}$ / (ppm)
Acetanilida	-	-240.7	173.4	-	170.6
Acetan/D	-9.1	-248	174.2	-246	173
Acetan/H	-22.2	-235.9	175.6	-230	177
NMB	-	-279.9	174.8	-	166.0
NMB/D	-8.0	-284.6	175.1	*	*
NMB/H	-21.8	-255.7	177.3	-245	168

* El isómero NMB no se forma en los sólidos puramente silíceos.

La comparación de los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N obtenidos experimentalmente al hacer reaccionar la acetofenona oxima sobre la forma ácida y puramente silícea de la zeolita Beta, con los obtenidos por cálculos teóricos permiten asignar las señales de RMN experimentales (tabla 5.5). Estos espectros se explicarán con detalle más

adelante, aunque cabe destacar que en los catalizadores ácidos, aparecen las señales de las dos amidas mientras que en los catalizadores puramente silíceos únicamente se observa la señal correspondiente a la acetanilida. En la tabla 5.5 se muestran las energías de adsorción calculadas para los dos isómeros interaccionando en un centro ácido Brønsted y un grupo silanol. Estos valores indican por una parte, que la interacción de las amidas con un centro ácido Brønsted forma complejos más estables que con los grupos silanol, y por otra que la diferencia de energía entre un isómero y otro al interaccionar con un grupo silanol no es lo suficientemente grande para explicar la formación de la acetanilida y no la de N-metilbenzamida.

5.2.3. Formación de productos de hidrólisis.

En la bibliografía se ha descrito la formación de productos de hidrólisis en la reacción de transposición de Beckmann,^{12,13,14,15} 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.^{13,14} Estas reacciones suelen producirse en medios ácidos en presencia de agua,^{16,17} por lo que vamos a estudiar la interacción de los posibles productos de hidrólisis de las dos amidas con un centro ácido Brønsted. Las reacciones de hidrólisis se presentan en la Figura 5.6.

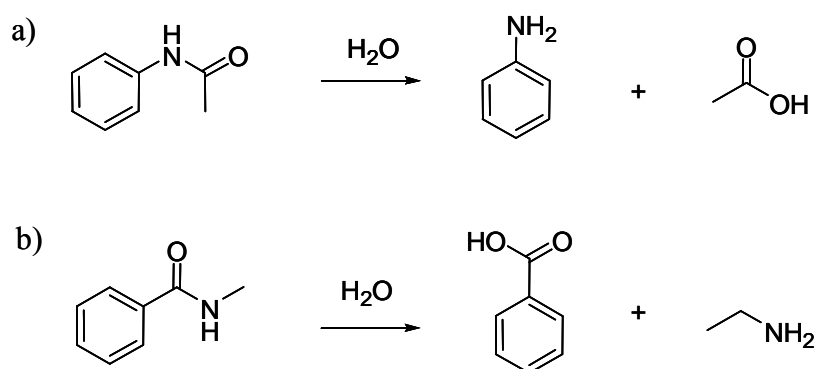


Figura 5.6. Esquema de reacción de hidrólisis de la acetanilida (a) y N-metilbenzamida (b).

La Figura 5.7 muestra los modelos de adsorción de la acetanilida y N-metilbenzamida y sus correspondientes productos de hidrólisis en el clúster $\text{Al}(\text{OSiH}_3)_3(\text{OH})\text{SiH}_3$ que representa un centro ácido Brønsted. Los complejos de la Figura 5.7 se han obtenido suponiendo la interacción del centro ácido Brønsted con el átomo de N de las aminas (anilina

y metilamina) y con el átomo de oxígeno del grupo C=O de los ácidos (acético y benzoico). Además, el átomo de oxígeno de red interacciona con el grupo NH₂ de las aminas y con el grupo hidroxilo de los ácidos por puentes de hidrógeno. En la Figura 5.7 también se indican las principales longitudes de enlace obtenidas tras la optimización de la geometría de los clústers usando el método de densidad funcional B3PW91/6-31G (d,p).⁹

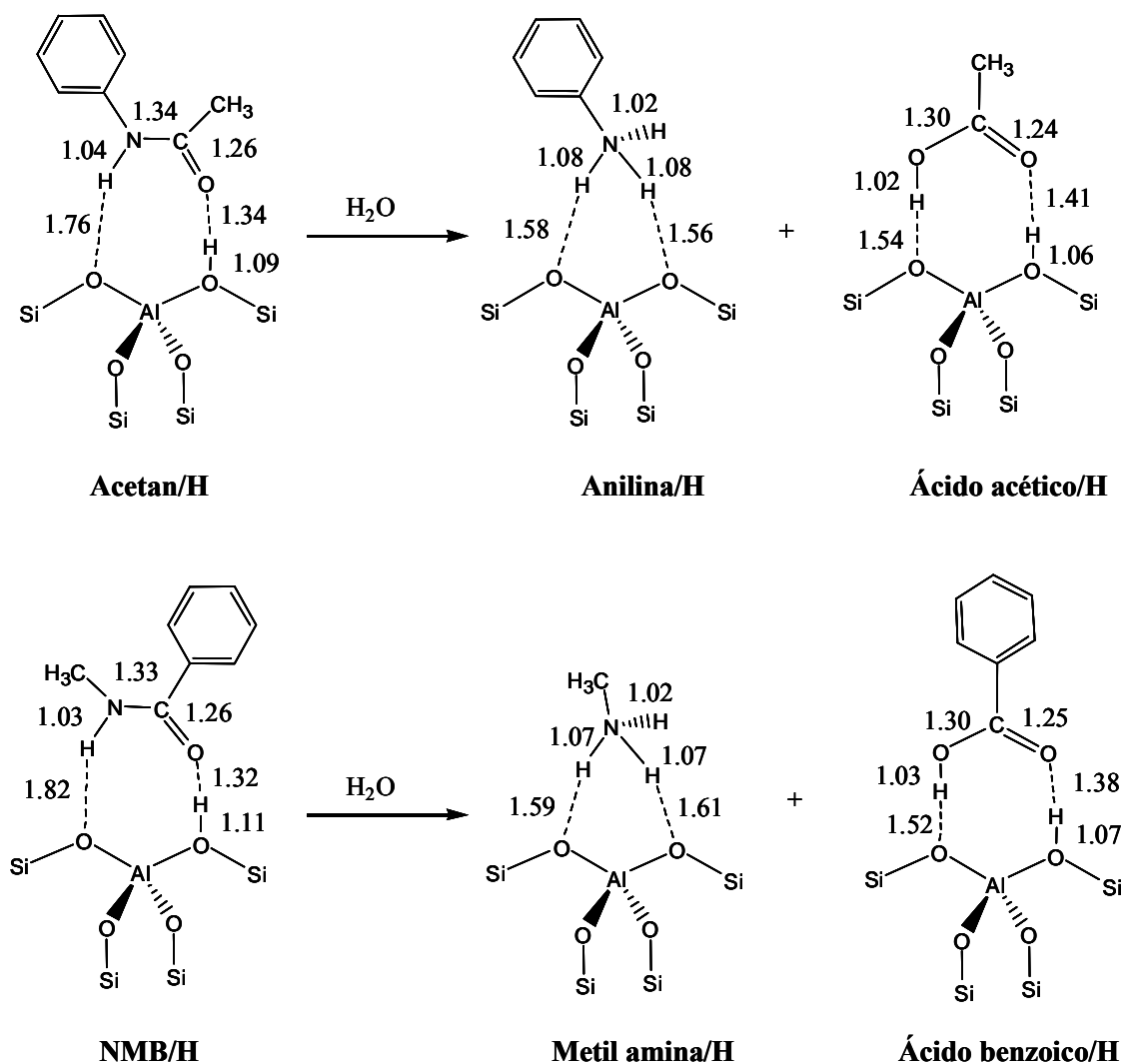


Figura 5.7. Estructuras optimizadas de la acetanilida, N-metilbenzamida y sus correspondientes productos de hidrólisis adsorbidas en el clúster que representa un centro ácido Brønsted de la zeolita beta. Las distancias interatómicas se expresan en angstroms.

En la tabla 5.6 se recogen los desplazamientos químicos calculados y experimentales del ácido acético, ácido benzoico, anilina y metilamina interaccionando con un centro ácido Brønsted de la zeolita Al-Beta-OH. El desplazamiento químico del ácido acético se ha obtenido tras registrar el espectro de ¹³C de una muestra de ácido acético adsorbido sobre la

zeolita Al-Beta-OH a temperatura ambiente y se presenta en la Figura 5.14 del apartado 5.3.3 de este capítulo. Los desplazamientos experimentales de ^{15}N de la anilina y metilamina se han extraído de los espectros de ^{15}N de la muestra acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH y tratada a 623 K. A esta temperatura se observa la aparición de señales a -330 y -360 ppm a expensas de las señales de la acetanilida y N-metilbenzamida. Estos resultados sugieren que se está produciendo la hidrólisis de las amidas a sus correspondientes aminas y ácidos. La evolución de estas señales se explicará con detalle más adelante.

Tabla 5.6. Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N calculados y medidos experimentalmente del ácido acético, ácido benzoico, anilina y metilamina interaccionando con la zeolita Al-Beta-OH.

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{calc}}/(\text{ppm})$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{exp}}/(\text{ppm})$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}/(\text{ppm})$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}/(\text{ppm})$
Ácido acético	183.3	182	-	-
Ácido Benzoico	175.8	*	-	-
Anilina	-	-	-329.7	-330
Metilamina	-	-	-360.7	-360

*Aparece en zona de amidas por lo que es difícil de detectar.¹⁸

Como se puede observar en la tabla, los desplazamientos de ^{13}C y ^{15}N calculados son muy próximos a los obtenidos experimentalmente por lo que las señales a 182 y -330 ppm, obtenidas experimentalmente podrían deberse a ácido acético y anilina (productos de hidrólisis de la acetanilida) y la señal que aparece en ocasiones a -360 ppm se correspondería con la formación de la metilamina (producto de hidrólisis de la N-metilbenzamida).

5.3. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann en catalizadores ácidos.

Con el propósito de determinar la naturaleza de la interacción de la acetofenona oxima con el centro activo del catalizador estudiaremos, mediante la RMN de sólidos, la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima sobre la forma ácida de las zeolitas Beta y MFI y el material mesoporoso MCM-41 a temperatura ambiente. El seguimiento de la reacción sobre los distintos catalizadores ácidos a temperaturas crecientes nos dará

información acerca de la actividad y selectividad a la acetanilida. Tanto la oxima como la amida son capaces de entrar en los poros de las zeolitas Beta, MFI y material mesoporoso MCM-41, por lo que la comparación de los resultados obtenidos en cada material nos permitirá evaluar el posible efecto de las dimensiones del poro en la actividad del catalizador.

5.3.1. Estudio de la interacción oxima-centro ácido Brönsted.

En la Figura 5.8 se presentan los espectros de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima libre y adsorbida sobre la forma ácida de las zeolitas Beta con y sin defectos de conectividad y MFI, y en el material mesoporoso MCM-41.

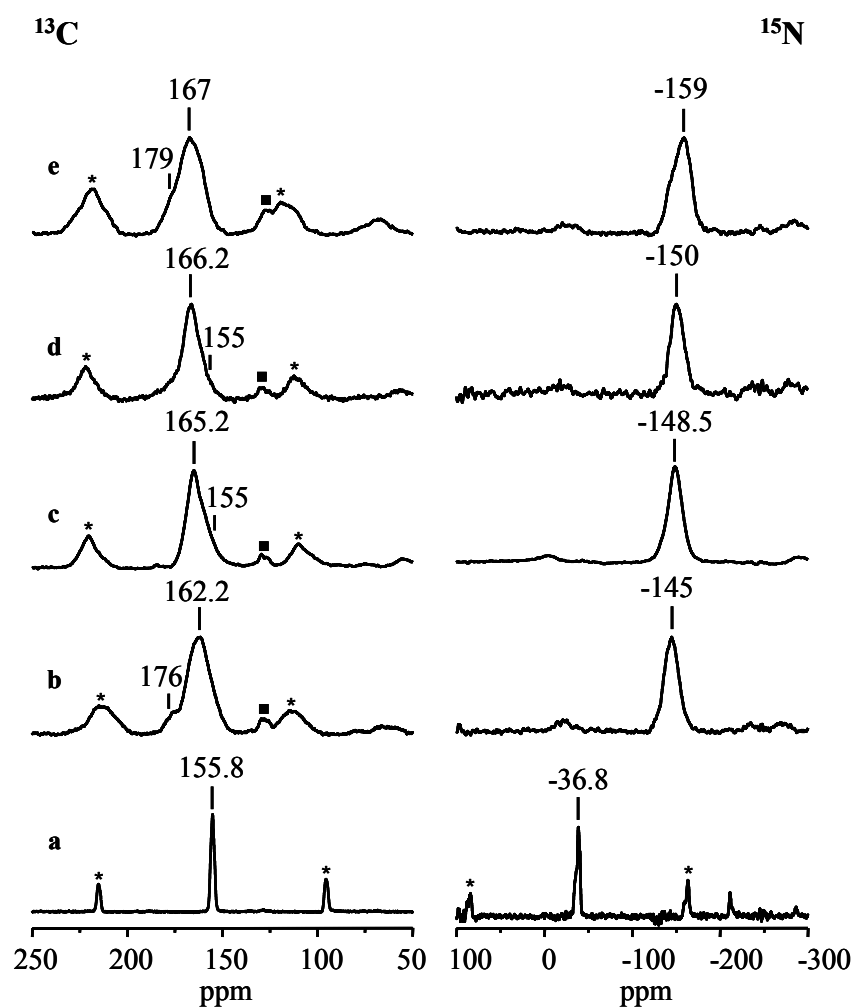


Figura 5.8. Espectros de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima libre (a) y adsorbida sobre el mesoporoso Al-MCM-41 (b), zeolitas Al-Beta (c), Al-Beta-OH (d) y Al-ZSM-5 (e) a 298 K. Los * indican las bandas de rotación y los ■ indican la señal del anillo aromático de la acetofenona oxima. Las señales a 176 y 179 ppm de acetanilida de los espectros (b) y (e) se deben, probablemente, al calentamiento de la muestra durante el proceso de sellado de la ampolla, no a que se produzca reacción a temperatura ambiente.

Los espectros de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima sólida (Figura 5.8a) muestran una señal estrecha a 155.8 ppm y -36.8 ppm, respectivamente, del grupo $^{13}\text{C}=\text{N}$ de la oxima. Cuando se adsorbe la oxima sobre los catalizadores ácidos (Figura 5.8b-e), las señales de ^{13}C y ^{15}N se ensanchan y se desplazan a campo bajo en el caso del ^{13}C y a alto en el del ^{15}N respecto a la oxima libre, lo que indica una interacción con los centros activos del catalizador. La posición de la señal de ^{15}N en los distintos catalizadores ácidos sugiere la protonación de la oxima en el átomo de nitrógeno,⁷ que se confirma cuando se comparan con los desplazamientos químicos calculados para los complejos Acox-N/HD y Acox-N/H de la Figura 5.2 (ver tabla 5.2). Los resultados indican que la especie oxima N-protonada se forma inmediatamente en los centros ácidos Brønsted de los catalizadores ácidos a temperatura ambiente. Este resultado está de acuerdo con la elevada estabilidad del complejo Acox-N/HD.

En la tabla 5.7 se presentan los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima libre y adsorbida sobre los catalizadores ácidos Al-MCM-41, Al-Beta, Al-Beta-OH y Al-ZSM-5 a temperatura ambiente.

Tabla 5.7. Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre los catalizadores ácidos Al-MCM-41, Al-Beta, Al-Beta-OH y Al-ZSM-5 a 298 K.

	$\delta^{13}\text{C}$ / (ppm)	$\delta^{15}\text{N}$ / (ppm)
Acetofenona oxima	155.8	-36.8
Al-MCM-41	162.2	-145
Al-Beta	165.2	-148.5
Al-Beta-OH	166.2	-150
Al-ZSM-5	167	-159

El desplazamiento de las señales de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima N-protonada respecto a la oxima libre es menor en el material mesoporoso y más acusada en la zeolita ácida tipo MFI (ver tabla 5.7), lo que indica que su posición está relacionada con la fuerza ácida del centro Brønsted del catalizador. Al aumentar ésta se observa un desplazamiento a campo alto para el ^{15}N y a campo bajo para el ^{13}C .¹⁹ Los desplazamientos químicos de la acetofenona oxima N-protonada en las zeolitas beta con y sin defectos de conectividad son análogos (ver tabla 5.7), lo que sugiere que la presencia de grupos silanoles en las zeolitas ácidas no va a afectar sensiblemente al comportamiento del catalizador, produciéndose la formación de la especie oxima N-protonada por interacción entre la oxima y el centro ácido Brønsted de la zeolita.

5.3.2. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann en sólidos aluminosilicatos.

Al-Beta-OH

La Figura 5.9 muestra los espectros de RMN de polarización cruzada $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la muestra acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH y sometida a distintas temperaturas de tratamiento.

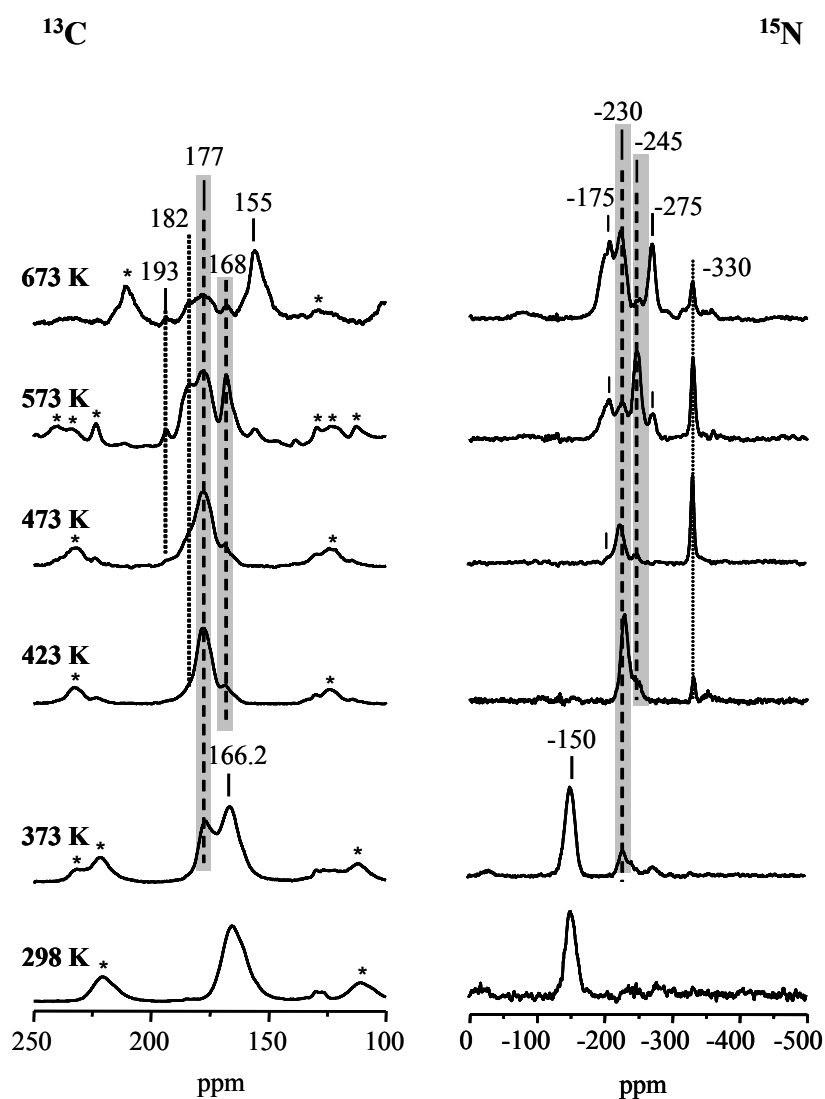


Figura 5.9. Espectros de RMN de polarización cruzada $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH a 298 K, y tras calentar a temperaturas crecientes. Las regiones marcadas indican la formación de los productos de transposición. Los * indican las bandas de rotación.

Los espectros de la oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH a temperatura ambiente muestran las señales a 166.2 ppm y -150 ppm en los espectros de ^{13}C y ^{15}N , respectivamente, de la oxima N-protonada. Cuando la muestra se trata a 373 K aparece una señal a 177 ppm en el espectro de ^{13}C y a -230 ppm en el de ^{15}N , que se asignan a la acetanilida, producto de transposición. Tras el tratamiento a 423 K, aparece un hombro a -245 ppm en la señal de ^{15}N de acetanilida, que se asigna a N-metilbenzamida. La señal de ^{13}C correspondiente a esta amida aparece a 168 ppm, solapando con la de la oxima N-protonada. Estos desplazamientos coinciden con los obtenidos mediante cálculos teóricos para los complejos Acetan/H y NMB/H (-235.9 y -255.7 ppm) de la Figura 5.4, donde la acetanilida y N-metilbenzamida, respectivamente, interaccionan a través de su átomo de O con el átomo de H del grupo ácido de la zeolita, formándose complejos de elevada estabilidad (ver tabla 5.5). Al aumentar la temperatura de reacción a 423 K, se observa un aumento de las señales de las amidas y la casi total desaparición de las de la oxima, sugiriendo que la reacción de transposición se completa a esta temperatura.

En el espectro de ^{15}N registrado al hacer reaccionar el sistema a 473 K aparece una señal intensa a -330 ppm que indica la formación de anilina, que debe proceder de la reacción de hidrólisis de la acetanilida que produciría también ácido acético. De hecho, la presencia de este ácido se hace evidente por la aparición de una señal de ^{13}C a 182 ppm en el espectro medido tras la reacción a 573 K. El desplazamiento químico de esta señal coincide con el valor del complejo que resulta de la interacción del ácido acético con un centro ácido Brönsted en la zeolita Al-Beta-OH (tabla 5.5).

En los espectros registrados al aumentar la temperatura de reacción a 573 K aparecen dos nuevas señales de ^{13}C débiles, una a 193 ppm de acetofenona,¹⁸ producto de hidrólisis de la acetofenona oxima de partida, y otra a 155 ppm que podemos atribuir a un producto secundario. La señal de la acetofenona aparece a la temperatura de reacción de 423 K aunque no se hace del todo evidente hasta la temperatura de reacción de 573 K. En el espectro de ^{15}N medido a esta misma temperatura de reacción aparecen dos señales a -175 y -275 ppm. La primera se encuentra en la zona típica de triples enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$,¹⁸ por lo que podría deberse a la formación de nitrilos, mientras que la segunda no ha sido identificada todavía. Al aumentar la temperatura de reacción a 673 K, la señal de ^{13}C a 155 ppm crece a expensas del resto, mientras que en el espectro de ^{15}N se observa un aumento de intensidad de las señales que aparecen a -175 ppm (nitrilo), -230 ppm (acetanilida) y -275 ppm y una disminución de las debidas a N-metilbenzamida (-245 ppm) y anilina (-330 ppm).

Al-Beta

En la Figura 5.10 se presentan los espectros de RMN de polarización cruzada $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta y sometida a distintas temperaturas de tratamiento.

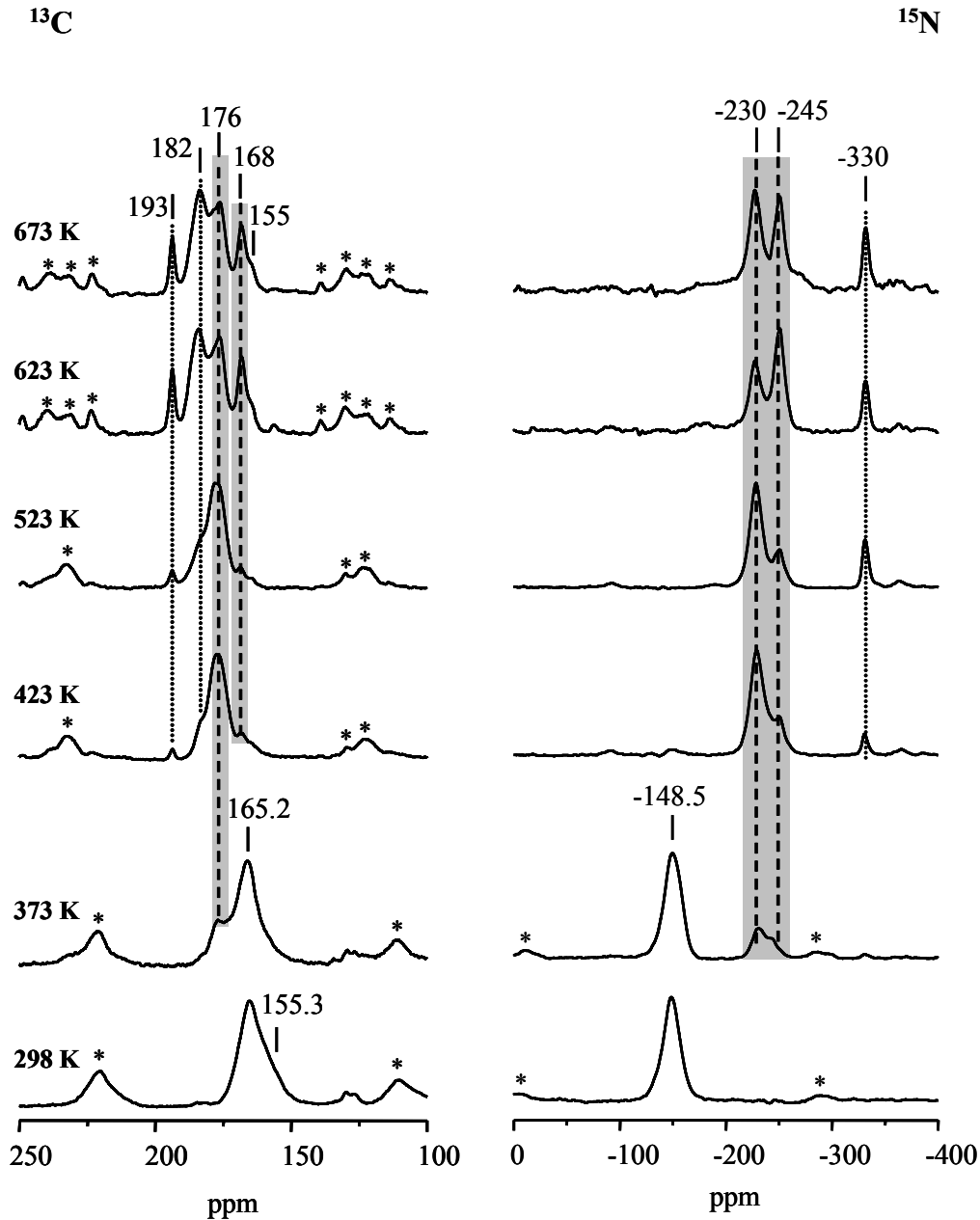


Figura 5.10. Espectros de RMN de polarización cruzada $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta a 298 K, y tras calentar a distintas temperaturas. Las regiones marcadas indican la formación de los productos de transposición. Los * indican las bandas de rotación.

