



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“ESTUDIO DE LA INCORPORACION DE NIQUEL EN LA SILICE MESOPOROSA
SBA-15 PARA LA REACCION DE ALQUILACION FRIEDEL-CRAFTS”**

Trabajo Especial de grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Julian
Rueda, para optar por el
título de Licenciado en
Química.

Caracas, Junio 2009.



RESUMEN

En este Trabajo Especial de Grado se sintetizaron 3 sólidos mesoporosos SBA-15 incorporando níquel, dos de ellos preparados mediante la técnica de impregnación por humedad incipiente con 15 y 25% p/p de carga del metal y el último mediante síntesis directa con 25% de Ni. Los sólidos fueron caracterizados mediante estudios de Fisisorción de N_2 e Isotermas de Adsorción-Desorción, análisis BET, Espectroscopia IR, TGA, DRX, análisis químico elemental y TPR. Estos sólidos se utilizaron como catalizadores en la reacción de alquilación Friedel-Crafts de benceno, tolueno, anisol, nitrobenceno, naftaleno y 8-hidroxiquinolina, empleando cloruro de bencilo como agente alquilante.

Se pudo confirmar gracias a los análisis de TGA, DRX, IR y BET que se obtuvieron los sólidos mesoporosos SBA-15 satisfactoriamente, observándose sus características texturales y estructurales típicas aun después de la incorporación del níquel. Los análisis de TPR y de DRX reflejaron que la especie activa catalíticamente de níquel se encontraba como NiO.

Los sistemas de catalizadores NiO-SBA-15 presentaron bajas actividades con los sustratos utilizados para las alquilaciones Friedel-Crafts, esto atribuido a la baja acidez Lewis de las especies de Ni^{+2} . Los análisis espectroscópicos indicaron que los productos obtenidos son compuestos monoalquilados, lo cual sugiere que estos catalizadores son altamente selectivos para productos monosustituídos. Además, la alquilación de nitrobenceno se llevó a cabo sobre estos catalizadores.



Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: **“Estudio de la incorporación de níquel en la sílice mesoporosa SBA-15 para la reacción de alquilación Friedel-Crafts”**. Presentado por el Br. Julian Rueda, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Eglé Pietri de García

(Tutor)

Dr. Gustavo Cabrera

(Tutor)

Dra. Mireya R. Goldwasser

(Jurado)

Dr. Carlos Chinaea

(Jurado)



AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradecer a Dios, porque sencillamente sin su guía no estaría ahora aquí.

A mi familia porque sin su comprensión y empuje tampoco estaría aquí.

A mi novia Andrea que adoro tanto y que ha sido la responsable de tenerme feliz, con ganas, entenderme y mantenerme enfocado en estos últimos 15 meses, que ha sido más o menos el mismo tiempo o más que he estado en esta época tan difícil en mi vida, como lo ha sido realizar este trabajo de tesis.

A mis tutores de tesis Dra. Eglé Pietri de García y Dr. Gustavo Cabrera por su ayuda y haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo.

A varios de los profesores que tuve en todos estos años de carrera como Julio Osuna, Gustavo Cabrera, Mary Lorena Araujo, Andrés Pérez, Guillermo Arribas, Héctor Gutiérrez, Luis Gómez y los jurados de este trabajo de tesis Carlos Chinaea y Mireya de Goldwasser que me enseñaron, ayudaron y me hicieron ver un lado diferente de las cosas y la química realmente.

A toda la gente que me ayudó durante la realización de este trabajo destacando a la licenciada Issarly Rivas, así como la gente del laboratorio de catálisis 152 como Juan, Mónica y Alexia, también del laboratorio de productos naturales a Pablo y Jairo, así como mi compañero en todo este recorrido de tesis Oscar.

Finalmente a todos mis amigos y la gente que me empujó con su afecto y ayuda de toda la vida como Arlin, Oswaldo, Christian, Jaime, Isaac, Karen y Mel, y más aun mis ya viejos amigos en todo este largo recorrido en la carrera: Irving, Leandro, Lore, Pedro, Luis, Hari, Kim, Álvaro, Eli, todos los de Mérida en el 2005, Rub, Sacha, Tina, Loriett, Max, V, Nallybe, Narlha, Jacque, son muchos, así como nuevos amigos que hice en esta última etapa de tesis que me ayudaron mucho como Fiona y las chicas de polímeros.



INDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN.	13
II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	16
II.1. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (SEA).....	16
II.1.1. Mecanismo de reacción de las sustituciones electrofílicas aromáticas.	16
II.1.2. Efectos isotópicos	18
II.1.3. Aislamiento de intermediarios	19
II.1.4. Orientación y reactividad en las reacciones de sustitución electrofílica aromática.	20
II.1.5. Nitración	26
II.1.6. Halogenación.	27
II.1.7. Azufre como electrófilo: Sulfonación	29
II.1.8. Acilación Friedel-Crafts.	30
II.2. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS.....	32
II.2.1. Agentes alquilantes empleados en las reacciones de Friedel-Crafts.	33
II.2.2. Solventes empleados.	34
II.2.3. Limitaciones de las reacciones de Friedel-Crafts.	34
II.3. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL- CRAFTS.....	39
II.3.1. Haluros de metal (ácidos Lewis)	39
II.3.2. Catalizadores de protón ácido (ácidos Brønsted).....	40
II.4. TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS.....	42
II.4.1. Sílice mesoporosa SBA-15.....	44
II.4.2. Parámetros que tienen influencia en la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15.....	48
II.4.2.1. Influencia de la fuente de silicio.....	48
II.4.2.2. Influencia del agente direccionador de la estructura (agente templante).	49
II.4.2.3. Influencia del pH y la temperatura.	53



