

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 <i>'in situ'</i> 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 <i>'in situ'</i> 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