Los espectros de ^{13}C y ^{15}N de la oxima adsorbida a temperatura ambiente sobre la zeolita Al-Beta y para temperaturas de reacción iguales o inferiores a los 473 K son similares a los que se acaban de describir para la zeolita Al-Beta-OH, variando en la intensidad relativa de las señales. Al aumentar la temperatura de reacción a partir de 523 K se observan diferencias notables de un catalizador a otro. La intensidad de la señal de ^{13}C a 193 ppm de acetofenona es mucho más evidente en la zeolita Al-Beta, aumentando con la temperatura de reacción hasta los 673 K, además la distribución de productos en la zeolita Al-Beta a esta temperatura de reacción es menos complicada que en la zeolita beta ácida con defectos, apareciendo únicamente una señal a 155 ppm como producto secundario que identificaremos más adelante, no observándose señales en la zona de nitrilos. La señal correspondiente a la metilamina (-360 ppm), producto de hidrólisis de la N-metilbenzamida, no aparece de forma clara en el espectro de ^{15}N a 673 K.

La formación de los productos de hidrólisis de la oxima y las amidas en las zeolitas beta ácidas con y sin defectos de conectividad, indican la presencia de agua en el medio de reacción. El carácter hidrófilo²⁰ de estos materiales hace muy difícil la eliminación completa del agua en el medio de reacción, por lo que siempre quedan cantidades residuales en nuestro sistema.

Al-ZSM-5

En la Figura 5.11 se presentan los espectros de RMN de polarización cruzada $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-ZSM-5 a temperatura ambiente y tras calentar a distintas temperaturas de reacción. Los espectros registrados a temperatura ambiente indican la protonación de la acetofenona oxima en el átomo de N (señales a 167 ppm para el ^{13}C y a -159 para el ^{15}N), (ver tabla 5.2). Al igual que para las zeolitas beta con aluminio, la reacción de transposición de Beckmann comienza a 373 K, observándose la formación de los dos isómeros, la acetanilida (179 ppm para el ^{13}C y -230 ppm para el ^{15}N) y la N-metilbenzamida (-245 ppm para el ^{15}N). Cuando se aumenta la temperatura de reacción a 423 K, los espectros están dominados por las señales de las amidas, quedando aún algo de oxima sin reaccionar. La señal de ^{15}N de la oxima N-protonada (-159 ppm) desaparece totalmente tras calentar la muestra a 523 K. Los espectros a esta temperatura de reacción muestran una señal a 182 ppm de ácido acético en el del ^{13}C y otra a -330 ppm de anilina en el

del ^{15}N , productos de hidrólisis de la acetanilida. Además se observa la presencia de una señal muy débil a 193 ppm de la acetofenona, producto de hidrólisis de la acetofenona oxima de partida. Tras calentar el sistema a 573 K, se observa la aparición de una señal de ^{13}C a 155 ppm del producto secundario sin identificar que aumenta en intensidad al aumentar la temperatura de reacción a 673 K. En el espectro de ^{15}N registrado tras este último tratamiento, aparecen las señales a -175 atribuida a nitrilos y -275 ppm de un producto no identificado.

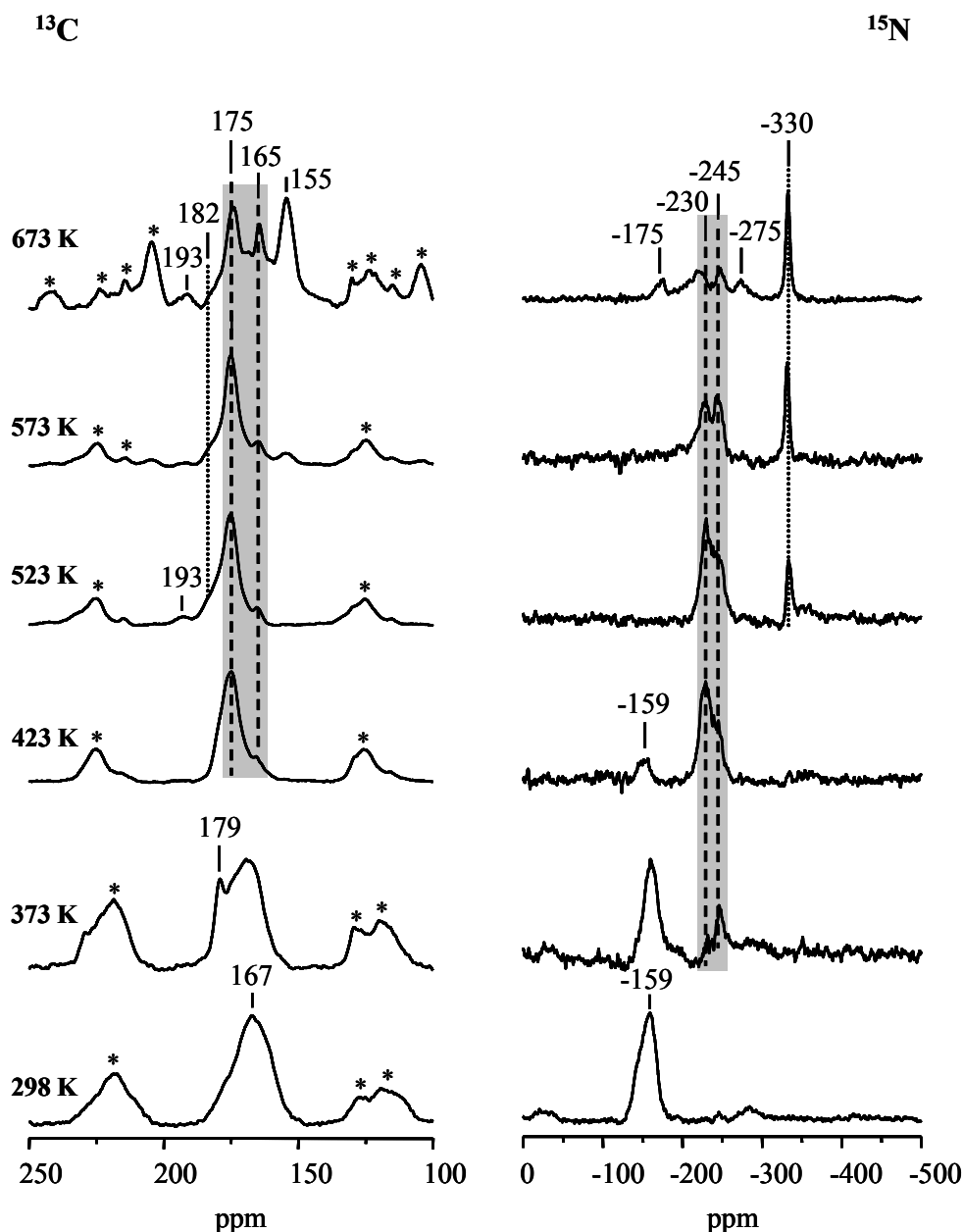


Figura 5.11. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{13}C y ^1H a ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita tipo MFI, Al-ZSM-5 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. Las regiones marcadas indican la formación de los productos de transposición. Los * indican las bandas de rotación.

Los resultados obtenidos indican que la reacción de transposición de la acetofenona oxima comienza a 373 K en todas las zeolitas ácidas y se completa a 423 K en el caso de las zeolitas tipo BEA. La presencia de una señal débil de oxima en el catalizador Al-ZSM-5 a esta temperatura, sugiere una actividad ligeramente menor que la zeolita beta con aluminio, que podría estar asociada de alguna manera, al menor tamaño de poro de la MFI, y/o posibles problemas de difusión.

Al-MCM-41

En la Figura 5.12 se presentan los espectros de RMN de polarización cruzada $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ obtenidos al hacer reaccionar la acetofenona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso Al-MCM-41. A temperatura ambiente se observa la oxima N-protonada (señales a 162.2 ppm y -145 ppm en los espectros de ^{13}C y ^{15}N , respectivamente), que prácticamente no se modifican tras el tratamiento a 373 K. A diferencia de lo que se acaba de describir para las zeolitas tipo BEA y MFI, cuando se utiliza Al-MCM-41 como catalizador, es necesario elevar la temperatura de tratamiento a 423 K para observar la formación de acetanilida (señal a -230 ppm) y N-metilbenzamida (señal a -250 ppm). Además, a esta temperatura se observan señales débiles de ácido acético (182 ppm en el de ^{13}C) y anilina (-330 ppm en el de ^{15}N), indicando hidrólisis de la acetanilida (ver tabla 5.5), lo que indicaría la presencia de pequeñas cantidades de agua en el medio de reacción. La señal correspondiente a la metilamina (-360 ppm), producto de hidrólisis de la N-metilbenzamida, aparece en los espectros de ^{15}N registrados para temperaturas de reacción iguales o superiores a 423 K. Cuando calentamos la muestra a 573 K aparece la señal de ^{13}C del producto secundario a 155 ppm que aumenta en intensidad al aumentar la temperatura de reacción a 673 K, como ocurría en las zeolitas ácidas.

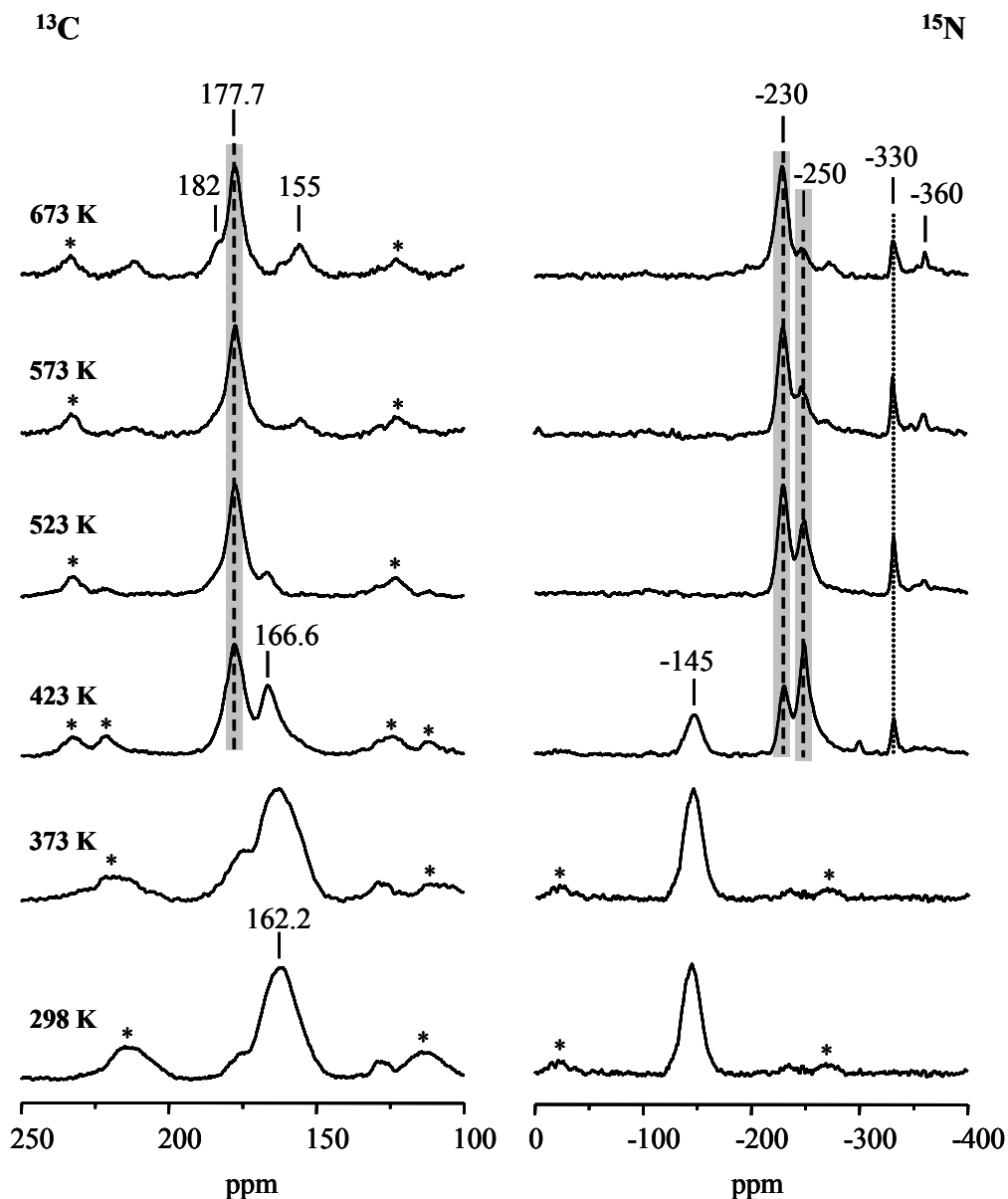


Figura 5.12. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{13}C y ^1H a ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso Al-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. Las regiones marcadas indican la formación de los productos de transposición. Los * indican las bandas de rotación.

En la tabla 5.8 se presentan los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N obtenidos experimentalmente de los diferentes productos que aparecen en la reacción de la acetofenona oxima sobre la forma ácida de los catalizadores tipo BEA, MFI y MCM-41. Los valores de desplazamiento de los productos de reacción (acetanilida, N-metilbenzamida) y sus respectivos productos de hidrólisis (ácido acético, anilina, ácido benzoico y metilamina) son

idénticos en todos los catalizadores, mientras que el valor de desplazamiento químico de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima N-protonada sí varía de un catalizador a otro como se ha comentado en el apartado 5.3.1 de este capítulo.

Tabla 5.8. Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N obtenidos experimentalmente de los diferentes productos que aparecen en la reacción de la acetofenona oxima sobre la forma ácida de los catalizadores Beta, MFI y MCM-41.

Producto	$\delta(^{13}\text{C})/\text{ppm}$				$\delta(^{15}\text{N})/\text{ppm}$			
	Beta-OH	Beta	MFI	MCM-41	Beta-OH	Beta	MFI	MCM-41
Acetofenona oxima N-protonada	166.2	165.2	167	162.2	-150	-148.5	-159	-145
Acetanilida	177	176	175	177.7	-230	-230	-230	-230
NMB	168	168	165	165.6	-245	-245	-245	-250
Ácido acético	182	182	182	182	-	-	-	-
Anilina	-	-	-	-	-330	-330	-330	-330
Ácido benzoico	*	*	*	*	-	-	-	-
Metilamina	-	-	-	-	*	*	*	-360
Producto 2°	155	155	155	155	-	-	-	-
Acetofenona	193	193	193	*	-	-	-	-

*Producto no observado en el espectro.

-Producto no marcado isotópicamente en alguno de sus átomos, ^{13}C o ^{15}N .

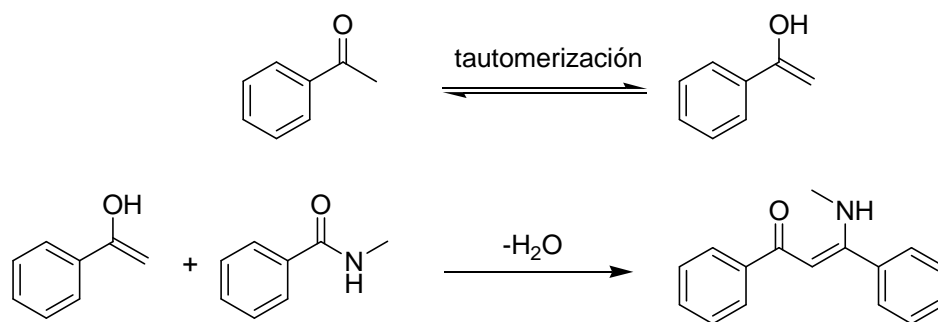
Al estudiar la reacción de transposición de la acetofenona oxima sobre la forma ácida de las zeolitas tipo BEA y MFI y el material mesoporoso MCM-41 se han encontrado diferencias en cuanto a la temperatura de inicio y temperatura a la que se completa la reacción. En la forma ácida de las zeolitas Beta y ZSM-5, la reacción comienza a 373 K y en el material mesoporoso a 423 K, mientras que la reacción se completa a 423 K en las zeolitas, quedando muy poca oxima en la Al-ZSM-5 y a 523 K en el mesoporoso. La transformación de la oxima en el material mesoporoso requiere una mayor temperatura debido probablemente, a un menor efecto de confinamiento²¹ y/o menor acidez de sus centros, mientras que las diferencias observadas en las zeolitas se deben a diferencias en los diámetros de poro. Estos resultados sugieren la existencia de varios factores que afectan a la actividad del catalizador en la reacción de transposición de Beckmann; fuerza ácida y tamaño de poro. El tamaño de poro del material mesoporoso Al-MCM-41 favorece la difusión de la acetofenona oxima a través de sus canales aunque presenta un menor efecto de confinamiento

y fuerza ácida ²⁶ que la zeolita MFI. La zeolita Al-ZSM-5 posee centros ácidos de elevada fortaleza²²⁻²⁵ y un tamaño de poro muy ajustado a las dimensiones del reactivo, por lo que podría limitar la difusión de las moléculas orgánicas. La zeolita beta presenta una combinación más adecuada de estos dos factores, favoreciendo la transformación completa de la oxima en amida a una temperatura menor.

5.3.2.1. Identificación del producto secundario ($\delta^{13}\text{C} = 155$ ppm).

Como se ha comentado anteriormente, en todos los espectros de ¹³C registrados tras la reacción de la acetofenona oxima adsorbida sobre catalizadores ácidos a temperaturas de 573 K o superiores, aparece una señal a 155 ppm que se atribuye a la formación de un producto secundario. Con objeto de asignar esta señal, se preparó una muestra de acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH y se trató a 673 K. Tras registrar su espectro de ¹³C y comprobar la presencia de dicha señal, se llevó a cabo una extracción sólido-líquido de la muestra. La disolución resultante se midió por espectroscopia de masas de alta resolución, dando un peso molecular de 239.1 u.m.a.

La asignación que nosotros proponemos es la que se indica en el Esquema 5.3, en el que el producto secundario provendría de la reacción de condensación de acetofenona con N-metilbenzamida, ya que esta señal sólo aparece cuando este producto está presente, y parece probable dadas las condiciones de acidez y de altas temperaturas a la que se produce. El hecho de que esta reacción no se produzca con acetanilida puede deberse a que el grupo C=O se encuentra mucho más activado en la molécula de N-metilbenzamida.



Esquema 5.3. Reacción de condensación de la acetofenona en forma enólica y N-metilbenzamida.

5.3.3. Efecto del agua en el medio de reacción.

La Figura 5.14 presenta los espectros de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ del ácido acético adsorbido sobre la zeolita Al-Beta-OH a temperatura ambiente y tratado a 373 K.

A temperatura ambiente aparece una señal fina e intensa a 178 ppm del grupo $^{13}\text{COOH}$ del ácido acético que se ensancha de forma considerable y se desplaza a campo bajo (182 ppm) cuando se calienta el sistema a 373 K, lo que indica una interacción entre el ácido acético y los centros de la zeolita.

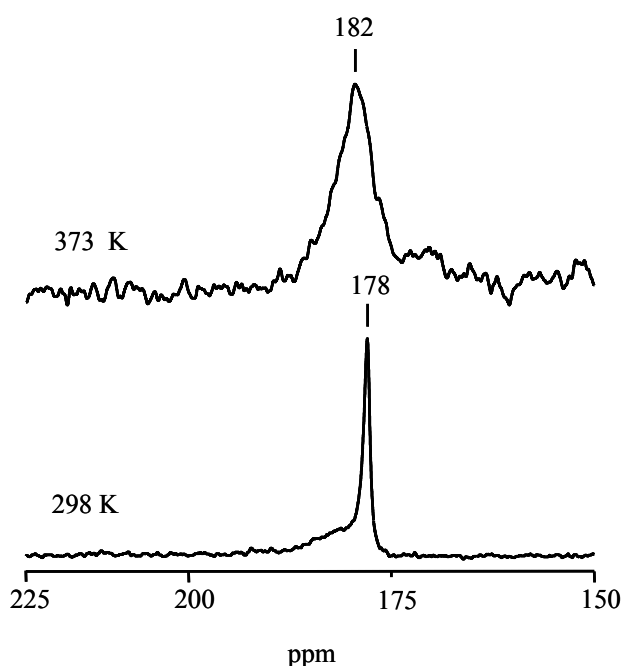


Figura 5.14. Espectros de RMN de polarización cruzada girados a ángulo mágico de ^1H a ^{13}C ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) del ácido acético adsorbido sobre la zeolita Al-Beta-OH a 298 K y tras calentar el sistema a 373 K.

Con objeto de estudiar cómo afecta la presencia de agua en la reacción de transposición de Beckmann, se registraron los espectros de RMN de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ de dos muestras que contienen distinta cantidad de agua, Muestra A y B (Figura 5.15). La intensidad de la señal a 182 ppm de ácido acético nos indicará de forma aproximada la cantidad de agua presente en la muestra. La muestra H se preparó adsorbiendo acetofenona oxima sobre zeolita Al-Beta-OH sin deshidratar, conteniendo, aproximadamente un 17 % de agua. Las muestras son las siguientes:

- Muestra A (baja cantidad de agua, señal poco intensa a 182 ppm).
- Muestra B (media cantidad de agua, señal de intensidad media a 182 ppm).
- Muestra H (elevada cantidad de agua, adsorción en zeolita Al-Beta-OH sin deshidratar, señal muy intensa a 182 ppm).

Los espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C de estas muestras tratadas a 673 K se presentan en la Figura 5.15. En el espectro de ^{13}C de la muestra que contiene menor cantidad de agua (Muestra A), aparecen cuatro señales, dos de ellas de los productos de transposición acetanilida y N-metilbenzamida a 177 y 168 ppm, respectivamente. Las otras dos señales a 182 y 155 ppm se asignan a ácido acético y al producto secundario. En el espectro de ^{13}C de la muestra que contiene mayor cantidad de agua (Muestra H), únicamente aparece la señal del ácido acético, producto de hidrólisis de la acetanilida, mientras que en la muestra con una cantidad de agua intermedia (Muestra B), además de la señal del ácido acético a 182 ppm se observa la señal a 177 ppm de acetanilida. En ambos casos, Muestra H y B, no aparecen las señales a 155 ppm y 168 ppm del producto secundario de la reacción y N-metilbenzamida, respectivamente.

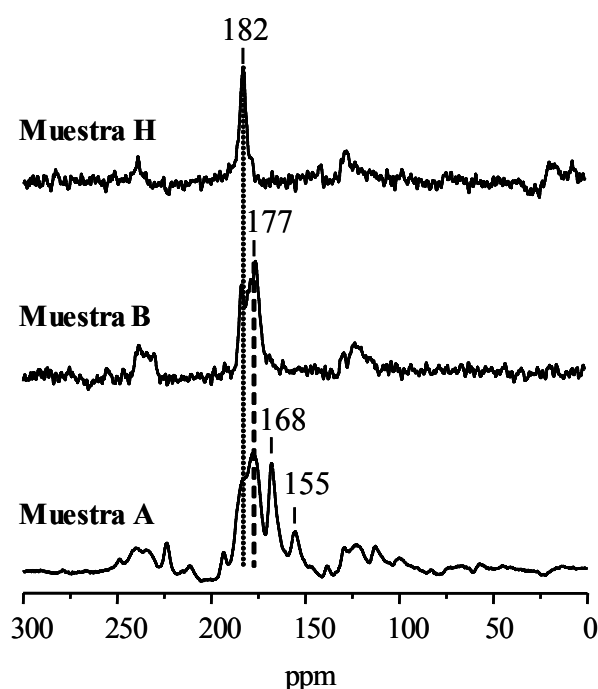


Figura 5.15. Espectros de RMN de polarización cruzada girados a ángulo mágico de ^1H a ^{13}C ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) de la acetofenona oxima adsorbida sobre muestras de la zeolita Al-Beta-OH con distintas cantidades de agua y tratadas a 673 K.

Estos resultados sugieren que el agua presente en el medio de reacción influye en gran medida en la formación o inhibición de ciertos productos. La presencia de agua provoca la hidrólisis de la acetanilida a ácido acético y anilina inmediatamente después de su formación, inhibiendo además, la formación del isómero N-metilbenzamida y del producto secundario que aparece a 155 ppm en el espectro de ^{13}C .