II.4.3. Formación de sílices mesoporosas.....	56
II.5. SÓLIDOS MESOPOROSOS UTILIZADOS.....	59
II.6. USO DE NIQUEL INCORPORADO EN LA SÍLICE MESOPOROSA SBA-15.....	65
II.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.	68
II.7.1. Determinación de las propiedades texturales.....	68
II.7.1.1. Área Superficial Específica (BET).	68
II.7.1.2. Isotermas de adsorción.	70
II.7.2. Análisis Termogravimétrico (ATG).	73
II.7.3. Difracción de rayos X (DRX).	73
II.7.4. Análisis Químico.....	75
II.7.5. Análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	76
II.7.6. Espectroscopia Infrarroja (IR).....	76
III. OBJETIVOS.....	77
III.1. General.....	77
III.2. Específicos.	77
IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	79
IV.1. Reactivos y solventes utilizados.	79
IV.2. Preparación de la sílice mesoporosa SBA-15.....	80
IV.3. Preparación de los sólidos 15%p/p Ni/SBA-15 y 25%p/p Ni/SBA-15.....	81
IV.3.1. Por impregnación por humedad incipiente (Post-síntesis).....	81
IV.3.2. Por síntesis directa.....	82
IV.4. Reacción de Bencilación en fase heterogénea.	83
IV.4.1. Procedimiento experimental.....	84
IV.5. Reacción de bencilación en fase homogénea.....	86
V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	90
V.1. Caracterización de los catalizadores	90
V.1.1. Resultados de análisis químico elemental.	90
V.1.2. Espectroscopia en infrarrojo (IR)	92
V.1.3. Propiedades texturales, Área BET e Isotermas de Adsorción-Desorción.	97



V.1.4. Difracción de rayos X (DRX).....	105
V.1.5. Análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP).....	110
V.1.6. Análisis Termogravimétrico (ATG).....	114
V.2. Pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los sólidos sintetizados.....	116
V.2.1. Benceno.....	116
V.2.2. Tolueno.....	119
V.2.3. Nitrobenzeno.....	123
V.2.4. Anisol.....	125
V.2.5. Naftaleno.....	128
V.2.6. 8-Hidroxiquinolina.....	131
V.3. Pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts utilizando el sólido $AlCl_3$ y comparación con los sólidos Ni-SBA-15.....	134
VI. CONCLUSIONES.....	137
VII. RECOMENDACIONES.....	139
VIII. BIBLIOGRAFÍA.....	140
IX. ANEXOS.....	145



INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo general de las sustituciones electrofílicas aromáticas.....	17
Figura 2: Diagrama energético generalizado del transcurso de una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática	18
Figura 3: Aislamiento de un intermediario en una SEA	19
Figura 4: Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con grupo activante	22
Figura 5: Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con sustituyente desactivante	23
Figura 6: Reacción de sustitución electrofílica aromática del clorobenceno	25
Figura 7: Nitración del Benceno	27
Figura 8: Reacción de bromación del Benceno	29
Figura 9: Reacción de sulfonación del m-xileno	30
Figura 10: Síntesis de α -tetralona como ejemplo de acilación Friedel-Crafts.....	31
Figura 11: Haluros no reactivos hacia las alquilaciones Friedel-Crafts	35
Figura 12: Síntesis correcta e incorrecta del p-nitro-ter-butilbenceno	35
Figura 13: Formación de isopropilbenceno	36
Figura 14: a) Formación de sec-butilbenceno. b) Se observa la migración de un átomo de hidrógeno en la reacción para formar un carbocatión más estable	37
Figura 15: Alquilación de benceno con cloruro de etilo	37
Figura 16: Imágenes del material SBA-15 calcinado obtenidas por microscopía electrónica de barrido.....	46
Figura 17: Esquema de la sílice mesoporosa SBA-15, en donde se puede visualizarlas interconexiones de los microporos con los mesoporos cilíndricos	47
Figura 18: Representación esquemática del sólido mesoporoso SBA-15 en donde se observa la interconexión de las cadenas del surfactante a través de microporos.....	54
Figura 19: Esquema de síntesis del SBA-15.....	58
Figura 20: Mecanismo de reacción para la activación del cloruro de bencilo.....	62
Figura 21: Clasificación de las isotermas de adsorción.....	71



Figura 22: Patrón de rayos X típico del SBA-15	75
Figura 23: Montaje experimental para la bencilación en fase heterogénea	86
Figura 24: Montaje experimental para la bencilación en fase homogénea.....	89
Figura 25: Espectro de infrarrojo para solido SBA-15 sin incorporación de Ni.....	92
Figura 26: A) Espectro de infrarrojo para solido 13% Ni-SBA-15 por humedad Incipiente, B) Espectro de infrarrojo para solido 21,3% Ni-SBA-15 por humedad incipiente.	95
Figura 27: Espectro de infrarrojo para solido 17% Ni-SBA-15 por síntesis directa.....	96
Figura 28: Isoterma Adsorción-Desorción obtenida para el soporte SBA-15 sin incorporación de Ni.	99
Figura 29: Distribución de diámetro de poro obtenida para el soporte SBA-15 sin incorporación de Ni.	100
Figura 30: Isoterma Adsorción-Desorción obtenida para el catalizador 13% Ni- SBA-15 por humedad incipiente.	101
Figura 31: Distribución de diámetro de poro obtenida para el catalizador 13% Ni-SBA-15 por humedad incipiente.	102
Figura 32: Isoterma Adsorción-Desorción obtenida para el catalizador 21,3% Ni- SBA-15 por humedad incipiente.	102
Figura 33: Distribución de diámetro de poro obtenida para el catalizador 21,3% Ni-SBA- 15 por humedad incipiente.	103
Figura 34: Isoterma Adsorción-Desorción obtenida para el catalizador 17% Ni- SBA-15 por síntesis directa.	103
Figura 35: Distribución de diámetro de poro obtenida para el catalizador 17% Ni-SBA-15 por síntesis directa.	104
Figura 36: Patrón de difracción de Rayos X para el sólido SBA-15 sin incorporación de Ni.....	105
Figura 37: A) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 13% NiO- SBA-15 por humedad incipiente, B) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 21,3% NiO- SBA-15 por humedad incipiente.....	106



Figura 38: A) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 17% NiO- SBA-15 por síntesis directa, B) Ampliación de la zona a ángulos bajos entre $2\theta = 1$ a $2\theta = 6$	108
Figura 39: A) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 15% NiO- SBA-15 por humedad incipiente después de reutilización, B) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 25% NiO- SBA-15 por humedad incipiente después de reutilización.....	109
Figura 40: Perfil de RTP para el catalizador 13% NiO- SBA-15 por humedad incipiente.	110
Figura 41: Perfil de RTP para el catalizador 21,3% NiO- SBA-15 por humedad incipiente.	111
Figura 42: Perfil de RTP para el catalizador 17% NiO- SBA-15 por síntesis directa. ...	113
Figura 43: Perfil de ATG para el sólido SBA-15 sin incorporación de Ni.	114
Figura 44: Monoalquilación Friedel-Crafts del benceno con cloruro de bencilo.	116
Figura 45: Monoalquilación Friedel-Crafts del tolueno con cloruro de bencilo.	120
Figura 46: Espectro de masas APCI del producto de alquilación de nitrobenzono.	125
Figura 47: Monoalquilación Friedel-Crafts del anisol con cloruro de bencilo.....	127
Figura 48: Espectro de masas APCI del producto de alquilación de anisol.	127
Figura 49: Monoalquilación Friedel-Crafts del naftaleno con cloruro de bencilo.	128
Figura 50: Espectro de masas APCI del producto de alquilación de naftaleno.	129
Figura 51: Monoalquilación Friedel-Crafts de la 8-hidroxiquinolina con cloruro de bencilo.....	131



INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Posibles rutas para la síntesis de materiales mesoporosos	45
Tabla 2: Parámetros estructurales de las muestras del sólido mesoporoso SBA-15 obtenidos por F. P. Fulvio	48
Tabla 3: Resultados obtenidos al variar la longitud de las cadenas de EO _n manteniendo constante la longitud de las cadenas de PO _m	50
Tabla 4: Resultados obtenidos al variar la longitud de las cadenas de PO _m manteniendo constante la longitud de las cadenas de EO _n	51
Tabla 5: Propiedades fisicoquímicas del sólido SBA-15 calcinado y sin calcinar, utilizando una variedad de surfactantes Pluronic	52
Tabla 6: Propiedades físicas obtenida con diferentes relaciones de TEOS/Surfactante a diferentes temperaturas para el SBA-15	55
Tabla 7: Características texturales del sólido mesoporoso SBA-15 y especie catalítica 12,5% Ni/SBA-15	66
Tabla 8: Condiciones de reacción para la bencilación con sólidos Ni-SBA-15.....	84
Tabla 9: Condiciones de reacción para bencilación en fase homogénea con AlCl ₃	87
Tabla 10: Resultados obtenidos de análisis químico por espectroscopia de absorción atómica.....	91
Tabla 11: Resumen las asignaciones de las bandas en el espectro de IR del SBA-15.	94
Tabla 12: Propiedades texturales para los catalizadores sintetizados por método BET.	97
Tabla 13: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del benceno con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.	117
Tabla 14: Asignaciones realizadas de las señales observadas en el espectro de RMN de ¹³ C para el producto de la alquilación de benceno.	118
Tabla 15: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del tolueno con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.	120
Tabla 16: Asignaciones realizadas de las señales observadas en el espectro de RMN de ¹³ C para el producto de la alquilación en posición para el tolueno.	121