5.3.4. Conclusiones.

Los resultados obtenidos al estudiar por RMN *'in situ'* la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima sobre materiales micro y mesoporosos con centros ácidos Brønsted muestran resultados similares en cuanto a la interacción entre la acetofenona oxima y el centro ácido del catalizador. En todos los casos se produce una primera etapa de protonación de la acetofenona oxima en su átomo de N a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N calculados para la acetofenona oxima N-protonada mediante técnicas moleculares coinciden con los obtenidos experimentalmente, variando en pocos ppm de unos catalizadores a otros. Esta variación está relacionada con la fuerza ácida del centro Brønsted presente en el catalizador, siendo mayor en la zeolita ZSM-5 y menor en el mesoporoso MCM-41.¹⁹

En todos los casos se observa la formación de los dos isómeros del producto de transposición, acetanilida y N-metilbenzamida, que aparecen casi de forma simultánea y cuando aún existe acetofenona oxima en el medio de reacción. Según la bibliografía,⁸ la N-metilbenzamida podría proceder de la reacción de transposición del isómero cis de la acetofenona oxima; sin embargo, los espectros de ^1H y ^{13}C de RMN de una disolución de acetofenona oxima en CDCl_3 , sintetizada en nuestro laboratorio, únicamente indica la presencia del isómero trans. La explicación que nosotros proponemos es que el doble enlace $\text{C}=\text{N}$ de la oxima N-protonada adquiere carácter de enlace sencillo C-N, lo que permite la rotación relativa de los dos fragmentos (CMePh y NHOH). De esta forma, los dos isómeros de la oxima coexistirían previamente a la reacción de transposición.

La distribución de los productos de reacción es muy similar en todos los catalizadores ácidos, apareciendo a altas temperaturas una señal a 155 ppm que se asigna a la formación de

un producto secundario de condensación. En todos los casos se produce reacción de hidrólisis de las amidas a partir de los 423 K debido a la presencia de algo de agua en el medio de reacción, produciéndose en mayor medida en las zeolitas que en el material mesoporoso. Los productos de hidrólisis de la acetanilida, el ácido acético y la anilina, se observan en todos los catalizadores, mientras que los correspondientes a la hidrólisis de la N-metilbenzamida, únicamente aparecen en los espectros registrados para el catalizador Al-MCM-41.

La reacción de hidrólisis de la acetofenona oxima a su cetona correspondiente únicamente se observa en los catalizadores zeolíticos, a partir de los 423 K en las zeolitas tipo BEA y 523 K en la zeolita MFI, lo que sugiere que se favorece en los centros ácidos Brønsted de elevada fuerza. La presencia de agua en el medio de reacción, además de hidrolizar la acetanilida a ácido acético y anilina, inhibe la formación del isómero N-metilbenzamida y del producto secundario. Este último resultado apoya la participación de la N-metilbenzamida en la formación del producto secundario que da la señal de ^{13}C a 155 ppm.

La utilización de la RMN '*in situ*' ha permitido confirmar la formación en los centros ácidos Brønsted del isómero N-metilbenzamida y productos secundarios a altas temperaturas de reacción ya que los resultados obtenidos mediante espectroscopia IR '*in situ*' de la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima (ver capítulo 4) no eran concluyentes.

5.4. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann en catalizadores silíceos.

En este apartado vamos a estudiar la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima sobre la forma puramente silíceas de las zeolitas Beta y MFI y el material mesoporoso MCM-41, utilizando como técnica la Resonancia Magnética Nuclear de sólidos.

Las zeolitas puramente silíceas (Si-Beta, Si-Beta-OH y Silicalita-''nests'') y el mesoporoso Si-MCM-41 presentan grupos silanoles enlazados por puentes de hidrógeno o vecinales y grupos silanoles aislados.²⁷⁻³¹ En el caso particular de la zeolita Silicalita-''nests'', los silanoles enlazados por puentes de hidrógeno forman nidos, siendo ésta la especie más abundante. El estudio de la reacción de transposición de Beckmann utilizando distintos catalizadores puramente silíceos nos dará información acerca de la naturaleza y localización

de los grupos silanoles que son activos en la transposición de Beckmann de la acetofenona oxima a acetanilida, completando la información obtenida por IR.

5.4.1. Estudio de la interacción oxima-centro silanol.

La Figura 5.16 muestra los espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$) y ^1H a ^{15}N ($^1\text{H}/^{15}\text{N}$) de la acetofenona oxima libre y adsorbida sobre la forma puramente silícea de las zeolitas: Si-Beta, Si-Beta-OH, Silicalita-“nests”, así como del material mesoporoso Si-MCM-41 a temperatura ambiente.

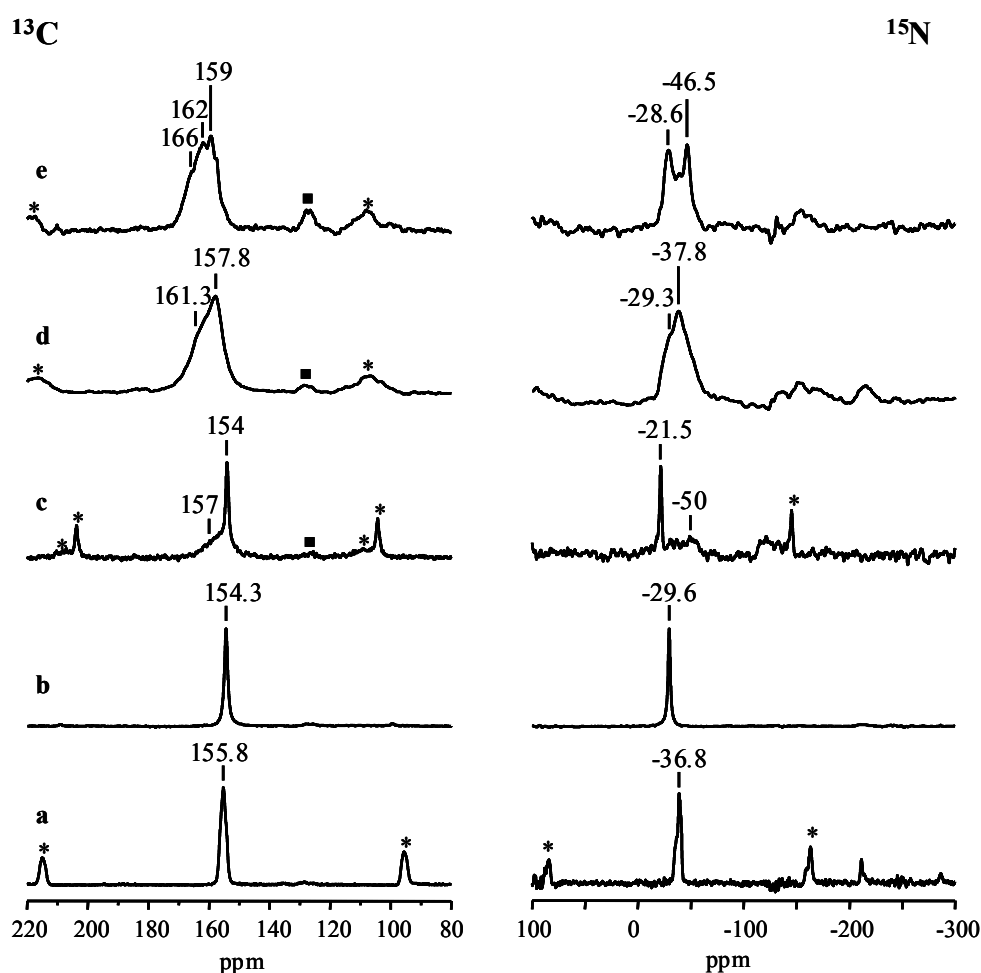


Figura 5.16. Espectros de RMN de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima libre (a) y adsorbida sobre las zeolitas Si-Beta (b), Silicalita-“nests” (c), Si-Beta-OH (d) y material mesoporoso Si-MCM-41 (e) a 298 K. Los * indican las bandas de rotación y los ■ indican la señal del anillo aromático de la acetofenona oxima.

Los espectros de ^{13}C y ^{15}N de la oxima sólida presentan un pico a 155.8 ppm y -36.8 ppm, respectivamente, muy próximos a los obtenidos por cálculos teóricos (ver tabla 5.1). No se observan diferencias apreciables en cuanto a la anchura de línea de las señales de ^{13}C (154.3 ppm) y ^{15}N (-29.6 ppm) de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Si-Beta (Figura 5.16b). En los espectros de la oxima adsorbida sobre la Silicalita-"nests" (Figura 5.16c) aparecen los picos de oxima libre con hombros anchos de ^{13}C y ^{15}N a 157 y -50 ppm, respectivamente, que sugieren que parte de oxima interacciona con los centros silanoles de la zeolita a temperatura ambiente. Los desplazamientos químicos de estas señales se corresponden con los calculados para el modelo Acox/SiO₂ en la Figura 5.3.

Las señales de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Si-Beta-OH y material mesoporoso Si-MCM-41 (Figura 4.16d y 4.16e, respectivamente), se ensanchan y se desplazan ligeramente respecto a las de la oxima libre, indicando la interacción de la oxima con los centros presentes en el catalizador. Para ambos catalizadores, los espectros de ^{13}C y ^{15}N muestran la presencia de al menos dos componentes a 157.8 y 161.3 ppm para el ^{13}C y -29.3 y -37.8 ppm para el ^{15}N , más evidentes para el mesoporoso Si-MCM-41. La comparación de estos desplazamientos químicos con los calculados para los modelos Acox-N/D y Acox-O/D de la Figura 5.3, sugieren que coexisten los dos tipos de interacción de la oxima con los hidroxilos de la zeolita y el mesoporoso, a través del átomo de N y del O. A pesar de que estos cálculos se realizaron tomando como modelo un centro de una zeolita beta, es evidente que pueden extrapolarse al caso de estos centros en un material de estructura mesoporosa. En el siguiente apartado describiremos detalladamente la evolución de estas señales con la temperatura de reacción

5.4.2. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann en sólidos puramente silíceos.

Si-Beta

En la Figura 5.17 se muestran los espectros de RMN de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima libre y adsorbida sobre la zeolita Si-Beta a temperatura ambiente y tras calentar a distintas temperaturas de reacción.

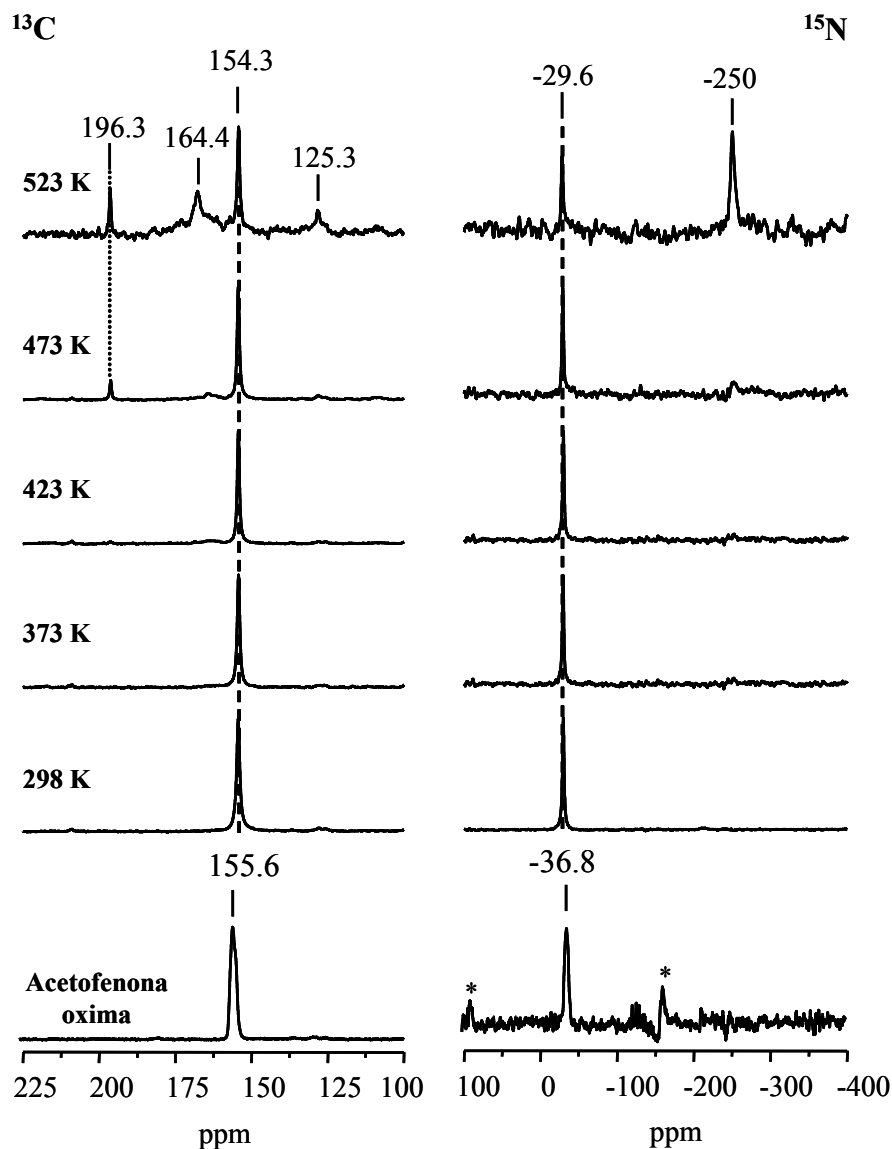
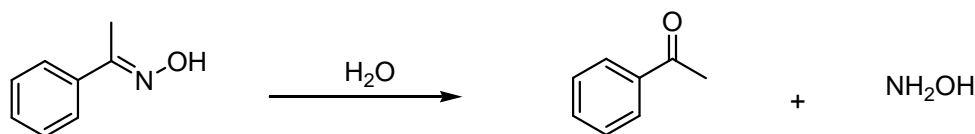


Figura 5.17. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima libre y adsorbida sobre la zeolita Si-Beta a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. Los * indican las bandas de rotación.

Los espectros de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Si-Beta están formados por una señal relativamente estrecha a 154.3 ppm y -29.6 ppm, respectivamente, no observándose, por tanto, diferencias apreciables con las señales de la acetofenona oxima libre. Estas señales no se modifican apreciablemente al aumentar la temperatura de tratamiento hasta 523 K. Tras calentar el sistema a 523 K, aparecen nuevas señales de ^{13}C a 196.3, 164.4 y 125.3 ppm y una señal de ^{15}N a -250 ppm. La señal de ^{13}C que aparece a campo bajo (196.3 ppm) se puede asignar al grupo $\text{C}=\text{O}$ de la acetofenona¹⁸ (ver

Esquema 5.4), mientras que la señal de baja intensidad a 164.4 ppm se atribuye al grupo $^{13}\text{C}=\text{N}$ de la oxima interaccionando débilmente con los centros del catalizador, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos para la zeolita Si-Beta sin defectos de conectividad (ver Figura 5.3). La señal a campo alto (125.3 ppm) está producida por los átomos de ^{13}C del anillo aromático de la oxima, de baja intensidad debido a que ninguno de sus átomos de carbono están marcados isotópicamente. El espectro de ^{15}N presenta una señal a -250 ppm característica de la hidroxilamina.¹⁸ Estos resultados permiten concluir que la reacción de transposición de Beckmann no se produce con la zeolita Si-Beta y que a 523 K, parte de la oxima se hidroliza dando lugar a la formación de la cetona como se muestra en el Esquema 5.4. Los centros responsables de esta hidrólisis podrían ser los silanoles externos presentes en la zeolita^{13,14} o más probablemente, algo de agua que hubiera entrado en el sistema. Los resultados obtenidos en los catalizadores ácidos indican que la reacción de hidrólisis se produce a partir de los 423 K, temperatura algo menor que en los catalizadores puramente silíceos, debido, probablemente, a que la reacción de hidrólisis se ve más favorecida en medio ácido y/o al menor carácter hidrófilo de estos últimos.¹⁹



Esquema 5.4. Reacción de hidrólisis de la acetofenona oxima.

Si-Beta-OH

La Figura 5.18 presenta los espectros de RMN de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Si-Beta-OH y tras calentar a diferentes temperaturas. Como se ha comentado en el apartado anterior, el espectro de ^{13}C registrado a temperatura ambiente presenta una señal ancha asimétrica que contiene al menos dos componentes a 157.8 ppm y 161.3 ppm. Tras calentar el sistema a 373 K, la intensidad de la componente a campo alto (157.8 ppm) disminuye, apareciendo una nueva componente a campo aún más más bajo (164.2 ppm), lo que sugiere que este tratamiento térmico favorece la adsorción de la acetofenona oxima sobre los centros de la zeolita. La comparación de la evolución de estas señales con los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N calculados para los complejos Acox-N/D y Acox-O/D (ver tabla 5.3), sugiere la asignación de las señales como

se dan en la tabla 5.3. Inicialmente, la acetofenona oxima interacciona con los grupos hidroxilos de los silanos de la zeolita a través de su átomo de N formándose el complejo Acox-N/D con una mayor energía de adsorción (ver tabla 5.3) y tras calentar ligeramente el sistema, la oxima interacciona a través de su átomo de O para dar el complejo Acox-O/D que es menos estable (tabla 5.3). Esta asignación está basada principalmente en la variación de los desplazamientos químicos del ^{13}C , y en particular del ^{15}N , calculados para la acetofenona oxima en los complejos Acox-N/D y Acox-O/D respecto a los de la oxima aislada.

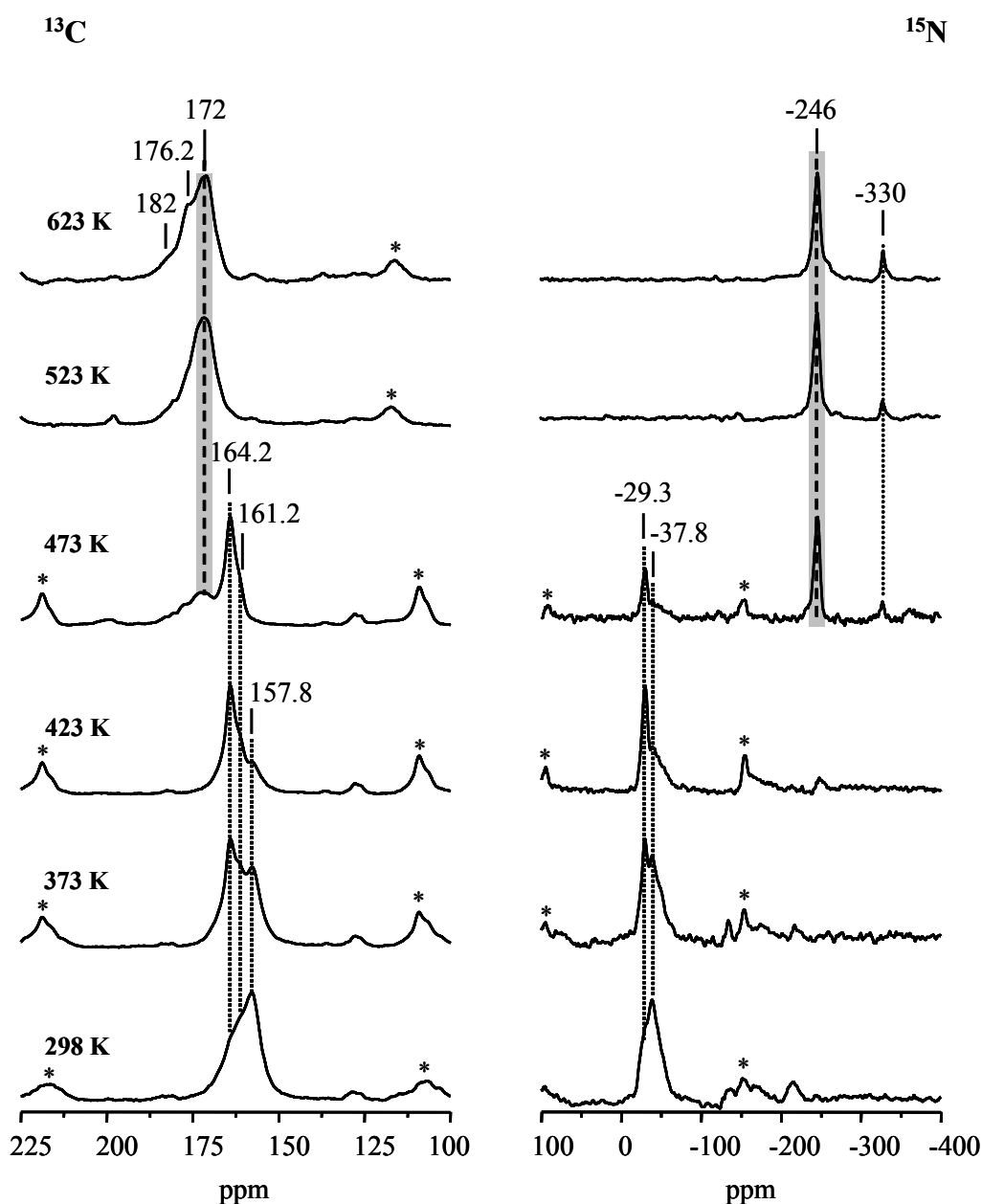
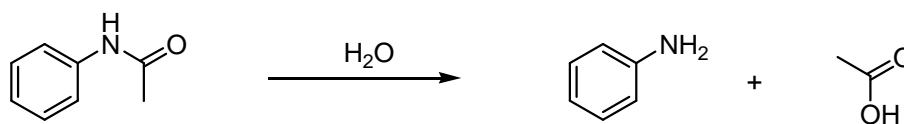


Figura 5.18. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre la zeolita Si-Beta-OH a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. Los * indican las bandas de rotación. La región marcada indica la formación del producto de transposición, acetanilida.

Al aumentar la temperatura de tratamiento a 473 K, los espectros cambian considerablemente, apareciendo nuevas señales de ^{13}C a 172 y de ^{15}N a -246 ppm que se atribuyen a la acetanilida, producto de reacción de la transposición de Beckmann. Estos desplazamientos químicos coinciden con los obtenidos mediante cálculos teóricos para el modelo Acetan/D (interacción entre la acetanilida y un centro silanol a través de su átomo de oxígeno) que se muestran en la tabla 5.5. A esta misma temperatura (473 K), el espectro de ^{15}N muestra una señal debil a -330 ppm que indica la formación de anilina,¹⁸ procedente de la hidrólisis de la acetanilida que produciría también ácido acético, como se muestra en el Esquema 5.5. De hecho, en el espectro de ^{13}C registrado tras calentar el sistema de reacción a 523 K o superiores, se hace evidente una señal de baja intensidad a 182 ppm que indica la presencia de este ácido. Los centros responsables de esta hidrólisis podrían ser los silanoles presentes en la zeolita^{13,14} o más probablemente, algo de agua presente en el sistema.



Esquema 5.5. Reacción de hidrólisis de la acetanilida

Cabe destacar que a diferencia de lo observado en la reacción de la acetofenona oxima sobre catalizadores ácidos, en el estudio de la reacción de transposición de Beckmann sobre catalizadores silíceos no se observa la formación de N-metilbenzamida (señal de ^{15}N a -284.6 ppm) ni de la señal de ^{13}C a 155 ppm que hemos atribuido al producto de condensación.

Si-MCM-41

La Figura 5.19 presenta los espectros de RMN de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ y $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la acetofenona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso Si-MCM-41 y tras calentarse a diferentes temperaturas de reacción.



Figura 5.19. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre el material mesoporoso Si-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentarse a temperaturas crecientes. Los * indican las bandas de rotación. La región marcada indica la formación del producto de transposición, acetanilida.

El espectro de ^{13}C registrado a temperatura ambiente muestra una señal ancha asimétrica que contiene al menos tres componentes, una a 159 ppm y dos a campo más bajo a 162 y 166 ppm. Al aumentar progresivamente la temperatura de tratamiento, la señal a 162 ppm se hace más intensa, manteniéndose el hombro a 166 ppm. En el espectro de ^{15}N a esta misma temperatura, aparece una señal con dos componentes a -28.6 y -45.5 ppm. La primera crece en intensidad a expensas de la segunda a medida que aumenta la temperatura de reacción hasta los 573 K. La evolución de estas señales es similar a lo observado en la zeolita Si-Beta-OH, y sugiere que la oxima interacciona con los grupos hidroxilo del mesoporoso a través del átomo de N (-46.5 ppm) y de O de la misma (-28.6 ppm), siendo la primera más estable y favorable a bajas temperaturas (ver tabla 5.3).

Cuando la muestra se trata a 573 K aparece una señal ancha de ^{13}C a 170.4 ppm y una señal fina e intensa de ^{15}N a -248 ppm de acetanilida. A pesar de que los cálculos teóricos del estudio de la interacción entre la acetanilida y un centro silanol se realizaron tomando como modelo un centro de una zeolita beta, los desplazamientos químicos obtenidos experimentalmente para la acetanilida en el material mesoporoso Si-MCM-41 (170.4 y -248 ppm de ^{13}C y ^{15}N , respectivamente) coinciden con los obtenidos teóricamente (Modelo Acetan/D, tabla 5.5), por lo que parece lógico pensar que la acetanilida interacciona a través de su átomo de oxígeno con los silanoles presentes en el material mesoporoso. De acuerdo con los resultados descritos para la zeolita Si-Beta-OH, tampoco se observa la formación de la N-metilbenzamida (señal de ^{15}N a -284.6 ppm) en el material mesoporoso Si-MCM-41.