Tabla 17: Asignaciones realizadas de las señales observadas en el espectro de RMN de ^{13}C para el producto de la alquilación en posición orto el tolueno.	122
Tabla 18: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del nitrobeneno con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.	124
Tabla 19: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del anisol con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.	126
Tabla 20: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del naftaleno con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.	130
Tabla 21: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los diferentes sustratos utilizando el catalizador 13% NiO-SBA-15 por humedad incipiente.	132
Tabla 22: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los diferentes sustratos utilizando el catalizador 21,3% NiO-SBA-15 por humedad incipiente.	133
Tabla 23: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los diferentes sustratos utilizando el catalizador 17% NiO-SBA-15 por síntesis directa. ...	133
Tabla 24: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los diferentes sustratos utilizando el catalizador AlCl_3 para los productos monoalquilados.	134



I. INTRODUCCIÓN.

Dentro de la química orgánica, uno de los arquetipos básicos de reacciones de compuestos aromáticos, son las reacciones de alquilación Friedel-Crafts. Estas reacciones son de gran importancia ya que permiten crear nuevos enlaces carbono-carbono entre un anillo aromático y un compuesto dado que contenga un carbono electrofílico, sustituyendo así a dicho anillo. Las alquilaciones Friedel-Crafts trascienden en la industria farmacéutica y de elaboración de productos de química fina; compuestos tales como difenilmetano y sus derivados entre otros, son sintetizados utilizando este tipo de reacciones.

Usualmente, para que se lleven a cabo las reacciones de alquilación Friedel-Crafts, se han utilizado catalizadores para solucionar problemas intrínsecos, tales como la naturaleza poco favorable del ataque de un sistema electrónico π aromático muy estable a un electrófilo en cuestión, el cual en el caso de las reacciones de alquilación, no es muy fuerte. Estos catalizadores generalmente son de fase homogénea, con características de acidez Lewis altas (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , etc.), ya que de esta manera se logra polarizar la especie electrofílica para hacerla más susceptible y favorecer así el ataque del sistema aromático estable. A lo largo del tiempo, se han utilizado catalizadores no sólo con características de alta acidez Lewis como ya se mencionó anteriormente, sino también especies con alta acidez Brønsted como: H_2SO_4 , HF, entre otros. Sin embargo, todas estas especies presentan inconvenientes a la hora de realizar una alquilación Friedel-Crafts, tales como: alta toxicidad y corrosividad, son ambientalmente inadecuados, baja selectividad, alto consumo de la especie catalítica, dificultades en los procesos de separación de los mismos con los productos y el medio de reacción, entre otros.



Es por esto que se han buscado vías alternas y ser reemplazados por fases heterogéneas, las cuales son más fáciles de separar del medio de reacción, pueden ser reutilizados, y son más amigables para el medio ambiente.

En los últimos años ha sido de gran interés a nivel catalítico el estudio de una familia de materiales mesoporosos a base de silicio ordenados llamada M41S, ya que estos compuestos se pueden utilizar como soportes y estructuras importantes dentro de la catálisis heterogénea. Dentro de las características que poseen los materiales de esta familia tenemos: estructura topológicamente ordenada, arreglo regular de poros con un diámetro uniforme, alta área superficial y volumen de poros; todas estas son características texturales que resultan ventajosas para los procesos de adsorción en catálisis. Una de las especies pertenecientes a la familia M41S es la sílice mesoporosa SBA-15 (sus siglas derivan del lugar de su descubrimiento en la Universidad de Santa Bárbara, muestra N° 15). Entre todos los sólidos de esta familia, éste es el que posee mayor estabilidad térmica e hidrotérmica debido a un mayor grosor en las paredes de los poros (31 a 64 Å), con diámetro uniforme de los mismos de hasta 300 Å, volumen de poro entre (0,56 a 1,23 cm³/g) y alta área superficial (600 a 1000) m²/g.

Este sólido SBA-15 consiste principalmente de estructuras de sílice puras, las cuales no presentan actividad catalítica, es por esto que recientemente se han realizado estudios incorporando especies ácidas a este soporte tales como: Al, Ga, Fe, AlCl₃, GaCl₃, InCl₂, entre otros, para ser utilizados como catalizadores aprovechando las ventajas antes mencionadas de este sólido mesoporoso; el cual no sólo actúa en estos casos como soporte, sino también como tamiz molecular, estos poseen propiedades de adsorción selectivas permitiendo el paso y/o la formación de ciertas moléculas en su estructura interna.



De acuerdo a todo lo anteriormente señalado, en este Trabajo Especial de Grado se ha planteado como objetivo general el estudio de la sílice mesoporosa SBA-15 incorporando Níquel como especie ácida Lewis, para utilizarse como catalizador en la reacción de Friedel-Crafts de bencilación de benceno y otros compuestos aromáticos.



II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

II.1. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA AROMÁTICA (SEA).

El benceno posee nubes electrónicas π por encima y por debajo del plano del anillo aromático. A pesar de que estos electrones forman parte de un sistema aromático estable, no es sorprendente que en las reacciones más importantes de la química de compuestos aromáticos, un anillo bencénico actúe como fuente de electrones o como base para atacar una especie electrofílica, similar a sus reacciones homólogas de adición a dobles enlaces, aunque con mayor dificultad en términos de reactividad. Este tipo de reacción es conocida como sustitución electrofílica aromática [1,2].

II.1.1. Mecanismo de reacción de las sustituciones electrofílicas aromáticas.

En general, todas las sustituciones electrofílicas aromáticas siguen un mecanismo base, el cual comienza con el ataque del anillo al electrófilo, generando el nuevo enlace sigma entre el sustituyente y el anillo. De esta forma se genera un intermediario llamado complejo sigma, ión arenio o intermediario de Wheland, el cual es el paso determinante de la velocidad de la reacción [1]. Este intermediario no es aromático debido al cambio de configuración de un átomo de carbono originalmente sp^2 a hibridación sp^3 , lo que interrumpe la deslocalización del anillo en sus orbitales p. Sin embargo, éste complejo estabiliza su carga positiva mediante estructuras de resonancia. Dicho paso es altamente endotérmico, ya que se pierde la estabilización por resonancia típica de un anillo de 6 electrones π , la cual es aproximadamente de 36 Kcal/mol [4]. El complejo sigma vuelve a adquirir aromaticidad bien sea por una

inversión del primer paso (nueva conversión a los reactivos), o por la pérdida del protón del átomo de carbono tetraédrico sp^3 , dando lugar a el producto de sustitución [1,3]. En la figura N° 1 se hace una representación sencilla del mecanismo general de las sustituciones electrofílicas aromáticas [1], en donde el electrófilo E^+ , puede ser un ión positivo o un dipolo [5].

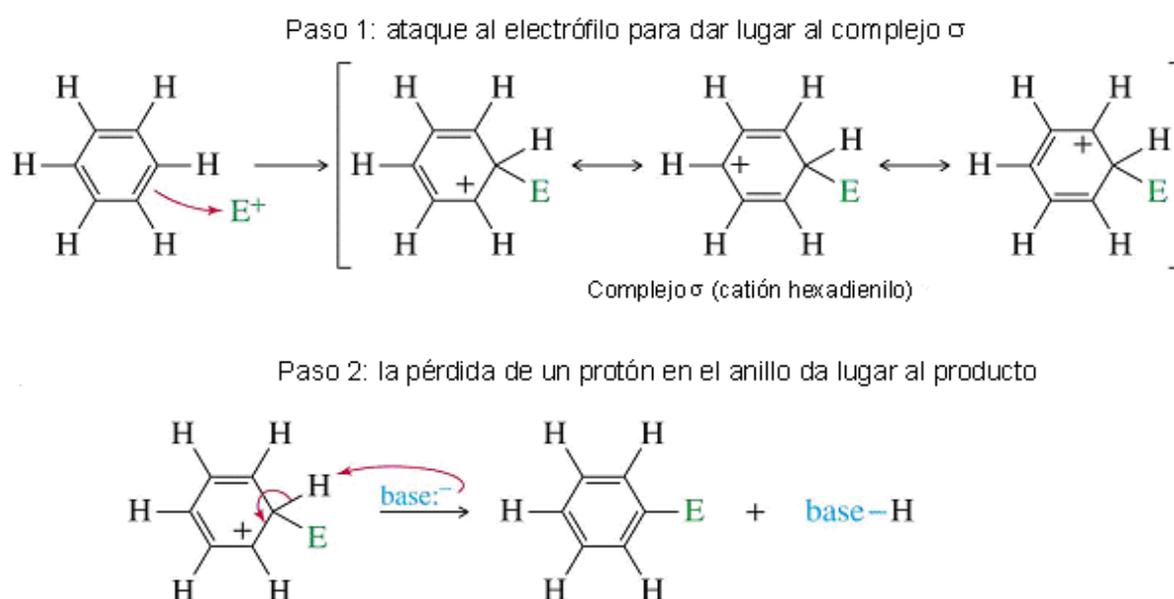


Figura 1: Mecanismo general de las sustituciones electrofílicas aromáticas [1].

Finalmente el nucleófilo o el disolvente pueden actuar como base que promueva la salida del protón. El restablecimiento del sistema aromático con menor contenido energético que el intermediario, favorecerá este último paso [4], el cual en la mayoría de los casos es el paso rápido de la reacción [5].

Cabe destacar que el complejo σ (sigma), esta precedido por un complejo π cuya formación y desaparición es rápida, en general éste no afecta a la velocidad de la reacción. La formación del complejo π inicial se interpreta como la interacción de la nube electrónica con el electrófilo, antes que éste último rompa el sexteto aromático para originar el complejo σ , lo cual tiene un valor energético. El transcurso de la reacción puede representarse a través de un diagrama de energía, donde un primer estado de transición conduce a la formación del complejo π inicial (ET_1), y un segundo estado de transición (ET_2) a la formación del complejo σ . A su vez, ET_3 y ET_4 corresponden a la descomposición de los complejos σ y π final, respectivamente [4], esto puede verse en la figura N° 2.