En la tabla 5.9 se presentan los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N experimentales de los diferentes productos que aparecen en la reacción de la acetofenona oxima sobre la forma puramente silícea de los catalizadores Beta con y sin defectos de conectividad y MCM-41. Los valores de desplazamiento químico del producto de reacción acetanilida, son muy próximos en la zeolita Beta y mesoporoso MCM-41. Mientras que los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima interaccionando por puentes de hidrógeno a través de su átomo de N y O sí presentan variaciones de una estructura a otra, zeolita y mesoporoso. Estas diferencias pueden deberse al distinto efecto de confinamiento y/o distinta fuerza ácida de los silanoles presentes en cada catalizador.

Tabla 5.9. Desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N obtenidos experimentalmente de los diferentes productos que aparecen en la reacción de la acetofenona oxima sobre la forma puramente silícea de los catalizadores Beta con y sin defectos de conectividad y MCM-41.

Producto	$\delta (^{13}\text{C})/\text{ppm}$			$\delta (^{15}\text{N})/\text{ppm}$		
	Beta	Beta-OH	MCM-41	Beta	Beta-OH	MCM-41
Acox-O/D	164.4	164.2	166	-	-29.3	-28.6
Acox-N/D	-	157.8	162	-	-37.8	-45.5
Acox-SiO ₂	154.3	-	-	-29.6	-	-
Acetan/D	-	172	170.4	-	-246	-248
Anilina	-	-	-	-	-330	-
Ácido acético	-	182	-	-	-	-
Acetofenona	196.3	-	-	-	-	-
Hidroxilamina	-	-	-	-250	-	-

5.4.3. Conclusiones.

Los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima sobre materiales micro y mesoporosos con distintos tipos de silanoles muestran que el tipo de interacción con la acetofenona oxima depende de la naturaleza del centro activo del catalizador. De esta manera, los grupos silanoles aislados (internos y externos) y enlazados débilmente por puentes de hidrógeno o vecinales (banda de IR a 3690 cm^{-1} , Figura 3.8, apartado 3.4.3) presentes en la zeolita Si-Beta no interaccionan con la acetofenona oxima y no son activos en la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima.

Los centros silanoles con fuertes enlaces de hidrógeno y centros hidroxilo enlazados por puentes de hidrógeno presentes en los catalizadores Si-Beta-OH (región de IR 3300-3600 cm^{-1}) y Si-MCM-41 (banda ancha de IR a 3550 cm^{-1}), respectivamente, interaccionan con la acetofenona oxima a través de su átomo de oxígeno y nitrógeno para dar los complejos Acox-N/D y Acox-O/D (Figura 5.3). La comparación de los desplazamientos químicos experimentales con los obtenidos mediante cálculos teóricos sugiere que antes del tratamiento, la oxima se adsorbe en la zeolita formando enlaces por puentes de hidrógeno a

través de su átomo de nitrógeno y tras calentar, a través de su átomo de oxígeno. Esta interpretación es también coherente con la mayor estabilidad calculada para el modelo de adsorción Acox-N/D (ver tabla 5.3). En el caso del material mesoporoso, inicialmente coexisten ambas especies aunque la interacción a través del átomo de oxígeno de la oxima se ve favorecida al calentar.

Las diferencias entre los desplazamientos químicos de ^{13}C y ^{15}N de la acetofenona oxima adsorbida sobre los catalizadores Si-Beta-OH y Si-MCM-41 puede relacionarse con el carácter más o menos ácido de los centros silanoles activos presentes en cada catalizador y probablemente, el efecto de confinamiento del mismo, siendo mayor en la zeolita que en el material mesoporoso.²¹ Estos mismos factores deben afectar a la temperatura de inicio de la reacción, siendo menor en la zeolita Si-Beta-OH (473 K) que en el material mesoporoso Si-MCM-41 (573 K). Es probable que la acetofenona oxima se encuentre más activada en el interior de los poros de la zeolita lo que favorece la estabilización del estado de transición de la misma y por tanto necesita un menor aporte energético (temperatura) para que se produzca la reacción. Estos silanoles presentan suficiente carácter ácido para producir la transposición de Beckmann de la acetofenona oxima pero no para dar reacciones secundarias a altas temperaturas. Los productos de hidrólisis que aparecen en la zeolita Si-Beta-OH a 623 K se deben, probablemente, a algo de agua presente en el medio de reacción.

Por tanto, los resultados obtenidos por RMN confirman los de IR que sugerían que los silanoles aislados o débilmente enlazados (3690 cm^{-1}) no son activos y que se requiere la presencia de silanoles enlazados por puentes de hidrógeno ($3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) para que la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima se produzca.

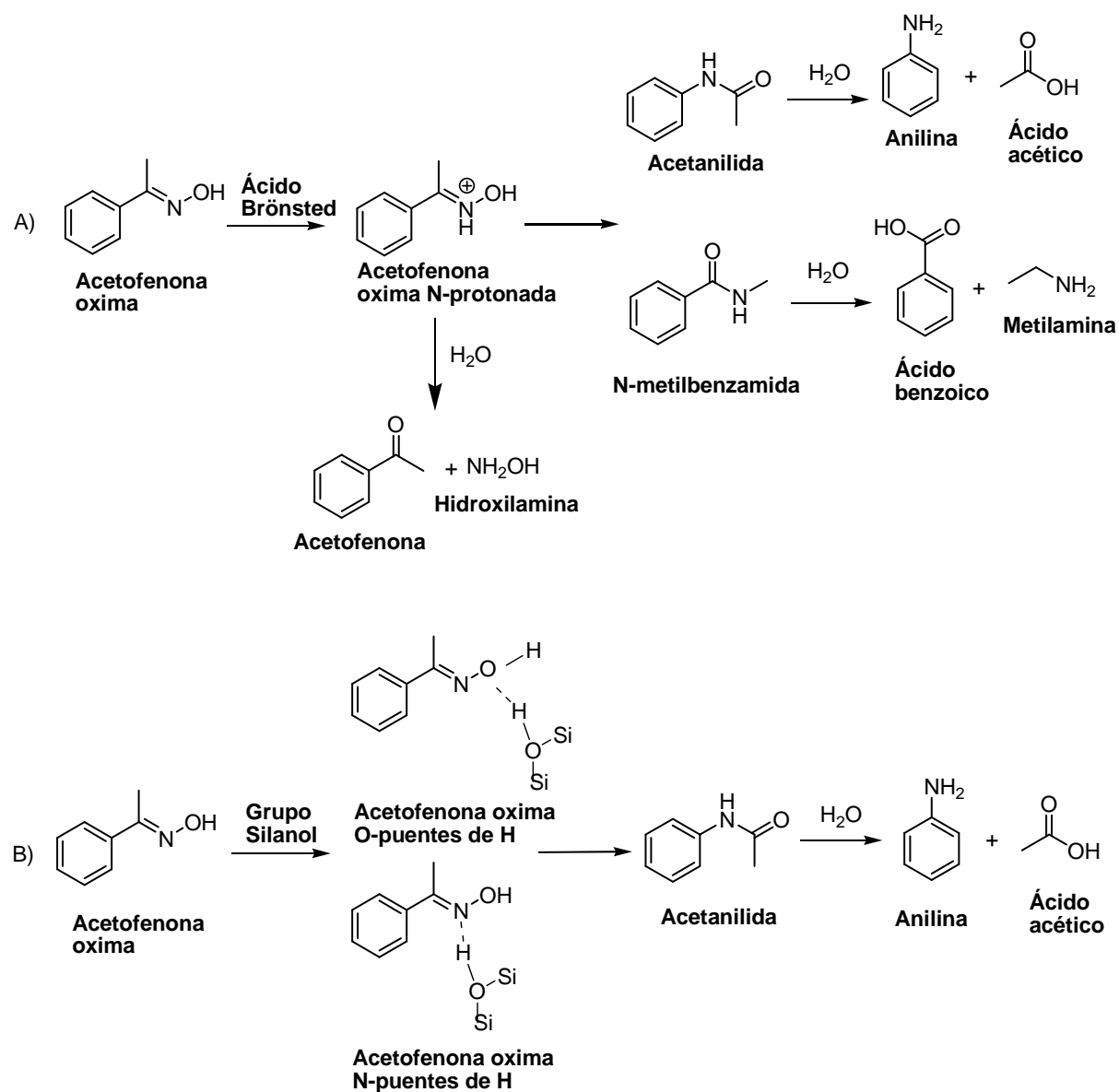
5.5. Conclusiones generales.

La combinación de cálculos teóricos y la RMN *'in situ'* en el estudio de la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima utilizando catalizadores sólidos ha permitido profundizar en el mecanismo de reacción. Los cálculos teóricos y los resultados experimentales mostrados en este capítulo indican que los centros ácidos Brønsted son capaces de protonar la oxima en el átomo de nitrógeno a temperatura ambiente, mientras que los grupos silanoles no son suficientemente ácidos para protonar a la oxima. Puesto que ambos centros son activos catalíticamente, podemos concluir que la formación de la oxima N-protonada no es un requisito imprescindible para que ocurra la reacción. Combinando los resultados experimentales de RMN con los cálculos teóricos podemos proponer la formación de los intermedios de reacción expuestos en la Figura 5.2 y 5.3: complejo Acox-N/HD sobre centros ácidos Brønsted y complejos Acox-N/D y Acox-O/D sobre grupos silanoles, respectivamente.

Además de las diferencias encontradas en la naturaleza de la interacción entre la acetofenona oxima y los centros ácidos Brønsted y los grupos silanoles presentes en los catalizadores estudiados en este capítulo, existen diferencias apreciables sobre la formación y distribución de los productos de reacción. En los catalizadores puramente silíceos, únicamente se obtiene acetanilida, mientras que en los ácidos, se obtienen los isómeros acetanilida y N-metilbenzamida como productos de transposición de la acetofenona oxima. Este resultado es coherente con la elevada selectividad publicada para los catalizadores puramente silíceos.

La formación de los productos de hidrólisis a altas temperaturas de reacción se ven más favorecidas sobre los catalizadores ácidos, debido probablemente a que éstos presentan mayor hidrofiliidad y por tanto la presencia de mayor cantidad residual de agua. Además de la hidrólisis, los centros ácidos son capaces de dar reacciones secundarias a altas temperaturas, entre ellas la reacción de condensación de la N-metilbenzamida, mientras que los silanoles no presentan suficiente acidez para producir este tipo de reacciones.

En el Esquema 5.6 se presentan los esquemas reactivos propuestos para la acetofenona oxima sobre los distintos centros activos, centros ácidos Brønsted y grupos silanol, presentes en los sólidos micro y mesoporosos utilizados como catalizadores en este capítulo.



Esquema 5.6. Esquemas reactivos propuestos para la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima sobre centros ácidos Brønsted (A) y centros silanol (B).

5.6. Bibliografia.

- (1) Nguyen, M. T., Vanquickenborne, L. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 2, 1969.
- (2) Nguyen, M. T., Raspoet, G., Vanquickenborne, L. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1995**, 2, 791.
- (3) Nguyen, M. T., Raspoet, G., Vanquickenborne, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2552.
- (4) Shiinohara, Y., Mae, S., Shouro, D., Nakajima, T. *J. Mol. Struct.* **2000**, 497, 1.
- (5) Ishida, M., Suzuki, T., Ichihashi, H., Siga, A. *Catal. Today.* **2003**, 87, 187-194.
- (6) Bucko, T., Hafner, J., Benco, L. *J. Phys. Chem. A.* **2004**, 108, 11388-11397.
- (7) Fernández, A. B., Boronat, M., Blasco, T., Corma, A. *Angewandte Chemie.* **2005**, 44, 2370-2373.
- (8) Landis, P., Venuto, P. B. *J. Catal.* **1966**, 6, 245-252.
- (9) Frisch, M. J. T., 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**.
- (10) Duer, M. J. *Solid State NMR Spectroscopy. Principles and applications.* Ed. Blacwell Science **2003**.
- (11) Jeremy, K. M. S., Brian, K. Hunter *Modern NMR Spectroscopy. A guide for chemists.* Ed. Oxford University Press. **1987**.
- (12) Sato, H., Hirose, K., Kitamura, S., Nakamura, Y. *Stud. Surface. Sci. Catal.* **1989**, 49, 1213.
- (13) Cambor, M. A., Corma, A., Garcia, H., Semmer-Herlédan, V. Valencia, S. *J. Catal.* **1998**, 177, 267-272.
- (14) Aucejo, A., Burguet, M. C., Corma, A., Fornes, V. *Appl. Catal.* **1986**, 22, 187-200.
- (15) Yashima, T., Oka, N., Komatsu, T. *Catal. Today.* **1997**, 38, 249.
- (16) Donaruma, L. G., Heldt, W. Z. *Org. React.* **1960**, 1, 11.
- (17) Gould, E. S. *Mechanism and Structure in Organic Chemistry, New York.* **1960**, 607.
- (18) Witanowski, M., Stefaniak, L., Webb, G.A. *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1981**.
- (19) Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 559-614.
- (20) Anderson, R. A. *ACS Symposium Series.* **1977**, 40, 637.
- (21) Corma, A., Llopis, F., Viruela, P. And Zicovich-Wilson, C. A. *J. Chem. Soc.* **1994**, 116, 134.
- (22) Mortier, W. J. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* **1986**, 26, 423.
- (23) Mortier, W. J. *Stud. Surf. Sci. and Catal.* **1988**, 37, 253.
- (24) Van Fenechten, K. A., Montler, W. J. *Zeolites.* **1988**, 8, 273.
- (25) Datka, J., Boczen, M., Rymarovicz, P. *J. Catal.* **1988**, 114, 368.
- (26) Beck, J. S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Leonowicz, M.E., Kresge, C.T., Schmitt, K.D., Chu, C.T.W., Olson, D.H., Sheppard, E.W., McCullen, S.B., Higgins, J.B., Schlenker, J.L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- (27) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **1999**, 186, 12.
- (28) Kiricsi, I., Flego, C., Parker Jr. W. O., Millini, R., Perego, C., Bellusi, G. *J. Phys. Chem. A.* **1994**, 98, 4627.
- (29) Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Marchese, L., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M. *J. Phys. Chem. A.* **1992**, 96, 4991.
- (30) Bordiga, S., Ugliengo, P., Damin, A., Lamberti, C., Spoto, G., Zecchina, A., Spanò, G., Buzzoni, R., L-Dalloro, Rivetti, F. *Topics in Catalysis* **2001**, 15, 43.
- (31) Flego, C. y. D., L. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, 60, 263.

Capítulo 6

**Estudio de la reacción de transposición de
Beckmann de la ciclohexanona y
ciclododecanona oximas
por RMN *'in situ'* y cálculos teóricos.**

6. Estudio de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona y ciclododecanona oximas por RMN *'in situ'* y cálculos teóricos.

6.1. Introducción.

Una de las aplicaciones industriales más importantes de la reacción de transposición de Beckmann es la producción de ϵ -caprolactama, precursor para la fabricación de nylon-6 a partir de la ciclohexanona oxima.¹ Hasta el momento, hemos presentado los resultados obtenidos para la reacción de transposición de Beckmann de la acetofenona oxima, ya que nos permitía la posibilidad de estudiar la reacción por RMN de sólidos de ^{13}C y ^{15}N . A continuación, vamos a presentar los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama utilizando la oxima marcada únicamente en ^{15}N , debido al elevado coste de la cetona de partida enriquecida en ^{13}C .

Gran parte de los trabajos de investigación sobre la reacción de Beckmann en materiales porosos tienen como objetivo determinar la naturaleza y localización de los centros activos, estudiando la transformación de ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama sobre zeolitas tipo MFI en fase gas. Existe un consenso general acerca de que los grupos hidroxilo puente son más activos pero menos selectivos que los grupos silanol de acidez débil debido a que favorecen reacciones secundarias no deseadas, produciendo la desactivación del catalizador;²⁻⁷ sin embargo existen discrepancias acerca de la localización de los centros activos.²⁻¹¹ En algunos trabajos se concluye que la selectividad de la reacción está directamente relacionada con el área superficial de los cristales, basándose en medidas de adsorción y modelos moleculares, que indican que la ϵ -caprolactama (anillo de 7 miembros) no puede penetrar en los microporos de la ZSM-5.^{5,7,8,12-14} Esta teoría es apoyada por el aumento de la selectividad a la lactama al aumentar la superficie externa de los cristales,^{12,14} o cuando se utilizan como catalizadores zeolitas con tamaño de poro menor que el de la ciclohexanona oxima.^{7,8,13} De este modo, la limitación de la difusión de la lactama a través de los poros de estas zeolitas, favorece la formación de productos indeseables, disminuyendo la selectividad a la ϵ -

caprolactama,^{7,8,13} y aumentando la desactivación del catalizador por deposición de coke¹¹ o por la formación de residuos en la superficie del catalizador.⁷

Sin embargo, otros autores sostienen que tanto la oxima como la lactama son capaces de difundir a través de los microporos de la zeolita MFI a temperaturas típicas de la reacción de transposición de Beckmann, y que ésta debe ocurrir, al menos en parte, dentro de los poros.¹¹ En este caso, la dependencia de la actividad y selectividad con el tamaño de cristal se debería a que en los cristales más pequeños los caminos de difusión son más cortos.¹¹ Estos resultados apoyan trabajos anteriores que sugieren que los grupos hidroxilo localizados dentro de los poros de la zeolita, y no los que se encuentran en la superficie externa de los cristales de la zeolita, son los centros activos y selectivos para dar lugar a la transposición de Beckmann en fase líquida.¹⁰

En la presente investigación, combinamos cálculos teóricos y la espectroscopia de ¹⁵N RMN de sólidos '*in situ*' para evidenciar la naturaleza y localización de los centros activos en la reacción de transposición de Beckmann de la ¹⁵N-ciclohexanona y ¹⁵N-ciclododecanona oximas, haciéndolas reaccionar sobre catalizadores con distinto tamaño de poro y centros activos de distinta naturaleza. Así pues, hemos estudiado la transposición de la ciclohexanona y ciclododecanona oximas a ε-caprolactama y lauro lactama, respectivamente, sobre la forma ácida y puramente silícea de los catalizadores zeolíticos BEA (7 Å) y MFI (5 Å). Los sólidos puramente silíceos utilizados en este capítulo poseen grupos silanoles de diferente naturaleza, centros hidroxilos enlazados por puentes de hidrógeno en el mesoporoso y centros silanoles "nests" en la zeolita Silicalita-"nests",^{8,12,15-17} mientras que los sólidos aluminosilicatos poseen centros ácidos Brønsted¹⁶ como posibles centros activos para dar la reacción de transposición. La asignación y caracterización de estos centros ha sido descrita en el capítulo 3 de la presente tesis.

Los espectros de RMN de polarización cruzada de ¹H a ¹⁵N de las oximas marcadas con ¹⁵N adsorbidas sobre las zeolitas se han registrado a temperatura ambiente tras aumentar progresivamente la temperatura de reacción. Comparando los espectros de ambos catalizadores, observaremos si existen diferencias apreciables en cuanto a temperatura de inicio de la reactividad y/o formación de posibles productos secundarios, lo que nos permitirá profundizar en la naturaleza y localización de los centros activos para la reacción de transposición.

6.2. Reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama.

El objetivo de nuestro trabajo es intentar averiguar cuál es la naturaleza de los centros que presentan actividad y selectividad en la reacción de transposición de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama. Para ello, utilizaremos dos zeolitas ácidas de relación Si/Al=14 con distinta estructura y tamaño de poro, Al-Beta-OH y Al-ZSM-5 y por otra parte, se estudiará la reacción sobre la forma puramente silíceas de la zeolita MFI tratada para generar silanoles “nests”, Silicalita-”nests”, ya que las últimas investigaciones hacen referencia a estos silanoles como posibles centros activos para dar la transposición.^{6,14,18-22}

En el capítulo de introducción de esta tesis se hace referencia a la formación de distintos productos secundarios en la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima, siendo los más habituales la ciclohexanona, la 2-ciclohexen-1-ona, el 5-hexenonitrilo y el hexanitrilo,^{7,13,14,19,23-32} y ocasionalmente, la anilina y la 2-metilpiridina.³³ En la Figura 6.1 se muestra el esquema de reacción que explica la formación de estos productos.

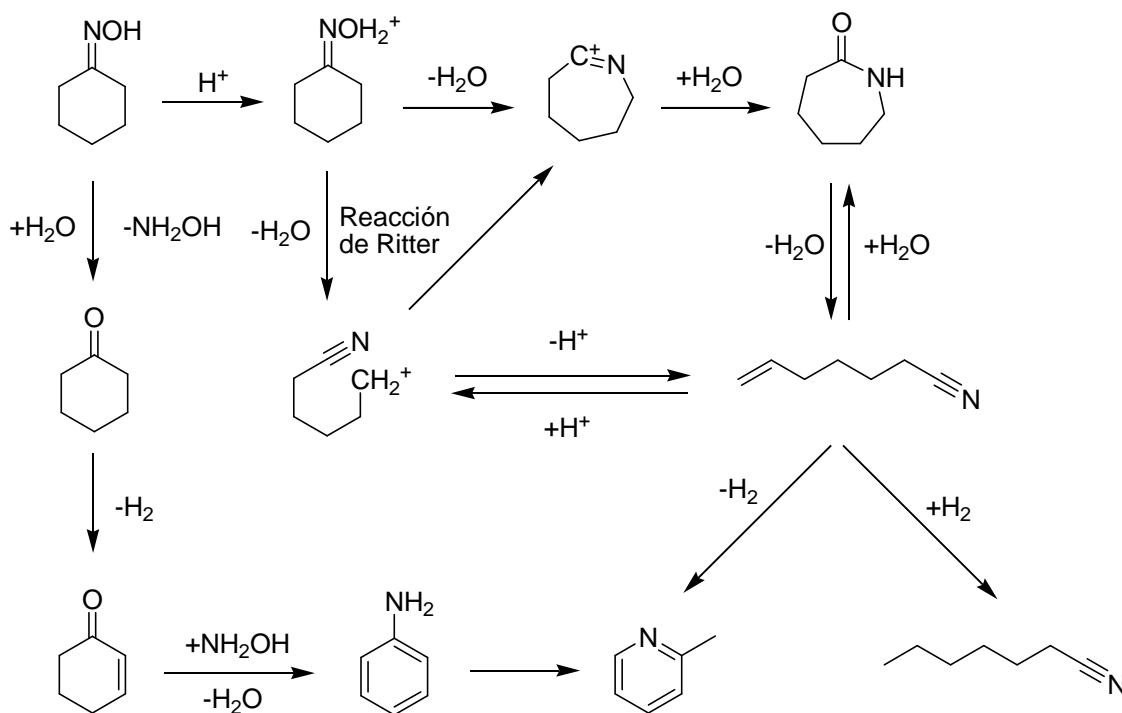


Figura 6.1. Esquema de reacción de la ciclohexanona oxima.³

En el estudio de la reacción de transposición de Beckmann por RMN de sólidos *'in situ'* se observarán señales a altas temperaturas que se asignarán, en su mayoría, a productos formados en las reacciones secundarias que se muestran en el esquema anterior.

6.2.1. Estudio de la naturaleza de la interacción oxima/amida-centro catalítico en la zeolita beta mediante cálculos teóricos.

En el capítulo 5 de esta tesis se ha demostrado mediante cálculos teóricos y medidas experimentales de RMN *'in situ'* que los centros ácidos Brønsted protonan la acetofenona oxima en el átomo de nitrógeno a temperatura ambiente, produciéndose un desplazamiento químico de ^{15}N acusado respecto a su forma libre, mientras que los grupos silanoles no poseen suficiente acidez para protonar a la oxima.³⁴

Con objeto de ayudar a la interpretación de los espectros obtenidos experimentalmente, se calcularon los desplazamientos químicos de la ciclohexanona oxima y ϵ -caprolactama libres e interaccionando con un centro ácido Brønsted y grupo silanol.

La Figura 6.2 muestra el modelo que representa la fase sólida de la ciclohexanona oxima. Para simularlo se ha considerado un complejo formado por dos moléculas de oxima que interaccionan entre sí formando enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilos y los átomos de nitrógeno del grupo NOH de cada una de ellas.

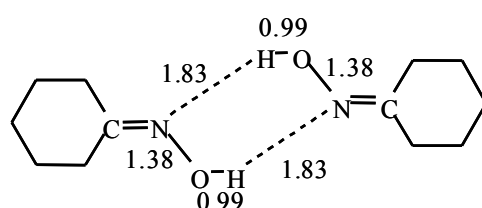


Figura 6.2. Distancias de enlace calculadas en amstrongs para la ciclohexanona oxima en fase sólida.

La Figura 6.3 muestra los parámetros geométricos obtenidos a partir de las moléculas aisladas en fase gas: ciclohexanona oxima (Figura 6.3.a) y ϵ -caprolactama (Figura 6.3.b) sin protonar (A) y protonadas (B, C). La geometría se obtiene optimizando libremente todas las coordenadas de los átomos (distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedro). La ϵ -

caprolactama se puede protonar en el átomo de N con los dos átomos de H en cis (B) o en trans (C), siendo este último 2.8 Kcal/mol más estable que su correspondiente cis, aunque el desplazamiento químico del ^{15}N es prácticamente el mismo (ver tabla 6.1). La tabla 6.1 recoge los desplazamientos químicos de ^{15}N de la ciclohexanona oxima y ϵ -caprolactama en fase gas, protonadas y sin protonar, así como los obtenidos experimentalmente tras registrar los espectros de ^{15}N de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre los distintos catalizadores a temperatura ambiente. Aunque en el sólido habrá más interacciones, los desplazamientos calculados se ajustan bastante bien a los valores experimentales.