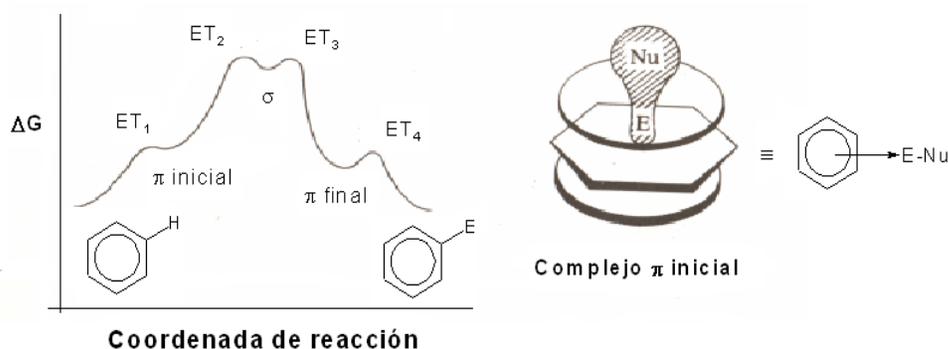


Figura 2: Diagrama energético generalizado del transcurso de una reacción de Sustitución Electrofílica Aromática [4].

Existen evidencias que sustentan que el mecanismo de las SEA ocurre a través del intermediario de Wheland o complejo σ :

II.1.2. Efectos isotópicos: supongamos que en el mecanismo de reacción para una SEA, la salida de el protón se dé antes de la llegada de el electrófilo, o que la llegada de

el electrófilo y la salida del protón son simultáneas; en estos casos se debería observar efecto isotópico (en sustratos deuterados deberían llevar a cabo sustitución más lentamente que los compuestos no deuterados, debido a la naturaleza de estos enlaces), esto ya que en cada caso, el enlace C-H es roto en el paso determinante de la reacción [2]. Sin embargo, en el mecanismo que opera en la mayoría de los casos, el enlace C-H no es roto en el paso determinante de la reacción, así que no es observado un efecto isotópico primario. En la mayoría de los casos para las SEA, no ocurre efecto isotópico [2], excepto para algunas nitraciones como la de sustratos derivados de 2,4,6-tri-ter-butilbenceno y en la nitrosación de fenol, lo cual indica que la salida del protón es el paso lento de la reacción [4].

II.1.3. Aislamiento de intermediarios: una evidencia muy fuerte para el mecanismo del complejo sigma, es el aislamiento de iones arenio, los cuales son detectados fácilmente. Por ejemplo, se ha podido aislar un sólido con punto de fusión de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ proveniente de la reacción de mesitileno con fluoruro de etilo y BF_3 a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cuando la mezcla de reacción fue calentada se obtuvo el producto de sustitución como podemos ver en la figura N°3 [5].

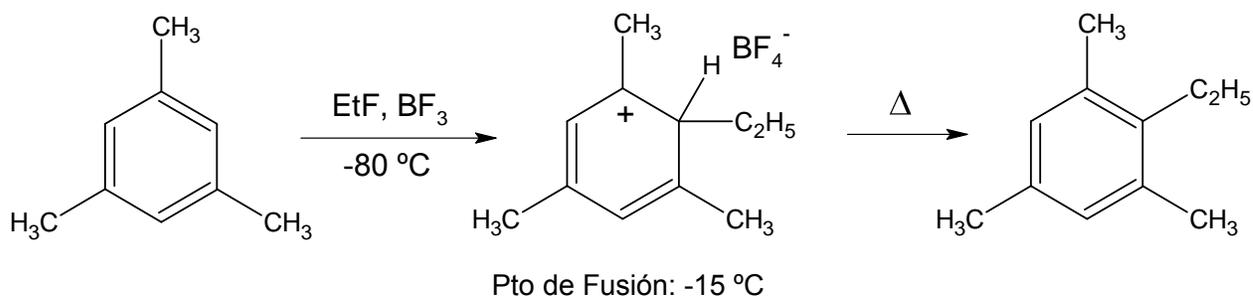


Figura 3: Aislamiento de un intermediario en una SEA [5].



II.1.4. Orientación y reactividad en las reacciones de sustitución electrofílica aromática.

Cuando se lleva a cabo una reacción de sustitución electrofílica aromática sobre un anillo que ya posee un sustituyente, el nuevo grupo entrante puede ser dirigido hacia las posiciones orto, meta o para según la naturaleza del sustituyente original en el anillo. Además de esto, dicho grupo originalmente en el sistema aromático, también determina si la reacción será más lenta o más rápida comparada con la velocidad de la misma reacción para el benceno. Los grupos que incrementan la velocidad de reacción con respecto al benceno son llamados grupos activantes y los que la disminuyen son llamados grupos desactivantes [1,2].

Los grupos activantes en su gran mayoría dirigen los ataques en las SEA a las posiciones orto y para, mientras que los desactivantes son básicamente directores hacia la posición meta. Por ejemplo, la nitración de nitrobenzénico da 93% de m-dinitrobenzénico, 6% de o-dinitrobenzénico y 1% del isómero para [5]. Existe una excepción con los halógenos, los cuales siendo grupos desactivantes son orientadores hacia las posiciones orto y para [1,3].