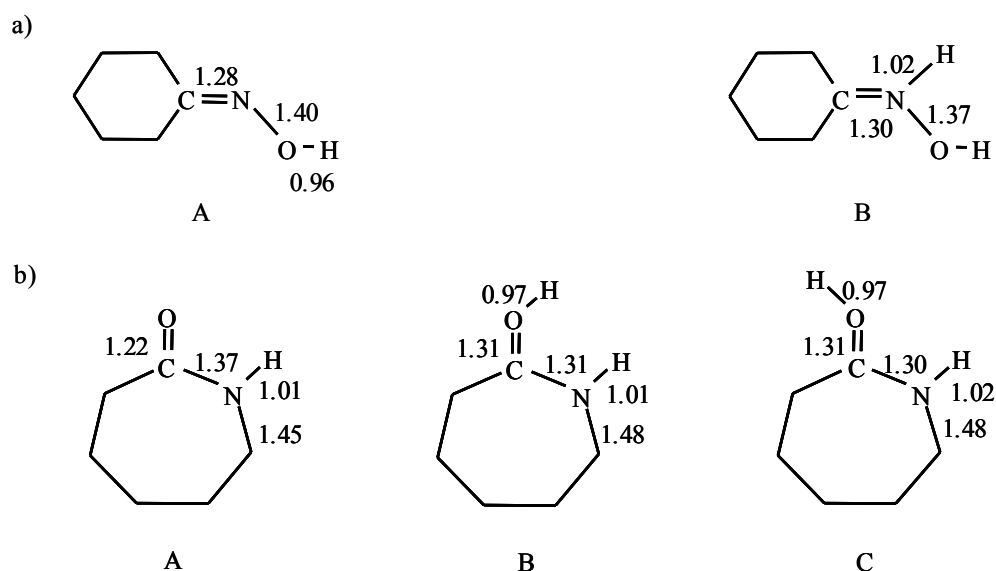


Figura 6.3. Distancias de enlace calculadas en amstrongs para la ciclohexanona oxima (a) sin protonar (A) y protonada (B) y ϵ -caprolactama (b), sin protonar (A) y protonada con los dos átomos de H en cis (B) y en trans (C).

Tabla 6.1. Desplazamientos químicos de ^{15}N de la ciclohexanona oxima y ϵ -caprolactama en fase gas, protonadas y sin protonar, calculados y experimentales.

	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}}/$ (ppm)	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}}/$ (ppm)
Ciclohexanona oxima (s)	-54.2	-56
Ciclohexanona oxima (g)	-38.6	-
Ciclohexanona oxima protonada (g)	-189.3	-154(a), -160 (b)
ϵ -caprolactama (g)	-276.8	-275
ϵ -caprolactama O-protonada en cis (g)	-243.7	-240
ϵ -caprolactama O-protonada en trans (g)	-242.5	-240

(a) Ciclohexanona oxima protonada en la zeolita Al-Beta-OH.

(b) Ciclohexanona oxima protonada en la zeolita Al-ZSM-5.

6.2.1.1. Interacción oxima/amida-centro ácido Brönsted.

Con objeto de proponer un modelo de interacción de las ciclohexanona oxima y ϵ -caprolactama con los posibles centros activos en la reacción de transposición de Beckmann, se siguió un procedimiento similar al descrito para la acetofenona oxima en el capítulo 5 de esta tesis.

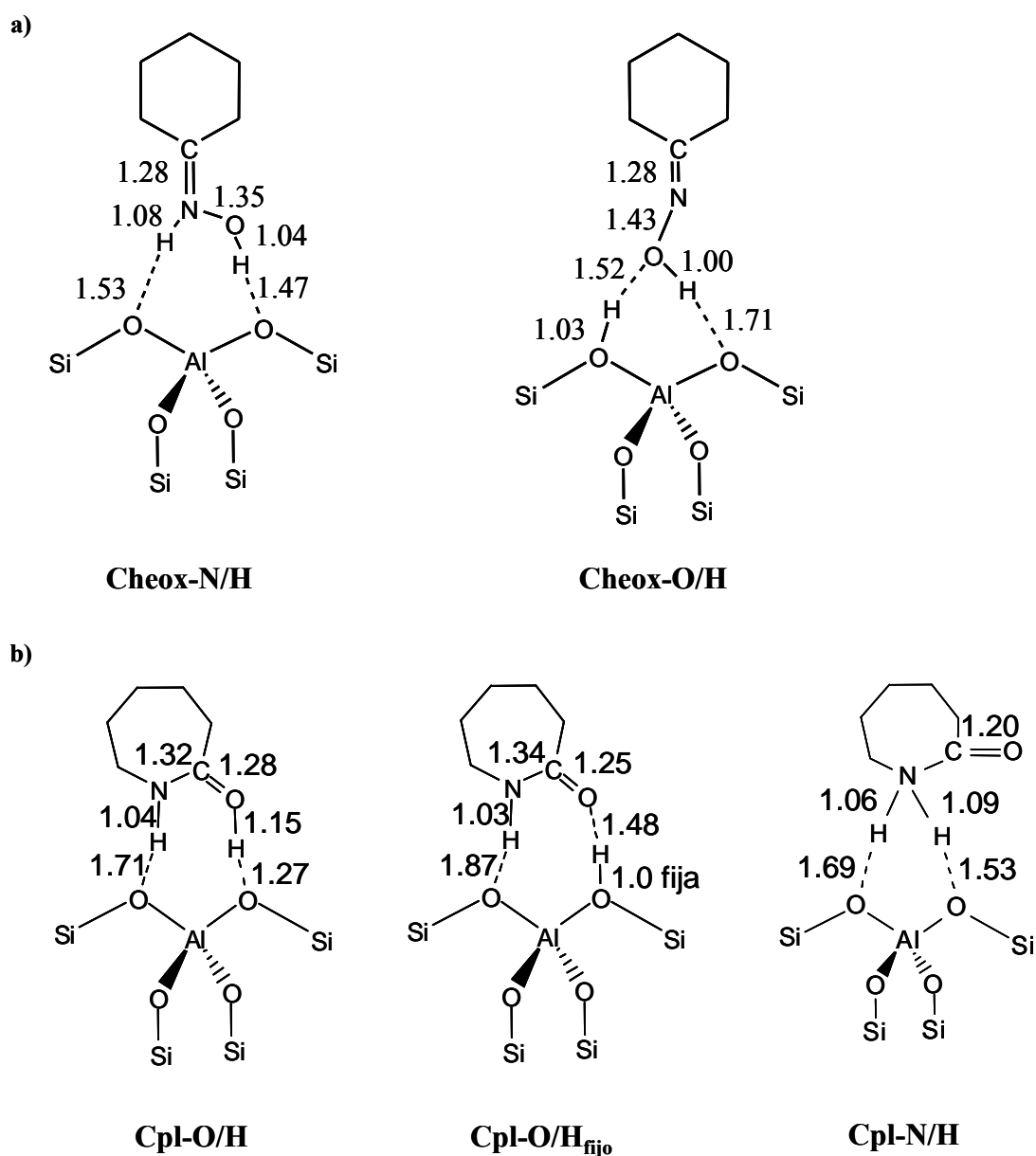


Figura 6.4. Estructuras optimizadas de la ciclohexanona oxima (a) y ϵ -caprolactama (b) adsorbidas sobre los clústers que representan un centro ácido Brönsted (Chox-N/H, Chox-O/H, Cpl-O/H, Cpl-O/H_{fijo} y Cpl-N/H) en la zeolita beta. Se consideran las interacciones a través del átomo de N (Chox-N/H y Cpl-N/H) y O (Chox-O/H, Cpl-O/H y Cpl-O/H_{fijo}) de la oxima y lactama. Las distancias interatómicas se expresan en angstroms.

La Figura 6.4 muestra los modelos calculados usando métodos de densidad funcional que describen los posibles modos de interacción de las moléculas ciclohexanona oxima y ϵ -caprolactama con el clúster $\text{Al}(\text{OSiH}_3)(\text{OH})\text{SiH}_3$, que representa un centro ácido Brønsted en la zeolita beta ácida. Estos complejos se han obtenido suponiendo que los centros ácidos de la zeolita (H) interactúan con el átomo de nitrógeno (N) u oxígeno (O) de la molécula de ciclohexanona oxima (Cheox) y de la ϵ -caprolactama (Cpl), respectivamente. También se indican las principales longitudes de enlace obtenidas tras la optimización de la geometría de los clústers usando el método de densidad funcional B3PW91/6-31G (d,p).³⁵

El complejo resultante de la interacción del centro ácido Brønsted con el átomo de oxígeno de la ciclohexanona oxima (Esquema Cheox-O/H, Figura 6.4a) presenta distancias de enlace características de puentes de hidrógeno, de manera que la ciclohexanona oxima no se protona en el átomo de oxígeno. Sin embargo, cuando la oxima interactúa a través del átomo de nitrógeno (Esquema Cheox-N/H, Figura 6.4a), se produce transferencia del protón de la zeolita y por tanto, la formación de la oxima N-protonada, al igual que se observaba para la acetofenona oxima.

La Figura 6.4b describe los complejos resultantes de la interacción de la ϵ -caprolactama con un centro ácido Brønsted. La lactama se adsorbe sobre el hidroxilo de la zeolita a través del átomo de oxígeno del carbonilo, y el grupo NH forma enlaces por puentes de hidrógeno con el átomo de oxígeno de red adyacente (Esquema Cpl-O/H y Cpl-O/H_{fijo}). En el complejo Cpl-O/H el protón de la zeolita se transfiere al átomo de oxígeno de la lactama aunque no completamente ya que la distancia $\text{O}_{\text{caprolactama}}\text{-H}$ (1.15 Å) es ligeramente más larga que la de un grupo OH, mientras que la distancia $\text{O}_{\text{zeolita}}\text{-H}$ (1.27 Å) es corta cuando se compara con un enlace de H. Esto puede deberse a que el modelo de la zeolita es demasiado pequeño. Por ello, se calculó el complejo Cpl-O/H_{fijo}, fijando la posición del átomo de H del grupo ácido Brønsted de la zeolita. Esta estructura, en que el grupo ácido de la zeolita forma enlaces por puentes de hidrógeno con el átomo de O de la lactama, únicamente es 1.7 Kcal/mol más inestable que la estructura Cpl-O/H por lo que podrían coexistir las dos al interactuar la amida con el centro ácido Brønsted, lactama O-protonada y lactama formando puentes de hidrógeno. El Esquema Cpl-N/H muestra el complejo resultante de la interacción de la caprolactama con un centro ácido Brønsted a través de su átomo de N. En este caso, la distancia de enlace entre el átomo de hidrógeno ácido de la zeolita y el átomo de nitrógeno de

la lactama es muy pequeña, siendo una distancia típica de enlace N-H. Esto indica que se produce una transferencia completa del protón de la zeolita y por tanto, la formación de la lactama N-protonada.

La tabla 6.2 presenta los desplazamientos químicos isótopos calculados y experimentales del grupo $C=^{15}N$ de la ciclohexanona oxima y $^{15}N-H$ de la ϵ -caprolactama en su forma aislada y en los complejos Cheox-N/H, Cheox-O/H, Cpl-O/H, Cpl-O/H_{fijo} y Cpl-N/H (Figura 6.4). Los valores experimentales se han obtenido tras registrar los espectros a temperatura ambiente de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH y tras la reacción a temperaturas crecientes. Estos espectros se explicarán con detalle en los siguientes apartados.

Tabla 6.2. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos del grupo $C=^{15}N$ y $^{15}N-H$ calculados y experimentales de la ciclohexanona oxima y ϵ -caprolactama, respectivamente, en su forma aislada y en los complejos Cheox-N/H, Cheox-O/H, Cpl-O/H, Cpl-O/H_{fijo} y Cpl-N/H de la Figura 6.4.

	$E_{ads}/ (Kcal.mol^{-1})$	$\delta^{15}N_{calc}/ (ppm)$	$\delta^{15}N_{exp}/ (ppm)$
Ciclohexanona oxima		-54.2	-56
Cheox-N/H	¹	-141.7	-154
Cheox-O/H	¹	-41.2	
ϵ -caprolactama		-276.8	-276
Cpl-O/H	-27.8	-244.5	-240
Cpl-O/H _{fijo}	-26.1	-259.1	-260
Cpl-N/H	-8.8	-292	

¹ $\Delta E = 11.5 Kcal.mol^{-1}$ más estable el modelo Cheox-N/H.

Las energías calculadas para estos complejos indican que la forma más estable es el modelo Cheox-N/H y que la formación de la oxima N-protonada se ve favorecida energéticamente sobre los centros ácidos Brønsted. De acuerdo con los cálculos teóricos realizados, la protonación de la oxima implica una gran modificación del desplazamiento químico del ^{15}N para el modelo Cheox-N/H a campo alto (-141.7 ppm) respecto a la ciclohexanona oxima libre (-54.2 ppm).

Las energías calculadas para los complejos de la ϵ -caprolactama interaccionando con un centro ácido Brønsted muestran una mayor estabilidad para el modelo Cpl-O/H, sugiriendo que la protonación de la lactama se ve más favorecida en el átomo de oxígeno que en el de

nitrógeno al interactuar con los centros ácidos Brönsted, lo que está de acuerdo con cálculos teóricos previos.³⁶ La energía calculada para el modelo Cpl-O/Hfijo, en el que el grupo ácido de la zeolita forma enlaces de hidrógeno con el átomo de oxígeno de la lactama, es únicamente 1.7 Kcal menor que la estructura Cpl-O/H por lo que podrían coexistir las dos especies al interactuar la lactama con un centro ácido Brönsted. El desplazamiento químico de ¹⁵N de la ε-caprolactama al interactuar con un centro ácido Brönsted (Cpl-O/H, Cpl-O/Hfijo) 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 su átomo de oxígeno (-292 ppm).

6.2.1.2. Interacción oxima/amida-grupo silanol.

La Figura 6.5 muestra los modelos que describen los posibles modos de interacción de las moléculas ciclohexanona oxima y ε-caprolactama con el clúster Si(OSiH₃)₃OH que representa un centro silanol de la zeolita beta sílice.

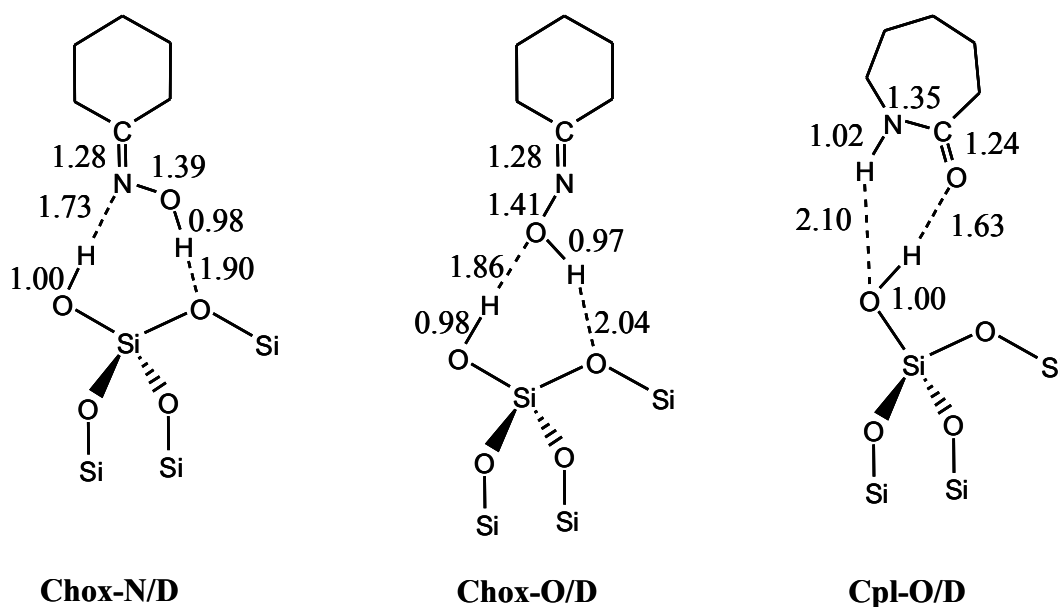


Figura 6.5. Estructuras optimizadas de la ciclohexanona oxima (Cheox-N/D y Cheox-O/D) y ε-caprolactama (Cpl-O/D) adsorbidas en los clústers que representan un centro silanol en la zeolita beta. Se consideran las interacciones a través del átomo de N (Chox-N/D) y O (Chox-O/D y Cpl-O/D) de la oxima y lactama. Las distancias interatómicas se expresan en angstroms.

Los modelos de la Figura 6.5 se han obtenido suponiendo que los grupos SiOH de la zeolita (D) interactúan con el átomo de nitrógeno (N) u oxígeno (O) de la molécula de ciclohexanona oxima (Cheox) y con el átomo de oxígeno (O) de la caprolactama (Cpl). También se indican las principales longitudes de enlace obtenidas tras la optimización de la geometría de los clústers usando el método de densidad funcional B3PW91/6-31G (d,p).³⁵

Como se observa en la Figura 6.5, las distancias entre el átomo de H del grupo OH de la oxima y el átomo de oxígeno de la estructura zeolítica (1.90 Å) son características de enlaces por puentes de hidrógeno (Cheox-O/D). Lo mismo ocurre para las distancias entre el átomo de H del grupo Si-OH de la zeolita y el átomo de nitrógeno (1.73 Å) y oxígeno (1.86 Å) de la oxima (Cheox-N/D y Cheox-O/D). Resultados similares se obtienen al interactuar la ϵ -caprolactama con el grupo SiOH de la zeolita (Cpl-O/D).

Estos cálculos sugieren que no se produce transferencia hidrógeno-átomo desde el grupo silanol de la zeolita, y consecuentemente, ni la ciclohexanona oxima ni la ϵ -caprolactama se protonan en el átomo de nitrógeno u oxígeno, respectivamente, al interactuar con los silanoles presentes en la zeolita beta pura sílice.

La tabla 6.3 presenta los desplazamientos químicos isótopos calculados y experimentales del grupo C=¹⁵N de la ciclohexanona oxima y ¹⁵N-H de la ϵ -caprolactama en su forma aislada y en los complejos Cheox-N/D, Cheox-O/D y Cpl-O/D (Figura 6.5). Los valores experimentales se han obtenido tras registrar los espectros a temperatura ambiente de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Silicalita-”nests” y tras la reacción a temperaturas crecientes. Estos espectros se explicarán con detalle en los siguientes apartados.

Tabla 6.3. Energías de adsorción y desplazamientos químicos isótopos del grupo C=¹⁵N y ¹⁵N-H calculados y experimentales de la ciclohexanona oxima y ϵ -caprolactama, respectivamente, en su forma aislada y en los complejos Cheox-N/D, Cheox-O/D y Cpl-O/D de la Figura 6.5.

	$E_{\text{ads}} / (\text{Kcal.mol}^{-1})$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{calc}} / (\text{ppm})$	$\delta^{15}\text{N}_{\text{exp}} / (\text{ppm})$
Ciclohexanona oxima		-54.2	-56
Cheox-N/D	¹	-63.7	-65
Cheox-O/D	¹	-38.7	-45
ϵ -caprolactama		-276.8	-275
Cpl-O/D	-9.6	-268.3	-263

¹ $\Delta E = 4.7 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ más estable el modelo Cheox-N/D.

Únicamente se observa una pequeña diferencia en las energías de los dos complejos, siendo el modelo Cheox-N/D, en el que el grupo hidroxilo de la zeolita forma enlaces de hidrógeno con el átomo de nitrógeno de la oxima, un poco más estable. Cuando se compara con la ciclohexanona oxima libre (-54.2 ppm), el desplazamiento químico de ^{15}N se desplaza a campo alto (-63.7 ppm) si ésta interacciona con el grupo Si-OH de la zeolita a través de su átomo de nitrógeno (Cheox-N/D) y a bajo (-38.7 ppm) cuando lo hace por el átomo de oxígeno (Cheox-O/D). Este efecto en el desplazamiento químico de la señal de ^{15}N no es tan significativo como en el caso de la protonación de la oxima en los centros ácidos Brönsted ya que la interacción de la oxima con los grupos silanoles es mucho más débil. Como se comentará más adelante, cuando se adsorbe la ciclohexanona oxima sobre la zeolita Silicalita-”nests” aparecen dos señales de ^{15}N , una a -65 ppm y otra a -45 ppm. Los resultados obtenidos a partir de los cálculos teóricos (tabla 6.3) permiten asignar estas señales, tentativamente, a los modelos Cheox-N/D y Cheox-O/D, respectivamente. La oxima interaccionaría a través de su átomo de nitrógeno y oxígeno con el átomo de H del silanol, siendo la primera un poco más estable.

El desplazamiento químico de ^{15}N de la ϵ -caprolactama al interaccionar con un centro silanol (Cpl-O/D) se desplaza a campo bajo (-268.3 ppm) respecto a la lactama libre (-276.8 ppm). Este valor de desplazamiento químico se encuentra muy próximo al calculado para la lactama interaccionando con un centro ácido Brönsted mediante puentes de hidrógeno, modelo Cpl-O/H_{fijo} (ver tabla 6.2).

6.2.2. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama en catalizadores ácidos.

6.2.2.1. Interacción oxima-centro ácido Brönsted.

La Figura 6.6 presenta los espectros de polarización cruzada de $^1\text{H}/^{15}\text{N}$ de la ciclohexanona oxima libre y adsorbida sobre la forma ácida de las zeolitas BEA y MFI a temperatura ambiente.

El espectro de ^{15}N de la ciclohexanona oxima (Figura 6.6a) muestra una señal estrecha a -56 ppm del enlace $\text{C}=\text{N}$, que se ensancha y desplaza a campo alto cuando se adsorbe sobre los distintos catalizadores ácidos (Figura 6.6b-c), lo que sugiere la protonación de la

oxima en el átomo de nitrógeno,³⁴ (modelo Cheox-N/H de la Figura 6.4, tabla 6.2). Los resultados indican que la especie oxima N-protonada se forma inmediatamente en los centros ácidos Brønsted de los catalizadores ácidos a temperatura ambiente. El desplazamiento químico de ^{15}N es mayor cuando la oxima se adsorbe sobre la zeolita ácida MFI (Figura 6.6c), al igual que ocurría con la acetofenona oxima. Estos resultados indican que el desplazamiento químico de la señal de ^{15}N está relacionada con la fuerza ácida del centro Brønsted, desplazándose a campo más alto a medida que aumenta la fuerza ácida del catalizador.³⁷

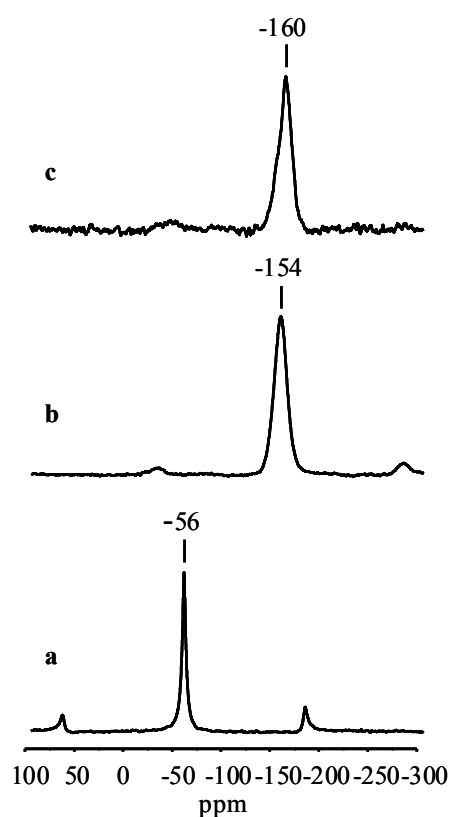


Figura 6.6. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima libre (a) y adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH (b) y Al-ZSM-5 (c) a 298 K.

6.2.2.2. Reacción de la ciclohexanona oxima en catalizadores ácidos.

Al-Beta-OH

La Figura 6.7 presenta los espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{13}C y ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH y sometida a distintas temperaturas de tratamiento.

Los espectros de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH a temperatura ambiente muestran las señales a 170.3 ppm y -154 ppm en el espectro de ^{13}C y ^{15}N , respectivamente, de la oxima N-protonada. La señal de ^{13}C es muy débil debido a que la ciclohexanona oxima no se encuentra marcada isotópicamente en el ^{13}C . Además, aparece una señal asimétrica con un máximo a 27 ppm y un hombro a 31.4 ppm, asignadas a los grupos CH_2 del anillo. Cuando la muestra se trata a 373 K, aparece una nueva señal de baja intensidad a 183 ppm en el espectro de ^{13}C y -240 ppm en el de ^{15}N , que se deben al grupo $\text{C}=\text{O}$ y $^{15}\text{N}-\text{H}$ de la amida. Los cálculos teóricos descritos en el apartado 6.2.1.1 de este capítulo nos permiten asignar estas señales a ϵ -caprolactama O-protonada. Al aumentar la temperatura de reacción a 423 K, se observa un aumento progresivo de las señales de la lactama y la casi total desaparición de las de la oxima, sugiriendo que la reacción de transposición se completa a esta temperatura. En el espectro de ^{15}N de la muestra tratada a 473 K aparecen nuevas señales, dos muy débiles a -190 ppm y -260 ppm y otra muy intensa a -347 ppm, mientras que en el espectro de ^{13}C únicamente aparece una señal ancha y muy poco intensa a 127 ppm. No se aprecian cambios en los espectros al tratar el sistema a 573 K, únicamente aparecen nuevas señales a -276, -330 y -364 ppm en el espectro de ^{15}N y en el de ^{13}C , la señal a 127 ppm se hace más evidente, al tratar la muestra a 623 K. De acuerdo con los cálculos teóricos realizados en el apartado 6.2.1.1 de este capítulo, las señales a -260 y -276 ppm del espectro de ^{15}N podrían asignarse a algo de ϵ -caprolactama interaccionando a través de su átomo de oxígeno con la zeolita mediante puentes de hidrógeno y ϵ -caprolactama libre, localizada en la superficie del catalizador, respectivamente (ver tabla 6.2). El resto de señales se deben, probablemente, a la formación de productos secundarios que intentaremos asignar a continuación.

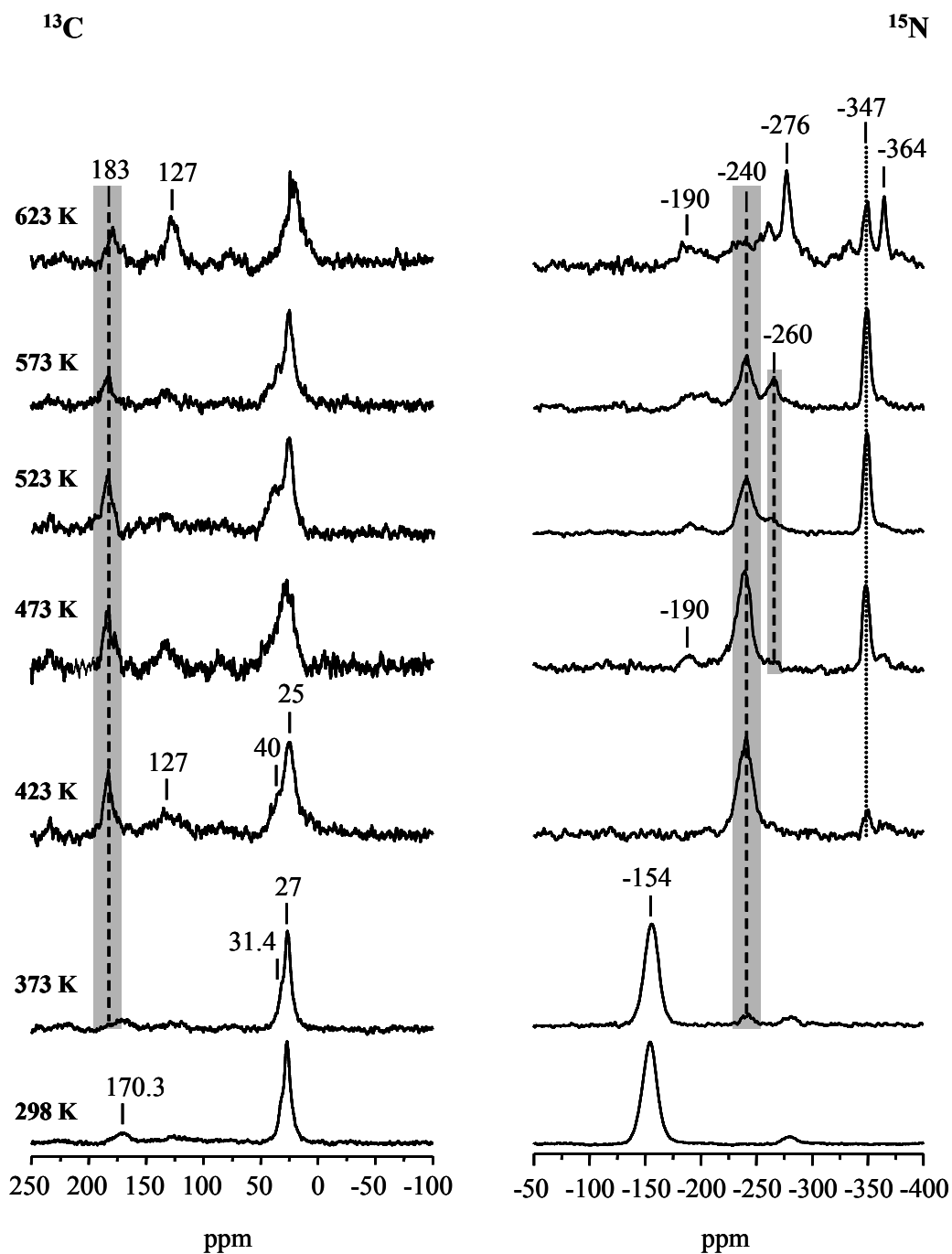
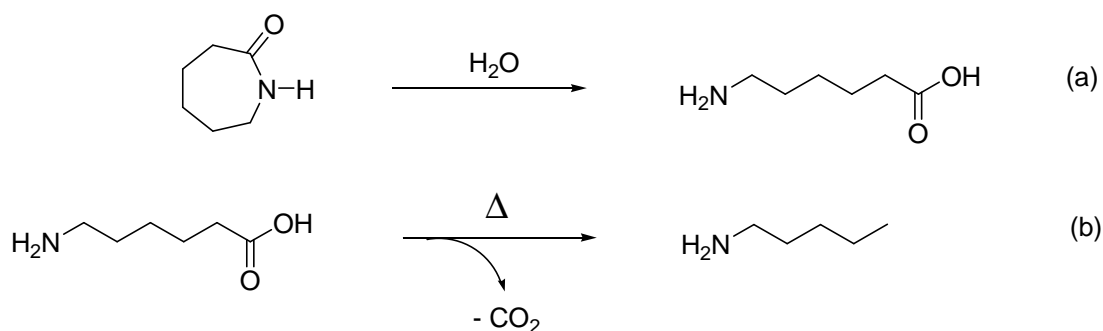


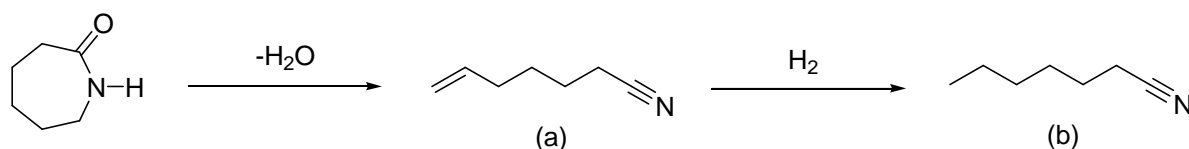
Figura 6.7. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{13}C y ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-Beta-OH a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. Las regiones marcadas indican la formación del producto de transposición, ϵ -caprolactama.

Los desplazamientos químicos de ^{15}N característicos de los grupos amino (NH_2) aparecen entre -300 y -400 ppm,³⁸ por lo que parece probable que las señales a -347 y -364 ppm del espectro de ^{15}N registrado tras la reacción a temperaturas altas (423 K y 623 K), respectivamente, se deban a la formación de distintas aminas y/o aminoácidos. Estas señales podrían atribuirse al aminoácido procedente de la hidrólisis de la ϵ -caprolactama, ácido ϵ -aminocaproico (-347 ppm, Esquema 6.1a), que es el primer paso en la ruta de la reacción de la ϵ -caprolactama a poliamida y a la formación de pentamina por descarboxilación del mismo (-364 ppm, Esquema 6.1b).^{1,38-40} La reacción de hidrólisis se debería a algo de agua presente en el sistema. Como se ha comentado en el capítulo anterior, los catalizadores que contienen aluminio tienen un elevado carácter hidrófilo.³⁷



Esquema 6.1. Reacción de hidrólisis de la ϵ -caprolactama (a) y formación de pentamina (b).³⁹

Según los resultados publicados en la bibliografía, uno de los productos secundarios obtenidos mayoritariamente en la reacción de transposición de la ciclohexanona oxima es el ciano penteno.^{7,13,14,19,23-32} La reacción de formación de este nitrilo se muestra en el Esquema 6.2.



Esquema 6.2. Reacción de formación de a) cianopenteno y b) cianopentano.³⁹

Los desplazamientos químicos de ^{15}N característicos de los triples enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ aparecen entre -120 y -140 ppm.³⁸ Sin embargo, en el espectro de ^{15}N de la Figura 6.7 registrado tras calentar el sistema a 473 K, únicamente se observa una señal ancha de baja intensidad a -190 ppm. Con el propósito de averiguar si esta señal se puede asignar al producto cianopenteno adsorbido en la zeolita, se calculó el δ de ^{15}N de una molécula de acetonitrilo en fase gas, libre, protonada e interaccionando con varios centros presentes en la zeolita Al-Beta-OH. Los resultados de estos cálculos se presentan en la Figura 6.8.

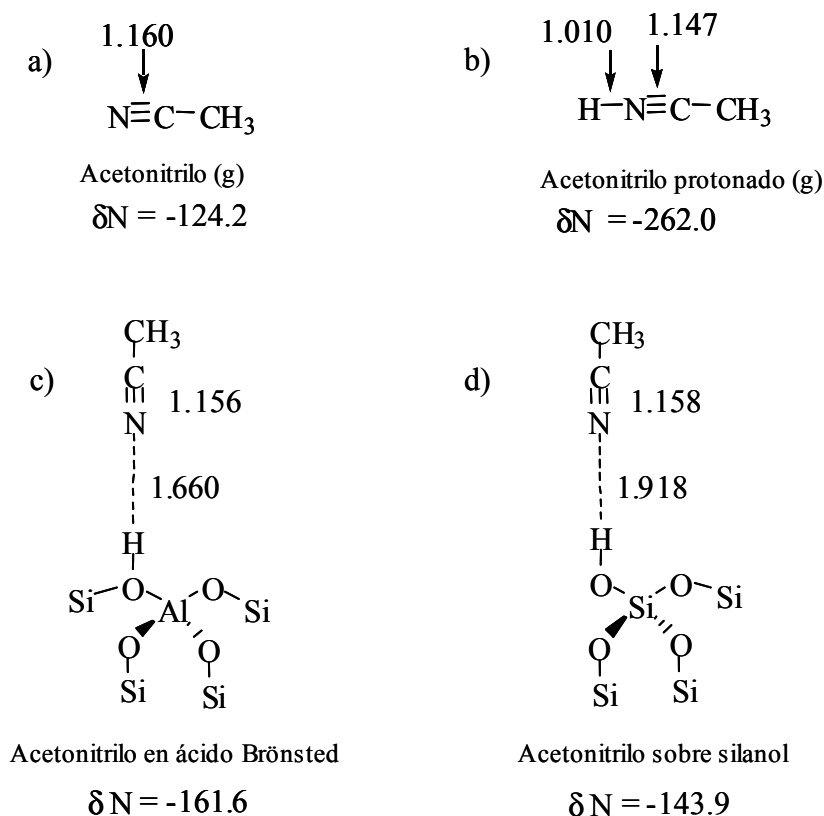


Figura 6.8. Desplazamientos químicos de ^{15}N calculados para una molécula de acetonitrilo en fase gas a) libre, b) protonada e interaccionando con varios centros presentes en la zeolita Al-Beta-OH, c) centro Brønsted y d) silanol.

El acetonitrilo libre en fase gas (Figura 6.8a) presenta un δ característico del triple enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ (-124.2 ppm),³⁸ que se desplaza a campo alto al interaccionar con los distintos centros presentes en la zeolita a través del átomo de H. En el caso de los silanoles (Figura 6.8d), este desplazamiento es menor (-143.9 ppm) que para los centros ácidos Brønsted (-161.6 ppm, Figura 6.8c) debido a la débil acidez de los mismos. Por otro lado, cuando se

produce la protonación en el átomo de N del acetonitrilo (Figura 6.8b), se observa un acusado desplazamiento químico a campo alto (-262 ppm).

Si extrapolamos estos resultados obtenidos para el acetonitrilo a la molécula que nos interesa, cianopenteno, la señal que se observa experimentalmente a -190 ppm podría atribuirse, tentativamente, a moléculas de cianopenteno interaccionando mediante puentes de hidrogeno con los centros ácidos Brönsted de la zeolita.

Al-ZSM-5

La Figura 6.9 muestra los espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-ZSM-5 a temperatura ambiente y tras calentar a distintas temperaturas. Como se acaba de describir para la zeolita Al-Beta-OH, a temperatura ambiente aparece la señal de ^{15}N a -160 ppm de la ciclohexanona oxima N-protonada (ver tabla 6.2). La señal de la oxima prácticamente no se modifica tras el tratamiento a 373 K, apareciendo una nueva señal débil a -237 ppm de ϵ -caprolactama O-protonada y un hombro a -225 ppm.³⁸ Al aumentar la temperatura de reacción a 423 K se observa un aumento progresivo de la señal de la lactama y la casi total desaparición de la de la oxima, lo que sugiere que la reacción de transposición se ha completado a esta temperatura. Cuando aumenta la temperatura de reacción a 473 K, el hombro a -225 ppm en la señal de la lactama se hace más evidente, manteniéndose al calentar el sistema a 523 K. El espectro de ^{15}N registrado tras calentar el sistema a esta temperatura muestra una señal intensa a -347 ppm del producto de hidrólisis de la ϵ -caprolactama (ácido ϵ -aminocaproico)³⁸ que aumenta al tratar la muestra a 573 K. Tras calentar el sistema a 623 K, en el espectro aparecen señales a -176, -200 y -364 ppm debido a la formación de productos secundarios en la reacción. Las señales a campo bajo (-176 y -200 ppm) se pueden asignar a moléculas de cianopenteno interaccionando con los centros ácidos Brönsted de la zeolita mediante puentes de hidrógeno (Fig. 6.8c), mientras que la señal a campo alto (-364 ppm) podría deberse a la formación de algo de pentamina, producto que se obtiene tras la descarboxilación del aminoácido. Los procesos de formación de estos productos se indican en los Esquemas 6.1 y 6.2.

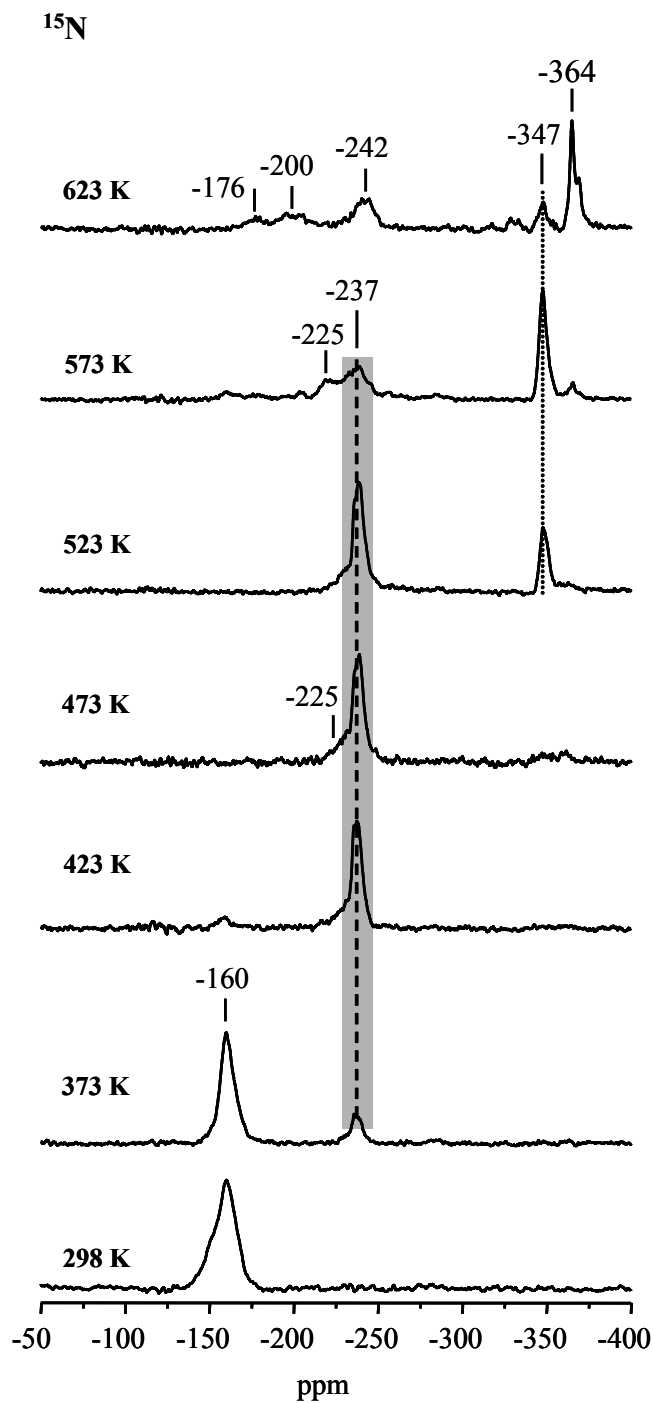


Figura 6.9. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-ZSM-5 a temperatura ambiente y tras calentar a temperaturas crecientes. La región marcada indica la formación del producto de transposición, ϵ -caprolactama.

Los resultados obtenidos hasta el momento indican que los centros ácidos Brønsted en las zeolitas Beta y MFI son activos en la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama. En todos los casos se produce una primera etapa de protonación de la oxima en el átomo de N a temperatura ambiente. La variación en el desplazamiento químico de ^{15}N de un catalizador a otro está relacionada con la fuerza ácida del centro Brønsted, siendo mayor en la zeolita ZSM-5 y menor en la zeolita Beta.³⁷

Teniendo en cuenta los tamaños de poro de los catalizadores Al-Beta-OH (0.7 nm) y Al-ZSM-5 (0.5 nm) y el tamaño del reactivo ciclohexanona oxima (0.4 nm), ésta cabe perfectamente en los canales de ambos catalizadores. Con objeto de comprobar si la difusión de la ciclohexanona oxima y su correspondiente producto de transposición, ϵ -caprolactama, es favorable en los canales de las zeolitas tipo BEA y MFI, se calcularon sus correspondientes energías de interacción. En la tabla 6.4 se muestran las energías de interacción calculadas en kcal/mol para la ciclohexanona oxima y ϵ -caprolactama en la zeolita ZSM-5 y Beta, utilizando técnicas de mecánica molecular.

Tabla 6.4. Energías de interacción calculadas para la ciclohexanona oxima y ϵ -caprolactama en la zeolita ZSM-5 y Beta, utilizando técnicas de mecánica molecular.

	Eads/ (Kcal.mol ⁻¹) (MFI)	Eads/ (Kcal.mol ⁻¹) (BEA)
Ciclohexanona oxima	-15.2	-27.0
ϵ -Caprolactama	-11.0	-20.0

A partir de las energías de interacción obtenidas mediante cálculos teóricos, parece que tanto la ciclohexanona oxima como ϵ -caprolactama pueden penetrar en los canales de las zeolitas Beta y ZSM-5, por lo que parece probable que la reacción de transposición ocurra en el interior de los mismos. Esto explicaría que los catalizadores dieran resultados similares tanto en la temperatura de inicio de la reacción de transposición como en la formación de productos secundarios; cianopenteno, cianopentano y ácido ϵ -aminocaproico que proviene de la hidrólisis de la caprolactama, entre otros.

6.2.3. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama en catalizadores puramente silíceos.

Los silanoles “nests” presentes en las Silicalitas son uno de los centros propuestos en la bibliografía como posibles responsables de la reacción de transposición de Beckmann.^{6,14,18-22} En este apartado se estudiará por RMN la interacción de la ciclohexanona oxima con la Silicalita-“nests” a temperatura ambiente y su actividad en la reacción de transposición.^{6,41} Esta zeolita, Silicalita-“nests”, posee grupos silanoles aislados en el interior de sus poros y silanoles enlazados por puentes de hidrógeno formando nidos, siendo estos últimos la especie más abundante.^{6,42-45}

Aunque los cálculos teóricos se han realizado con los grupos silanol de una zeolita beta puramente silícea y no con la zeolita MFI, utilizaremos dichos resultados para interpretar los espectros obtenidos en la Silicalita-“nests”.

Silicalita-“nests”

La Figura 6.10 muestra los espectros de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N ($^1\text{H}/^{15}\text{N}$) de la ciclohexanona oxima libre y adsorbida sobre la zeolita Silicalita-“nests” y tratada a distintas temperaturas. El espectro de ^{15}N de la oxima sólida presenta un pico a -56 ppm que es muy próximo al obtenido por cálculos teóricos (-54.2 ppm) (ver tabla 6.1). Tras mezclar la ciclohexanona oxima con la zeolita Silicalita-“nests” se observa una banda ancha con dos señales finas e intensas a -45 y -55 ppm superpuestas. Esta última señal indica la presencia de oxima sólida libre que no interacciona con la zeolita mientras que la posición de la señal a -45 ppm, desplazada a campo bajo respecto a la oxima libre, sugiere una cierta interacción con la zeolita, aunque ésta debe ser débil ya que la señal es muy fina. Tras calentar el sistema a 423 K la señal a -55 ppm desaparece, manteniéndose la señal fina e intensa a -45 ppm y apareciendo una banda ancha con el máximo a -65 ppm. La anchura de esta última banda indica que parte de la oxima interacciona fuertemente mediante puentes de hidrógeno con los defectos situados en el interior de los poros de la zeolita. La comparación con los desplazamientos obtenidos por cálculos teóricos sugiere que, probablemente, la interacción con los silanoles de la zeolita se produce a través del átomo de N de la oxima (ver tabla 6.3). Estos resultados parecen indicar que es necesario calentar ligeramente la muestra para que la ciclohexanona oxima acceda a todos los centros de la zeolita.

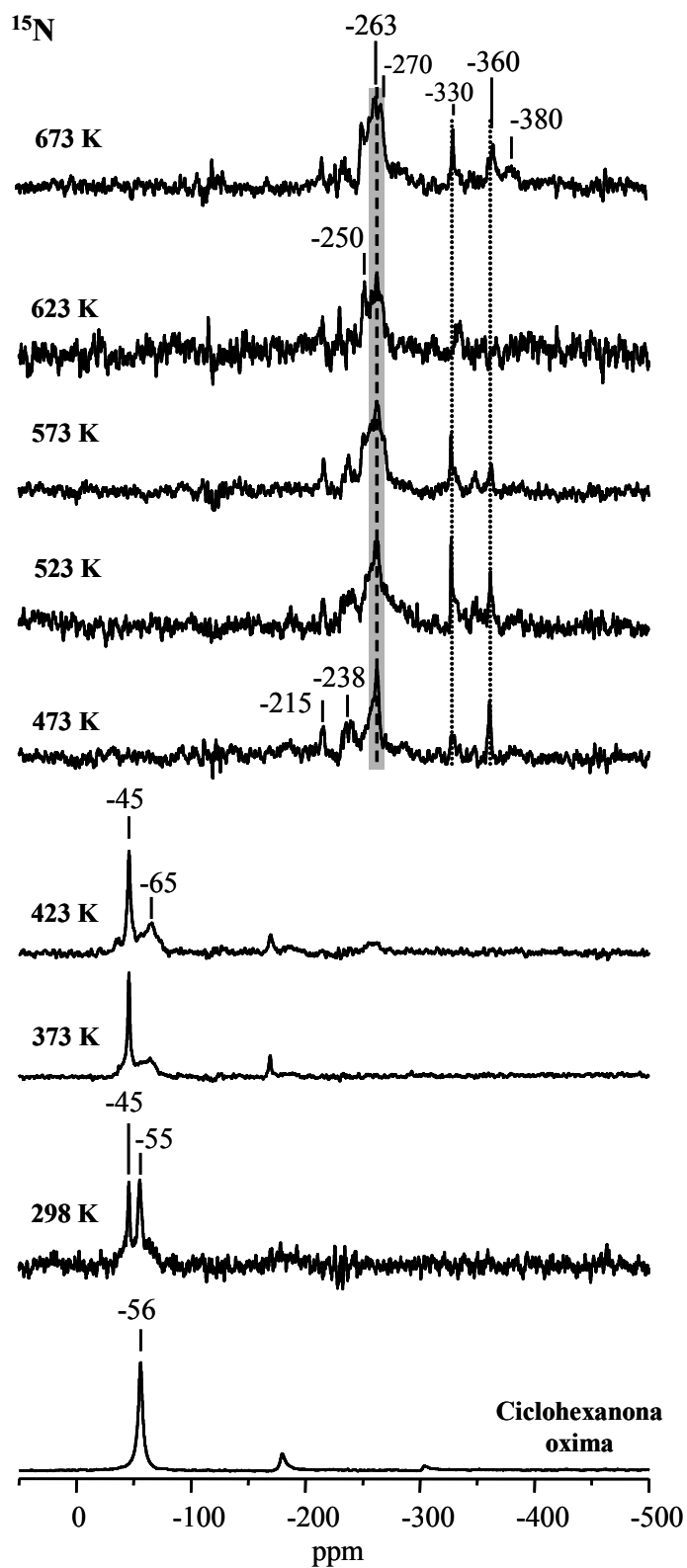


Figura 6.10. Espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclohexanona oxima libre y adsorbida sobre la zeolita Silicalita- β a 298 K y tras calentar a temperaturas crecientes. La región marcada indica la formación del producto de transposición, ϵ -caprolactama.

Tras calentar el sistema a 473 K, la señal correspondiente a la oxima desaparece prácticamente, observándose dos señales débiles a -215 y -238 ppm y una muy intensa a -263 ppm de ϵ -caprolactama interaccionando mediante puentes de hidrógeno con los grupos hidroxilos de los silanoles de la zeolita Silicalita-”nests” (modelo Cpl-O/D, Fig. 6.5). Además, aparecen dos señales en la zona típica de grupos amino a -330 ppm del producto secundario anilina y a -360 ppm. Al aumentar la temperatura de reacción a 623 K aparece un hombro en la señal de la ϵ -caprolactama a -250 ppm que podría asignarse tentativamente a la interacción de la amida con los silanoles “nests” presentes en “la boca de poro” del catalizador. Tras calentar la muestra a 673 K, aparecen dos nuevas señales a -270 ppm y -380 ppm. El pico de la señal de la ϵ -caprolactama a -270 ppm podría deberse a algo de lactama libre localizada en la superficie del catalizador (tabla 6.3).