Los efectos de orientación de los ataques y la reactividad de cada grupo, son explicados por los efectos de resonancia y efectos inductivos sobre la estabilidad del intermediario en la reacción (complejo sigma o ión arenio). En general aquellos grupos que sean capaces de atraer densidad electrónica del anillo, serán orientadores meta, desestabilizando dicho intermediario positivo, y haciendo la velocidad de reacción más lenta. Por otra parte, los que posean pares de electrones libres sobre el átomo unido directamente al anillo, y cuyos orbitales sean fácilmente deslocalizables a través del sistema aromático, serán directores orto y para por excelencia, e incrementarán la velocidad de reacción a medida que sea mejor la superposición de sus orbitales debido



a que este efecto proporciona una estabilización a el intermediario Sigma. Sin embargo, se deben tener presente los efectos inductivos atractores de los heteroátomos más electronegativos que el carbono debido a que cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad, más lenta será la reacción. Esto explica el comportamiento de los halógenos como sustituyentes, que siendo grupos orientadores orto y para, hacen más lentas las reacciones de sustitución electrofílica respecto al benceno. De este modo, el aumento o la disminución de la velocidad de sustitución con respecto al benceno de un sustrato aromático debido al sustituyente, será un compromiso entre los efectos inductivos y de resonancia de dicho sustituyente, además de factores estéricos, entre otros [4].

El punto anterior, puede entenderse mejor visualizando en detalle el número de estructuras de resonancia que contribuyen a la estabilización del ión arenio por la naturaleza del sustituyente cuando este entra al sistema aromático. Por ejemplo, para el caso de un sustituyente orto-para director, como el grupo metoxi, en la nitración del anisol [1], se tiene lo siguiente:

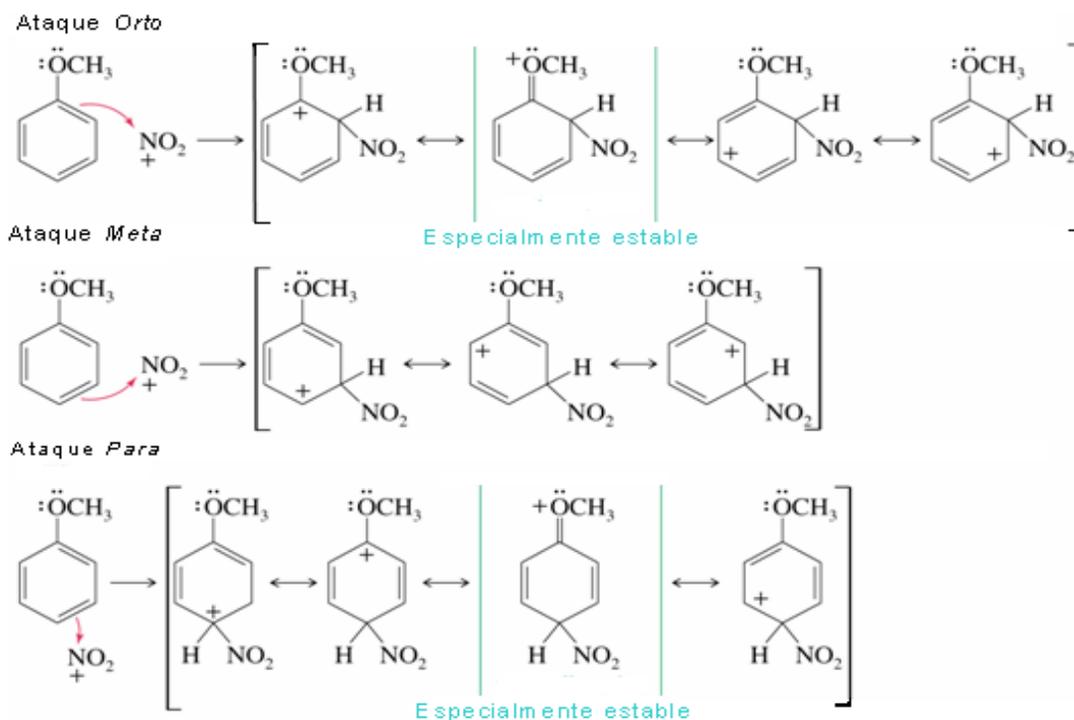


Figura 4: Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con grupo activante [1].

Se puede observar que si el electrófilo (en este caso NO_2^+), sustituye las posiciones orto y para se producirá una deslocalización efectiva de la carga positiva hacia el átomo de oxígeno del grupo metoxi del anisol (híbridos de resonancia encerrados entre barras en la figura N°4), lo cual es favorable, además que de esta forma se tiene una estructura de resonancia contribuyente extra en comparación con el caso del ataque meta, por lo cual se observa para esta molécula una reactividad mayor que la del benceno y una orientación orto y para en la sustitución, por lo tanto se dice que el grupo $-\text{OCH}_3$ es activante y director orto, para [1,4].