Los resultados obtenidos al adsorber la ciclohexanona oxima sobre la zeolita Silicalita-”nests” sugieren que los centros silanoles enlazados por puentes de hidrógeno formando nidos, silanoles “nests”, son activos en la reacción de transposición de Beckmann aunque no son lo suficientemente ácidos para protonar a la ciclohexanona oxima a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos por RMN sugieren que estos centros interaccionan débilmente con la oxima a través de su átomo de oxígeno y nitrógeno como ocurría en el caso de la acetofenona oxima con los grupos silanol de la zeolita beta.

6.3. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima a lauro lactama.

Con objeto de investigar si los centros ácidos Brönsted y silanoles situados en la superficie externa del cristal son activos en la reacción de transposición de Beckmann, hemos elegido la reacción de transposición de la ciclododecanona oxima a lauro lactama sobre la zeolita tipo MFI y material mesoporoso pura sílice y conteniendo aluminio. Estas moléculas voluminosas (0.9 nm) no pueden penetrar en los microporos de la MFI (0.5 nm) y entonces, la reacción únicamente podría ocurrir en los centros localizados en la superficie externa de los cristales de esta zeolita,^{5,7,8,12,14,29} por el contrario, el material mesoporoso MCM-41 permite

la difusión del reactivo y el producto sin dificultad a través de sus mesoporos (3.0 nm). De esta forma averiguaremos si los centros localizados en la superficie externa del catalizador Silicalita-”nests” y Al-ZSM-5 son activos para dar la reacción.

Con objeto de determinar si la ciclododecanona oxima y laurólactama pueden difundir o no a través de los microporos de la zeolita MFI, se calcularon las energías de interacción de ambos productos con dos estructuras zeolíticas de distinto tamaño de poro: MFI y BEA (ver tabla 6.5). En los cálculos se utilizó el Burchart-Universal force field³⁵ implementado en el programa Cerius2 (version 3.5), y se optimizaron tanto las coordenadas de la molécula orgánica como las de la estructura zeolítica.

Tabla 6.5. Energías de interacción calculadas de la ciclododecanona oxima y laurólactama en las zeolitas de estructura MFI y BEA.

	$E_{ads}/ (\text{Kcal.mol}^{-1})$ (MFI)	$E_{ads}/ (\text{Kcal.mol}^{-1})$ (BEA)
Ciclododecanona oxima	+21.9	-27.3
Laurólactama	+79.7	-31.3

Los datos de energías de adsorción calculados para la zeolita tipo MFI son positivos, lo que sugieren que ni la ciclododecanona oxima ni la laurólactama caben en el interior de los poros de este material. Mientras que en el caso de la zeolita tipo BEA, las energías de adsorción de ambos productos son negativas, lo que sugiere que caben en los canales de este catalizador. Sabiendo que el diámetro de poro del material mesoporoso MCM-41 (3.0 nm) es mayor que el de la zeolita Beta (0.7 nm), podemos afirmar que tanto la ciclododecanona oxima como su producto de transposición, laurólactama, pueden penetrar en los canales de este último catalizador.

En la literatura existen numerosos trabajos que describen la formación de los productos secundarios más comunes en la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima.^{7,13,14,19,23-32} En el caso de la ciclododecanona oxima, la investigación en ese campo es más escasa.^{9,10} En este apartado describiremos, basándonos en lo publicado para la ciclohexanona oxima, el esquema de reacción de la ciclododecanona oxima. En el seguimiento de la reacción por RMN de sólidos se observarán señales que no se corresponden

con el producto de transposición de la ciclododecanona oxima, laurolactama. Estas señales se asignarán, en su mayoría, a productos formados en las reacciones secundarias que se muestran en la Fig. 6.11.

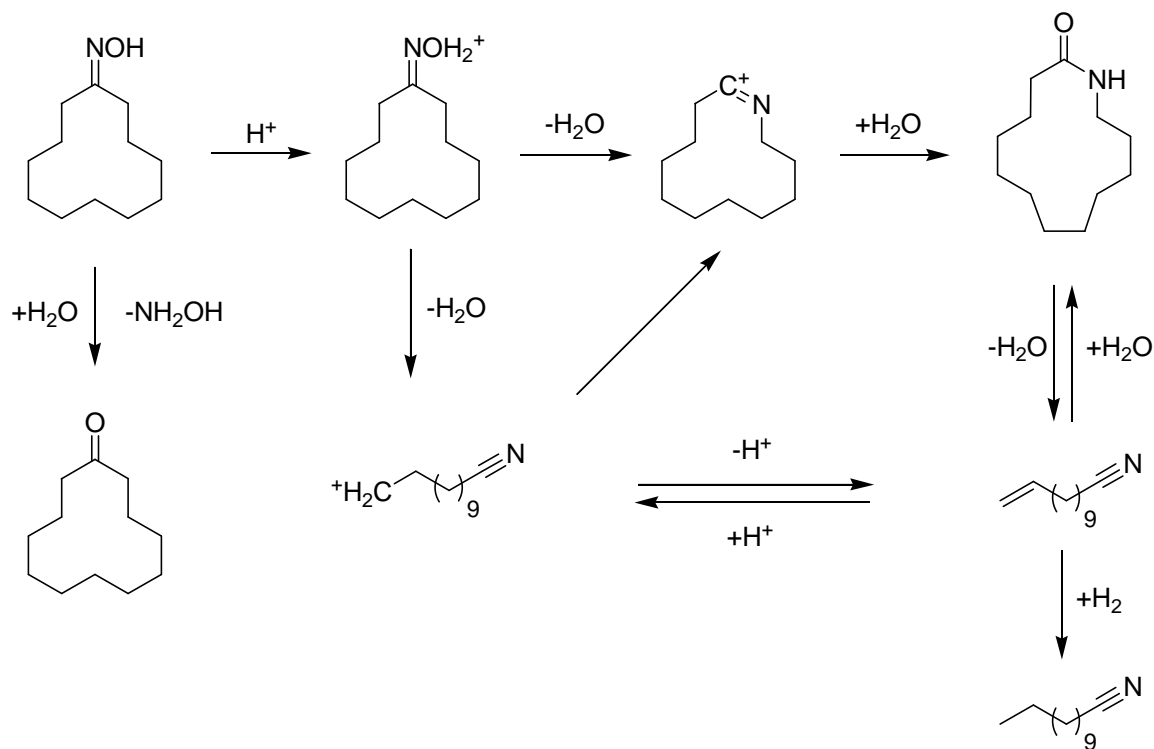


Figura 6.11. Esquema de reacción de la ciclododecanona oxima.³

6.3.1. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima a laurolactama en catalizadores ácidos.

Al-MCM-41

En la Figura 6.12 se presentan los espectros de RMN de polarización cruzada de 1H a ^{13}C y 1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima libre y adsorbida sobre el mesoporoso Al-MCM-41 y tratada a distintas temperaturas de reacción.

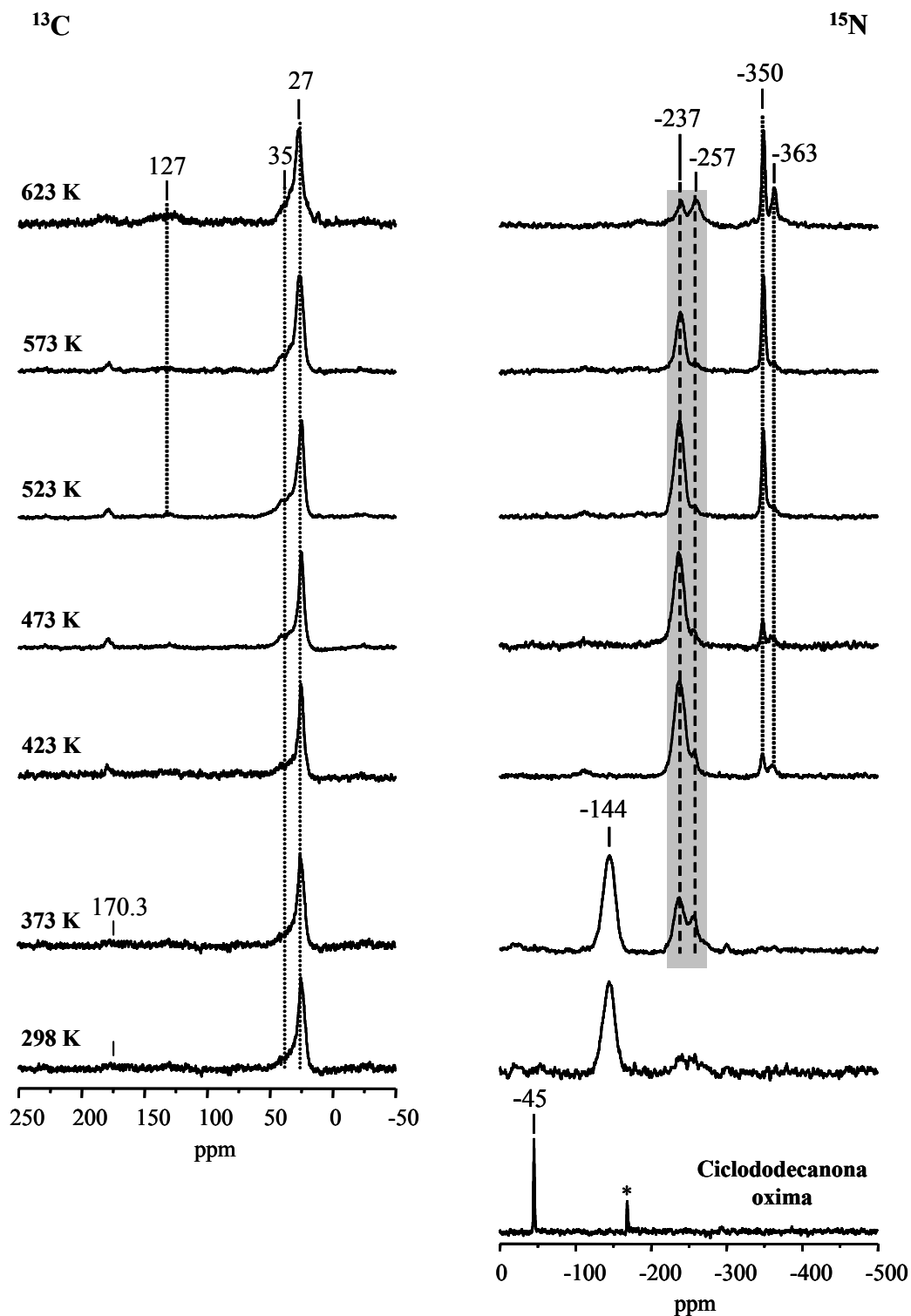
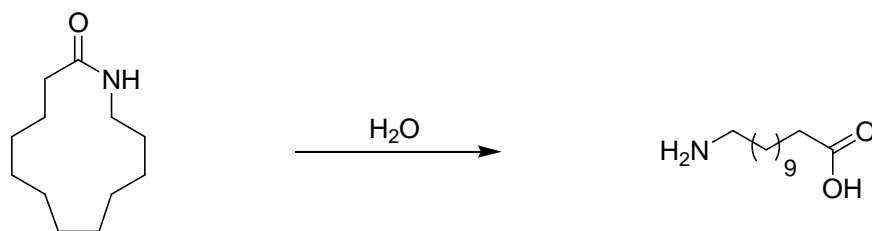


Figura 6.12. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{13}C y ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima libre y adsorbida sobre el mesoporoso Al-MCM-41 a 298 K y tras calentar a temperaturas crecientes. Los * indican las bandas de rotación. Las regiones marcadas indican la formación del producto de transposición, lauro lactama.

El espectro de ^{15}N de la ciclododecanona oxima sólida muestra una señal estrecha a -45 ppm, característica del enlace $\text{C}=\text{N}$, que se ensancha de forma apreciable, desplazándose a campo alto cuando se adsorbe sobre el material mesoporoso Al-MCM-41, lo que indica la formación de la oxima N-protonada (-144 ppm).³⁴ En el espectro de ^{13}C registrado a esta misma temperatura aparece una señal asimétrica con un máximo a 27 ppm y un hombro a 35 ppm, debidas a los grupos CH_2 del anillo y una señal muy débil a 170.3 ppm asignada al grupo $\text{C}=\text{N}$ de la oxima. La intensidad de esta última señal es muy baja debido a que la ciclododecanona oxima no se encuentra marcada isotópicamente en el ^{13}C . Tras calentar el sistema a 373 K, el espectro de ^{15}N presenta dos nuevas señales débiles a -237 ppm y -257 ppm. La primera aumenta de intensidad a medida que se calienta el sistema a 573 K. Basándonos en los cálculos teóricos y medidas experimentales que se han obtenido para la ciclohexanona oxima, la señal a -237 ppm podría asignarse a lauro lactama O-protonada y la señal a -257 ppm podría deberse a algo de lauro lactama localizada en la superficie del catalizador e interaccionando con el mesoporoso débilmente mediante puentes de hidrógeno. La estructura de estas dos oximas es muy similar, únicamente varía el número de átomos de carbono que componen el ciclo por lo que parece lógico pensar que los desplazamientos químicos van a ser muy parecidos. Tras calentar el sistema a 423 K, la señal de ^{15}N de la oxima desaparece totalmente lo que indica que la reacción de transposición se ha completado a esta temperatura. Además, se observa la presencia de dos nuevas señales muy finas en la zona de aminas, a -350 ppm y -363 ppm. La intensidad de la primera crece al calentar el sistema de reacción a 523 K y podría deberse a la hidrólisis de la lauro lactama a su correspondiente aminoácido (Esquema 6.3), ya que esta señal aparece a partir de la formación de la lauro lactama (-237 ppm), no quedando nada de ciclododecanona oxima. Tras calentar la muestra a 573 K, aparece una señal ancha a 127 ppm en el espectro de ^{13}C , mientras que en el de ^{15}N , las señales correspondientes a lauro lactama O-protonada (-237 ppm) y lauro lactama interaccionando débilmente con los centros del mesoporoso, localizada en la superficie del mismo (-257 ppm), disminuyen de intensidad de forma progresiva hasta los 623 K.



Esquema 6.3. Reacción de hidrólisis de la lauro lactama.³

La Figura 6.13 compara los espectros de la ciclododecanona oxima (Figura 6.13a) y ciclohexanona oxima (Figura 6.13b) adsorbidas sobre el catalizador Al-ZSM-5 a temperatura ambiente. Las diferencias entre las dos oximas se hacen evidentes tras la adsorción a temperatura ambiente. La ciclododecanona oxima muestra una señal muy fina a -45 ppm, como la oxima sólida, indicando la no interacción con la zeolita (Fig. 6.13a). Por el contrario, la ciclohexanona oxima da un pico a -160 ppm característico de la oxima N-protonada,³⁴ que se forma necesariamente, en los centros ácidos Brönsted situados en el interior de los poros de la zeolita (Fig. 6.13b). Este resultado prueba que la ciclohexanona oxima es capaz de penetrar en el interior de la zeolita Al-ZSM-5 incluso a temperatura ambiente, y que los centros ácidos Brönsted situados en la superficie de la zeolita se encuentran en una baja concentración y no son capaces de protonar a la ciclododecanona oxima.

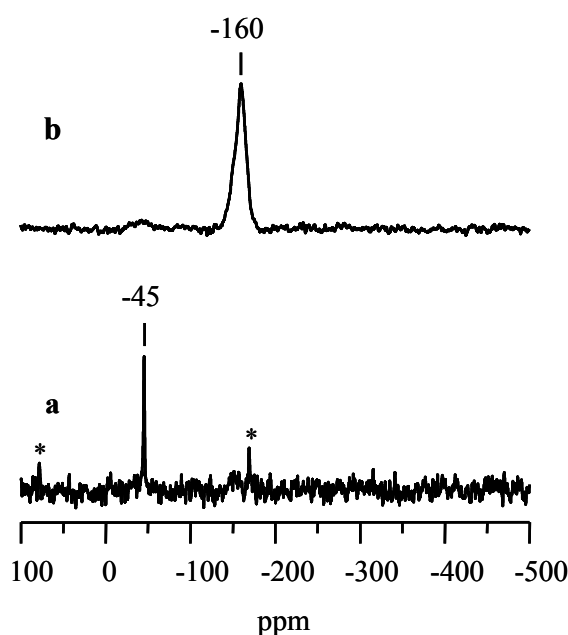
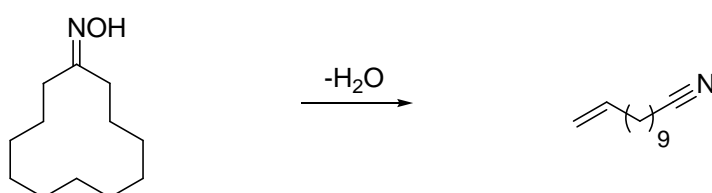


Figura 6.13. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima (a) y ciclohexanona oxima (b) adsorbida sobre la zeolita Al-ZSM-5 a 298 K. Los * indican las bandas de rotación.

Al-ZSM-5

La Figura 6.14 presenta los espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N obtenidos al hacer reaccionar la ciclododecanona oxima sobre la zeolita Al-ZSM-5 a temperaturas crecientes. Tras calentar el sistema a 373 K, en el espectro ^{15}N se mantiene la señal a -45 ppm de la ciclododecanona oxima sin interactuar con los centros ácidos de la zeolita y aparece una señal débil a -260 ppm que se asigna a lauro lactama interactuando con la superficie de la zeolita mediante puentes de hidrógeno, que aumenta de intensidad al calentar el sistema a 523 K. Cuando se calienta la muestra a 423 K, la señal de la oxima desaparece totalmente, lo que indica que la reacción de transposición se completa a esta temperatura y aparece una señal muy débil a -235 que se asigna a algo de lauro lactama O-protonada localizada, probablemente, en la boca de poro del catalizador. Se observan además, dos señales muy débiles en la zona de aminas a -350 ppm, debida a la hidrólisis de la lauro lactama a su correspondiente aminoácido (ver Esquema 6.3) y a -363 ppm que aumentan de intensidad al calentar el sistema a 573 K. Tras aumentar la temperatura de reacción a 623 K, el espectro de ^{15}N presenta varias señales finas en la zona típica de las aminas a -319, -335, -363 y -368 ppm, observándose además, dos señales anchas en la zona típica de nitrilos a -166 y -200 ppm, que pueden asignarse, por analogía con la ciclohexanona oxima, a la formación de cianoundeceno (ver Esquema 6.4).³⁸ Estas señales se mantienen al calentar el sistema a 673 K.



Esquema 6.4. Reacción de deshidratación de la ciclododecanona oxima a cianoundeceno.³

Como se ha comentado en el capítulo anterior, los desplazamientos químicos de ^{15}N característicos de los triples enlaces $\text{C}\equiv\text{N}$ aparecen entre -120 y -140 ppm,³⁸ pero se pueden desplazar a campo alto al interactuar con los distintos centros presentes en la zeolita a través del átomo de H, por lo que las señales que se observan experimentalmente a -166 y -

200 ppm en el caso de la zeolita Al-ZSM-5, podrían atribuirse a moléculas de cianoundeceno interaccionando con centros ácidos Brönsted.

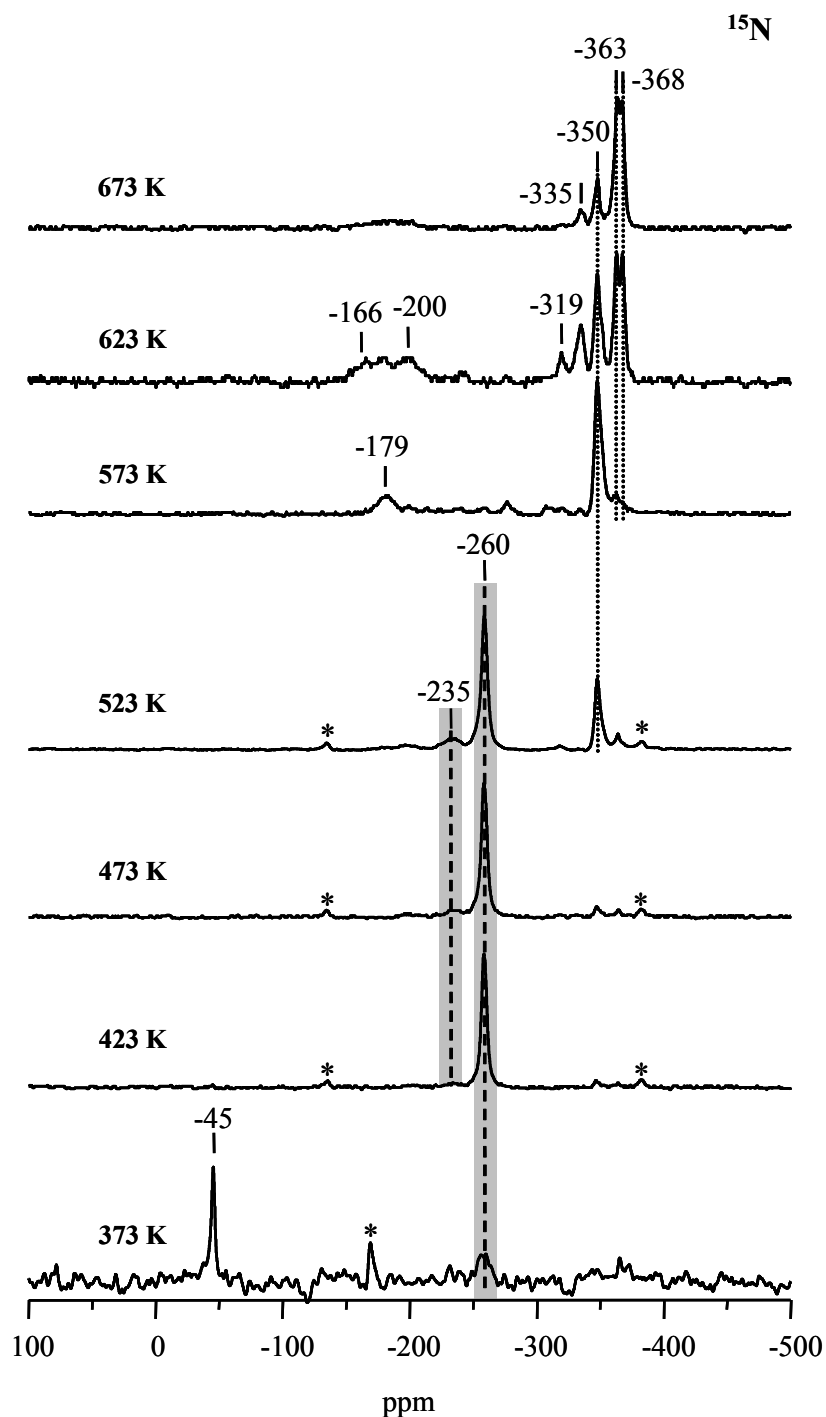


Figura 6.14. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima adsorbida sobre la zeolita Al-ZSM-5 y tratada a temperaturas crecientes. Los * indican las bandas de rotación. La región marcada indica la formación del producto de transposición, laurolactama.

Los resultados obtenidos por RMN *'in situ'* para la ciclododecanona oxima adsorbida sobre los sólidos aluminosilicatos indican que los grupos hidroxilo ácidos del mesoporoso Al-MCM-41 protonan a la oxima en su átomo de N a temperatura ambiente y son activos en la transposición de Beckmann. A pesar de la débil interacción entre la ciclododecanona oxima y la zeolita Al-ZSM-5, la transposición de la oxima se produce a la misma temperatura que la ciclododecanona oxima N-protonada (423 K), lo que sugiere que la reacción debe producirse sobre los centros ácidos Brønsted activos, localizados probablemente, en la boca de poro de los cristales de la zeolita.^{22,46} La señal de la lactama es muy fina lo que sugiere que se encuentra móvil, probablemente en la superficie de la zeolita. La menor selectividad a la lauro lactama observada para la zeolita Al-ZSM-5 puede deberse a la mayor acidez de los centros de la zeolita o bien, a la menor selectividad de los centros superficiales.³⁷

6.3.2. Estudio por RMN de sólidos de la reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima a lauro lactama en sólidos puramente silíceos.

Si-MCM-41

En la Figura 6.15 se presentan los espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima libre y adsorbida sobre el material mesoporoso Si-MCM-41 a temperatura ambiente y tras calentar a distintas temperaturas de tratamiento. La señal de ^{15}N de la oxima sólida (-45 ppm) se ensancha y se desplaza ligeramente cuando se mezcla con el material mesoporoso Si-MCM-41, pudiéndose distinguir al menos dos componentes a -32 y -45 ppm, lo que indica que la oxima interacciona con el material mesoporoso a temperatura ambiente. La presencia de dos señales podría deberse a que la ciclododecanona oxima interacciona con los grupos hidroxilos de los silanoles del catalizador formando enlaces de hidrógeno con el átomo de nitrógeno y oxígeno de la ciclododecanona oxima, al igual que ocurría con la ciclohexanona oxima.³⁴ Tras calentar el sistema a 473 K, el espectro de ^{15}N cambia, apareciendo nuevas señales a -156, -255 y -380 ppm, que se atribuyen a cianoundeceno (Figura 6.8), lauro lactama interaccionando con los hidroxilos a través del átomo de oxígeno (ver tabla 6.3) y alguna amina formada a partir de la ciclododecanona oxima, respectivamente. Al aumentar la temperatura de reacción a 523 K, se observan dos señales en la zona de lactamas a -235 y -255 ppm, producidas probablemente, por la distinta

interacción de la laurólactama con los grupos silanol del material mesoporoso, aunque su asignación exacta no ha sido posible.

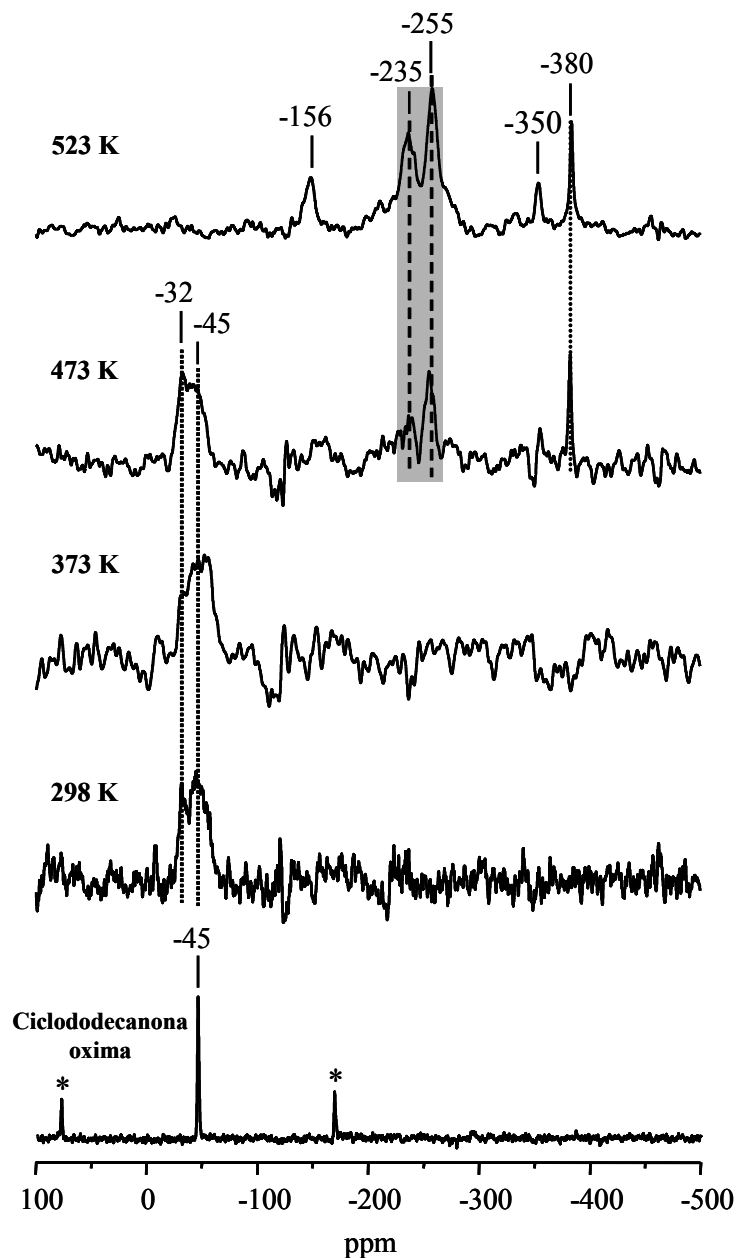


Figura 6.15. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima libre y adsorbida sobre el material mesoporoso Si-MCM-41 a 298 K y tras calentar a temperaturas crecientes. Los * indican las bandas de rotación. La región marcada indica la formación del producto de transposición, laurólactama.

Los resultados obtenidos con ciclododecanona oxima y Si-MCM-41 sugieren que los centros silanol presentes en el material mesoporoso (grupos hidroxilo enlazados por puentes

de hidrógeno, banda de IR a 3550 cm^{-1}) interaccionan con la ciclododecanona oxima a temperatura ambiente de forma similar a la explicada para el caso de las oximas estudiadas anteriormente.³⁴ Estos silanoles presentan actividad en la reacción de transposición de Beckmann de la ciclododecanona oxima, transformándola a lauro lactama a 473 K.

Silicalita-“nests”

En la Figura 6.16 se presentan los espectros de RMN de polarización cruzada de ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima libre y adsorbida sobre la zeolita Silicalita-“nests” a temperatura ambiente y tras calentar a distintas temperaturas. El espectro de ^{15}N registrado tras adsorber la oxima sobre el catalizador Silicalita-“nests” a temperatura ambiente presenta el mismo aspecto que el ^{15}N correspondiente al $\text{C}=\text{N}$ de la oxima sólida (-45 ppm), lo que está en concordancia con el hecho de que la ciclododecanona oxima no puede acceder a los silanoles localizados en los canales de la zeolita Silicalita-“nests”. No se producen variaciones en el espectro al aumentar la temperatura de la reacción hasta los 573 K, en el que la señal del $\text{C}=\text{N}$ de la ciclododecanona oxima (-45 ppm), disminuye en intensidad y aparecen nuevas señales en la zona característica de las amidas, -235 y -260 ppm ,³⁸ lo que indica que se está produciendo la reacción de transposición de Beckmann a lauro lactama, localizada probablemente en la superficie externa de los cristales de la zeolita o en la boca de poro del catalizador.^{22,46} Además, el espectro registrado tras la reacción a 573 K presenta un pico intenso a -380 ppm y una señal más débil a -310 ppm en la región de aminas y una señal ancha con dos máximos a -130 y -145 ppm en el rango de nitrilos.³⁸

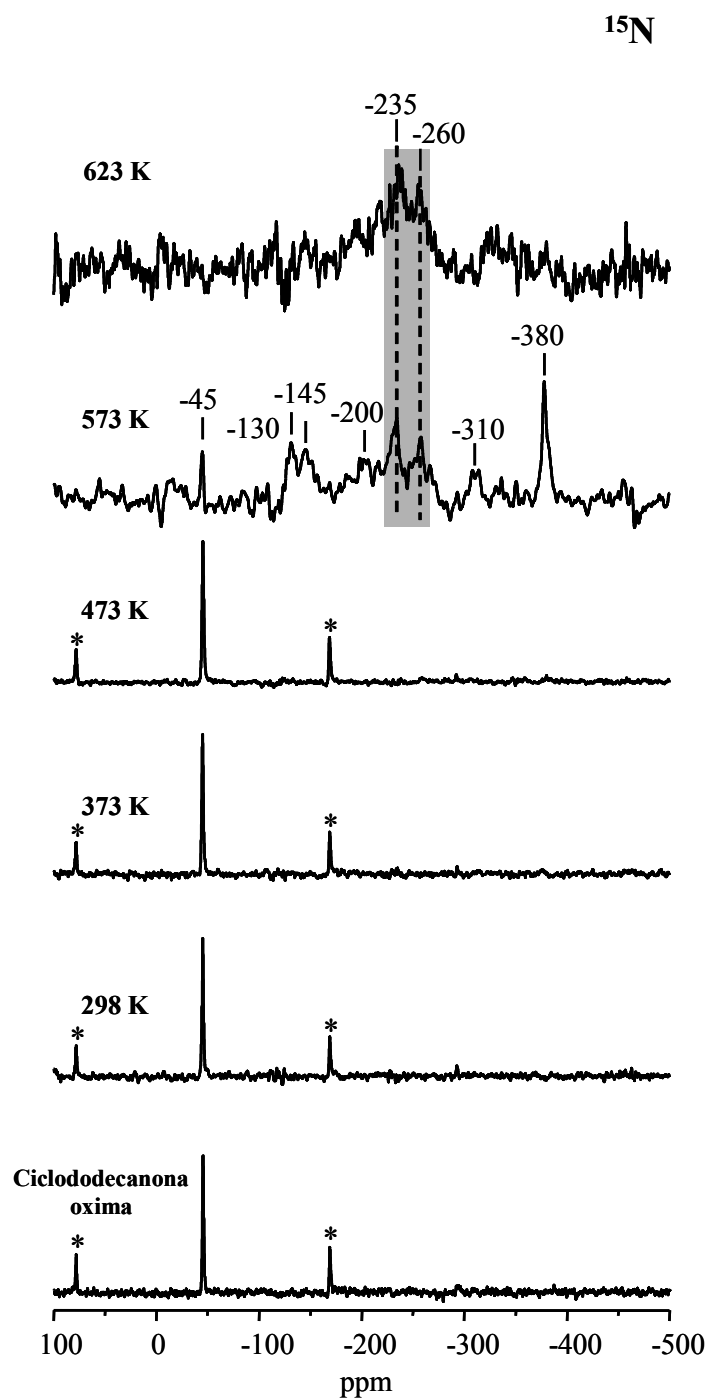


Figura 6.16. Espectros de RMN de polarización cruzada ^1H a ^{15}N de la ciclododecanona oxima libre y adsorbida sobre la zeolita Silicalita-*''nests''* a 298 K y tras calentar a temperaturas crecientes. Los * indican las bandas de rotación. La región marcada indica la formación del producto de transposición, laurilactama.

Los resultados obtenidos indican que la ciclododecanona oxima no cabe en el interior de los poros de la Silicalita-”nests” y por tanto no se adsorbe en los centros silanoles “nests” de la zeolita por lo que parece probable que únicamente pueda interaccionar con aquellos que se encuentran localizados en la superficie externa de los cristales de la misma, pero a 573 K es capaz de reaccionar en los silanoles “nests” localizados en la parte externa del cristal, probablemente en la boca de poro del catalizador.^{22,46} Sin embargo, la distribución de productos a altas temperaturas indica que estos centros son poco selectivos para la formación de la lactama.

La temperatura a la que se produce la reacción de transposición en la zeolita Silicalita-”nests” (573 K) es superior a la del material mesoporoso (473 K), debido a que se requiere temperatura para que la ciclododecanona oxima pueda acceder a los centros situados en la boca de poro y/o porque los centros silanoles situados en la parte externa del cristal de la zeolita son menos activos.

6.4. Conclusiones.

Los resultados obtenidos en este capítulo evidencian que la reacción de transposición de Beckmann de la ciclohexanona oxima a ϵ -caprolactama ocurre en el interior de los poros de las zeolitas MFI, y que la lactama O-protonada se forma en los grupos hidroxilos puente. Los centros ácidos Brønsted situados en la superficie externa de los cristales, probablemente en la boca de poro, son también activos para dar la transposición pero menos selectivos que los situados en el interior de los poros. 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 (silanoles “nests”) en el interior de los poros de la zeolita.

6.5. Bibliografía.

- (1) Encyclopedia of Chemical Technology, J. W. a. S. E. t. E. **1992**, 19, 499.
- (2) Dalhoff, G., Niederer, J. P. M., Hölderich, W. F. *Catal. Rev.* **2001**, 43, 381.
- (3) Tatsumi, T. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, R. A. Sheldon and H. van Bekkum Eds., Wiley-VCH. **2001**, 185.
- (4) Sato, H. *Catal. Rev-Sci. En.* **1997**, 39, 395-424.
- (5) Ichihashi, H., Ishida M., Shiga A., Kitamura M., Suzuki T., Suenobu K., Sugita, K. *Catal. Surv. Asia* **2003**, 7, 261.
- (6) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **1999**, 186, 12.
- (7) Takahashi, T., Nasution, M. N. A., Kai, T. *Applied Catal. A. General* **2001**, 210, 339.
- (8) Yashima, T., Oka, N., Komatsu, T. *Catal. Today.* **1997**, 38, 249.
- (9) Fernández, A. B., Marinas, A., Blasco, T., Fornés, V., Corma, A. *J Catal.* **2006**, 243, 270-277.
- (10) Cambor, M. A., Corma, A., Garcia, H., Semmer-Herlédan, V. Valencia, S. *J. Catal.* **1998**, 177, 267-272.
- (11) Kath, H., Gläser, R., Weitkamp, J. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, 24, 2.
- (12) Sato, H., Hirose, K., Kitamura, S., Nakamura, Y. *Stud. Surface. Sci. Catal.* **1989**, 49, 1213.
- (13) Yashima, T., Miura, K., Komatsu, T. *Zeolites Rel. Micropor. Mater.* **1994**, 84, 1897.
- (14) Hölderich, W. F., Röseler, J., Heitmann, G., Liebens, A. T. *Catal Today.* **1997**, 37, 353-366.
- (15) Ngamcharussrivichai, C., Wu, P., Tatsumi, T. *Journal of Catal.* **2004**, 227, 448-458.
- (16) Ngamcharussrivichai, C., Wu, P., Tatsumi, T. *J. Catal.* **2005**, 235, 139.
- (17) Sato, H., Hirose, K., Ishii, N., Umada, Y. *Chem. Lett.* **1993**, 1765-1766.
- (18) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Hölderich, W. F. *Appl. Catal. A.* **1999**, 185, 99.
- (19) Hölderich, W. F., Heitmann, G. *Catal Today.* **1997**, 38, 223-233.
- (20) Röseler, J., Heitmann, G., Hölderich, W. F. *Appl Catal A: General.* **1996**, 144, 319-333.
- (21) Heitmann, G. P., Dahlhoff, G., Niederer, J. P. M., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **2000**, 194, 122.
- (22) Ichihashi, H., Kitamura, M. *Catal. Today* **2002**, 73, 23.
- (23) Landis, P., Venuto, P. B. *J Catal.* **1966**, 6, 245-252.
- (24) Butler, J. D., Poels, T. C. *J Chem Soc Perkin Trans.* **1973**, 2, 1262-1266.
- (25) Hölderich, W. F., Schwarzmann, M. *EP Patent 267438* **1988**.
- (26) Barthomeuf, D., Dourane, E. G., Hölderich, W. F. *Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves; NATO ASI Series, Series B; Physics; Plenum: London.* **1989**, 221.
- (27) Curtin, T., Hodnett, B. K. *Stud Surf Sci Catal.* **1993**, 78, 535-542.
- (28) Herrero, E. R., Anunziata, O. A., Pierella, L. B., Orío, O. A. *Lat Am Appl Res.* **1994**, 24, 195-202.
- (29) Yashima, T., Miura, K., Komatsu, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 1897.
- (30) Takahashi, T., Kai, T., Nasution, M. N. A. *Stud Surf Sci Catal.* **1995**, 97, 431-436.
- (31) Albers, P., Seibold, K., Haas, T., Prescher, G., Hölderich, W. F. *J. Catal.* **1998**, 176, 561.
- (32) Yashima, T., Oka, N., Komatsu, T. *Catal. Today.* **2002**, 73, 23-28.
- (33) Aucejo, A., Burguet, M. C., Corma, A., Fornes, V. *Appl. Catal.* **1986**, 22, 187-200.
- (34) Fernández, A. B., Boronat, M., Blasco, T., Corma, A. *Angewandte Chemie.* **2005**, 44, 2370-2373.
- (35) Frisch, M. J. T., 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**.

- (36) Bucko, T., Hafner, J., Benco, L. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 11388-11397.
- (37) Corma, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559-614.
- (38) witanowski, M., Stefaniak, L., Webb, G.A. *Annual Reports on NMR Spectroscopy* **1981**.
- (39) Donaruma, L. G., Heldt, W. Z. *Org. React.* **1960**, *1*, 11.
- (40) March, J. *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structures, 3rd edition; Wiley: New York.* **1985**, 1346.
- (41) Kitamura, M., Ichihashi, H., Tojima, H. *EP 494.535, to Sumitomo Chemical Co.* **1991**.
- (42) Kiricsi, I., Flego, C., Parker Jr.W. O. , Millini, R., Perego, C., Bellusi, G. *J. Phys. Chem. A.* **1994**, *98*, 4627.
- (43) Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Marchese, L., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M. *J. Phys. Chem. A.* **1992**, *96*, 4991.
- (44) Bordiga, S., Ugliengo, P., Damin, A., Lamberti, C., Spoto, G., Zecchina, A., Spanò, G., Buzzoni, R., L- Dalloro, Rivetti, F. *Topics in Catalysis* **2001**, *15*, 43.
- (45) Flego, C. y. D., L. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *60*, 263.
- (46) Ichihashi, H. *Science and Technology in Catalysis* **2002**, 73.

Capítulo 7

Conclusiones.

7. Conclusiones.

En esta tesis se ha investigado la reacción de transposición de Beckmann de una oxima lineal, la acetofenona oxima, y dos cíclicas de diferente tamaño, la ciclohexanona y la ciclododecanona oximas, utilizando catalizadores con poros de distinto diámetro y grupos hidroxilo puente y/o silanoles como centros activos. El estudio se ha abordado combinando cálculos teóricos y técnicas espectroscópicas *'in situ'*, infrarrojo y RMN de sólidos. El conjunto de resultados obtenidos ha permitido extraer las siguientes conclusiones:

1. El primer paso de la reacción de transposición de Beckmann cuando se utilizan catalizadores con centros ácidos Brønsted es la protonación de la oxima en el átomo de nitrógeno. Los grupos silanoles de las zeolitas y la sílice MCM-41 no son lo suficientemente ácidos para transferir el protón a la oxima, produciéndose interacción a través de puentes de hidrógeno. No obstante, la protonación inicial de la oxima no es un paso imprescindible para que ocurra la reacción.
2. En cuanto a la naturaleza de los centros, los grupos ácidos Brønsted y los grupos silanoles enlazados por puentes de hidrógeno (que dan bandas en la región de infrarrojo de 3300 a 3600 cm^{-1}), situados en el interior y en la boca de poro de las zeolitas, o en los mesoporos de la MCM-41 son activos en la reacción de transposición de Beckmann. Los grupos silanoles aislados o vecinales enlazados débilmente por puentes de hidrógeno no dan la reacción de transposición.
3. El estudio de la reacción de transposición de Beckmann de oximas cíclicas de distinto tamaño ha permitido extraer las siguientes conclusiones acerca de la localización de los centros:
 - La actividad de los centros Brønsted situados en la parte externa del cristal (probablemente en la boca de poro) y los que están en el interior del poro es similar; mientras que los grupos silanoles externos son menos activos que los internos.

- Los centros activos grupos ácidos Brönsted y silanoles, situados en la parte externa de los cristales de las zeolitas son menos selectivos a la formación de la amida que los situados en el interior de los poros.
 - Los centros catalíticos situados en el interior de los microporos de las zeolitas son más activos que aquellos localizados en los mesoporos del material tipo MCM-41 debido, probablemente, a efectos de confinamiento.
4. Los resultados obtenidos en el estudio de la reacción de transposición de la oxima lineal, la acetofenona oxima, conducen a las siguientes conclusiones:
- Los centros ácidos Brönsted dan lugar a la formación de los dos isómeros del producto de transposición, la acetanilida y la N-metilbenzamida.
 - Los grupos silanoles activos en la reacción producen selectivamente la amida más favorecida estereoquímicamente, es decir, la acetanilida.
 - La reacción de hidrólisis de las amidas y la formación de productos secundarios a altas temperaturas se ve más favorecida sobre los centros ácidos Brönsted.
 - Cuando se utilizan catalizadores con centros ácidos Brönsted, la presencia de agua en el medio de reacción provoca la formación o inhibición de ciertos productos en la reacción:
 - Altos contenidos de agua (en torno al 20 %, aproximadamente) favorecen la reacción de hidrólisis de las amidas.
 - Contenidos intermedios de agua (alrededor del 10 %) aumentan la selectividad de los centros ácidos Brönsted hacia la formación del isómero de transposición más estable, es decir, la acetanilida.
 - Bajos contenidos de agua (2-5%) favorecen la formación de productos secundarios y de los dos isómeros del producto de transposición, la acetanilida y la N-metilbenzamida.

RESUMEN

La reacción de transposición de Beckmann de cetoximas en amidas es una de las etapas fundamentales en la producción industrial de la ϵ -caprolactama, precursor en la fabricación de Nylon-6 a partir de ciclohexanona oxima. El procedimiento clásico industrial a gran escala se realiza en fase líquida utilizando ácido sulfúrico como catalizador. Con objeto de evitar la utilización de ácido sulfúrico se han realizado numerosas investigaciones para desarrollar un catalizador sólido adecuado para llevar a cabo la reacción de transposición de Beckmann.

En esta tesis doctoral se ha estudiado la reacción de transposición de Beckmann de diferentes tipos de oximas, lineales como la acetofenona oxima y cíclicas como la ciclohexanona o ciclododecanona oximas, sobre zeolitas y materiales mesoporosos como catalizadores, variando los tamaños de poro y la naturaleza de los centros activos. El estudio se ha abordado combinando técnicas espectroscópicas *'in situ'*, infrarrojo y RMN de sólidos y cálculos teóricos, con objeto de profundizar en el mecanismo de reacción y en la naturaleza, ácidos Brønsted o grupos silanoles, de los centros activos en la transposición de Beckmann en zeolitas y materiales mesoporosos, y su localización.

La combinación de la técnica de RMN de sólidos *'in situ'* y los cálculos teóricos de los modelos de interacción oxima-zeolita indica que el primer paso de la reacción de transposición de Beckmann cuando se utilizan catalizadores con centros ácidos Brønsted es la protonación de la oxima en el átomo de nitrógeno. Los grupos silanoles presentes en zeolitas y materiales mesoporosos activos en la reacción, no son suficientemente ácidos para transferir el protón a la oxima, produciéndose interacción a través de puentes de hidrógeno.

Los resultados obtenidos muestran que los grupos ácidos Brønsted y los grupos silanoles, situados en el interior o en la boca de poro de las zeolitas, o en los mesoporos de la MCM-41 son activos en la reacción de transposición de Beckmann. Los grupos hidroxilo aislados o silanoles vecinales enlazados débilmente por puentes de hidrógeno no dan la reacción de transposición. El estudio de oximas cíclicas de distinto tamaño sugieren que los centros activos situados en la parte externa de los cristales de las zeolitas son menos selectivos a la formación de la amida que los situados en el interior de los poros.

ABSTRACT

The Beckmann rearrangement of ketoximes to amides is a fundamental step in the industrial production of ϵ -caprolactam, the precursor in the manufacture of Nylon-6, starting from cyclohexanone oxime. The large-scale, classical industrial process is performed in liquid phase using sulphuric acid as catalyst. In order to avoid the use of this acid, an intensive research has been carried out to develop a suitable solid that catalyse the Beckmann rearrangement.

We have investigated the Beckmann rearrangement of different type of oximes, linear as acetophenone oxime, and cyclic as cyclohexanone or cyclododecanone oximes, over zeolites and mesoporous materials as catalysts, varying pores sizes and nature of the active sites. This study has been tackled by combining '*in situ*' spectroscopic techniques, infrared and solid-state NMR, and theoretical calculations, in order to study in depth the reaction mechanism as well as the nature, Brönsted acids or silanol groups, of the active sites in the Beckmann rearrangement present in zeolites and mesoporous materials, and their location.

Combination of '*in situ*' solid NMR and theoretical calculations of the oxime-zeolite interaction models indicates that the first step in the Beckmann rearrangement is the protonation of the oxime on the nitrogen atom, when catalyst-containing Brönsted acid sites are used. The active silanol groups present in zeolites and mesoporous materials are not sufficiently acid to completely transfer the proton to the oxime, but they are interacting through hydrogen bonds.

The results obtained show that both Brönsted acids and silanol groups, placed inside or at the pore mouths of zeolites, or in MCM-41 mesoporous materials, are also active in the Beckmann rearrangement. Isolated hydroxyl groups or weakly hydrogen bonded silanols groups are not active in the Beckmann rearrangement reaction. The study of cyclic oximes of different ring sizes suggest that the active centers placed at the outer shell of the crystals of zeolites are less selective to amide formation than the internal ones.

RESUM

La reacció de transposició de Beckmann de cetoximes en amides és una de les etapes fonamentals en la producció industrial de la ϵ -caprolactama, precursor en la fabricació de Nylon-6 a partir de ciclohexanona oxima. El procediment clàssic industrial a gran escala es realitza en fase líquida utilitzant àcid sulfúric com a catalitzador. Amb el propòsit d'evitar la utilització d'àcid sulfúric s'han realitzat nombroses investigacions per a desenvolupar un catalitzador sòlit adequat per a dur a terme la reacció de transposició de Beckmann.

En aquesta tesis doctoral s'ha estudiat la reacció de transposició de Beckmann d'oximes amb diferent estructura, lineals com la acetofenona oxima i cícliques com la ciclohexanona i ciclododecanona oximes utilitzant catalitzadors amb diverses mides de poro i contenint centres actius de diferent naturalesa. L'estudi s'ha abordat combinant tècniques espectroscòpiques *'in situ'*, infrarroig i RMN de solits i càlculs teòrics amb el propòsit d'aprofundir en el mecanisme de reacció i en la naturalesa, àcids Brønsted o grups silanols, dels centres actius en la reacció de transposició de Beckmann en zeolites i materials mesoporosos, i la seva localització.

La combinació de la RMN de sòlids *'in situ'* i càlculs teòrics dels models d'interacció oxima-zeolita indica que el primer pas de la reacció de transposició de Beckmann quan s'utilitzen catalitzadors amb centres àcids Brønsted és la protonació de l'oxima en el àtom de nitrogen. Els grups silanols presents en zeolites i materials mesoporosos actius en la reacció, no són suficientment àcids per a transferir el protó a l'oxima, produïnt-se interacció a través de ponts d'hidrogen.

Els resultats obtinguts mostren que els grups àcids Brønsted i els grups silanols, situats a l'interior i a la boca de poro de les zeolites, o en els mesoporos de la MCM-41 són actius en la transposició de Beckmann. Els grups hidroxil aïllats o silanols veïnals enllaçats débilment per ponts d'hidrogen no són actius en la reacció de transposició. L'estudi d'oximes cícliques de diferent mida sugereixen que els centres actius situats a la part externa dels cristalls de les zeolites són menys selectius a la formació de la amida que els situats a l'interior dels poros.