Otros grupos sustituyentes directores para las posiciones orto y para, son los grupos alquilo ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{i-propil}$, etc.), los cuales ejercen un efecto inductivo dador

de densidad electrónica moderado, lo cual como se había dicho anteriormente, estabiliza la carga positiva del intermediario en la reacción. Este efecto inductivo viene dado por la hiperconjugación, que no es más que un efecto que se produce mediante el solapamiento parcial de orbitales llenos, con orbitales vacíos. El efecto de hiperconjugación de los sustituyentes alquilo, se manifiesta cuando sus orbitales sp^3 llenos se solapan con el orbital p vacío del átomo de carbono, lo que provoca la estabilización del carbocatión. Este solapamiento tiene lugar cuando uno de los orbitales sp^3 que se encuentra paralelo al orbital p vacío, se extiende ligeramente hacia este orbital p vacío estabilizando al átomo de carbono deficiente en electrones [4].

Veamos ahora el caso de una reacción de sustitución electrofílica sobre un sustrato desactivado como el nitrobeneno:

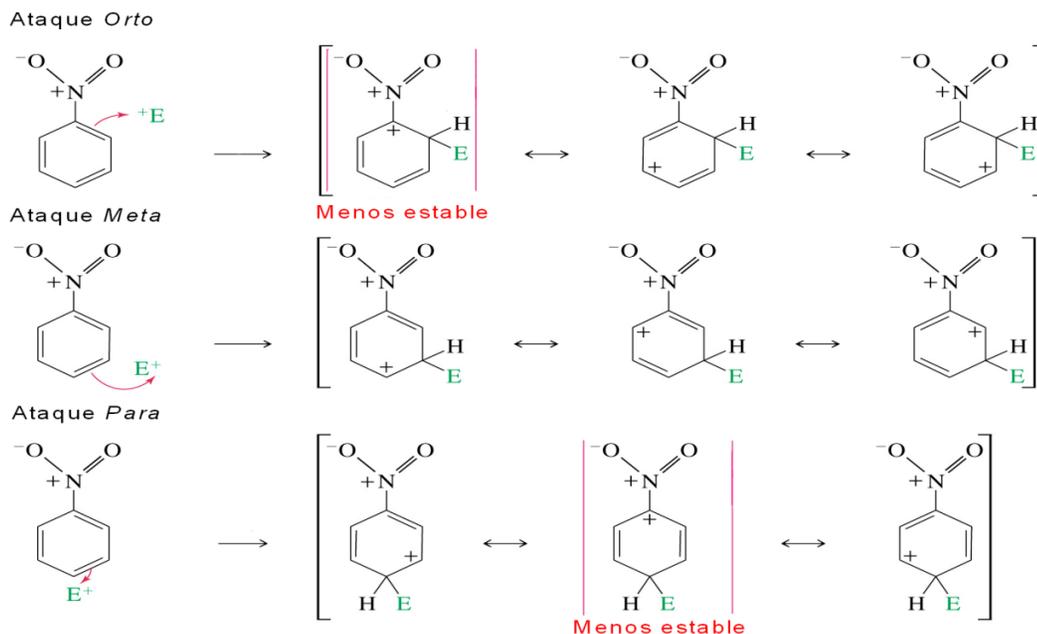


Figura 5: Ejemplo de una SEA para un anillo aromático con sustituyente desactivante [1].



En la figura N° 5 podemos observar que el grupo nitro como sustituyente, tiene un efecto de resonancia contrario que en el caso del grupo metoxi, ya que este atrae a los electrones del anillo aromático, haciendo que en el intermediario no hayan estructuras de resonancia que establezcan la carga positiva cuando el electrófilo entra en las posiciones orto y para respecto al nitro. Además de esto se tiene una carga positiva en el carbono unido directamente a dicho grupo (el cual es fuerte atractor de electrones), lo cual es muy poco contribuyente. Sin embargo, en el caso en donde el electrófilo sustituye la posición meta, no se presenta esta última situación. Cuando observamos la contribución de estructuras resonantes del nitrobenceno se comprueba que la única posición que no posee densidad de carga positiva es la meta. Todas estas razones explican el por qué un sustituyente como el grupo $-\text{NO}_2$ es un grupo desactivante y orientador hacia la posición meta [1,4].

Por último, tenemos el caso en particular de los halógenos, los cuales debido a su fuerte efecto inductivo atractor de densidad electrónica, son desactivantes para las reacciones de SEA, y debido a su naturaleza dadora de electrones por resonancia orientan la sustitución a las posiciones orto y para [1,4]. En la figura N° 6, el ión cloronio es la estructura del híbrido de resonancia más estable:

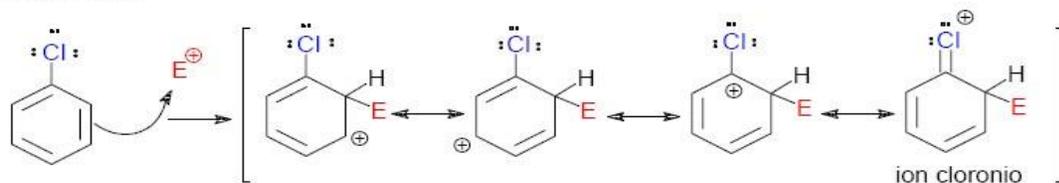
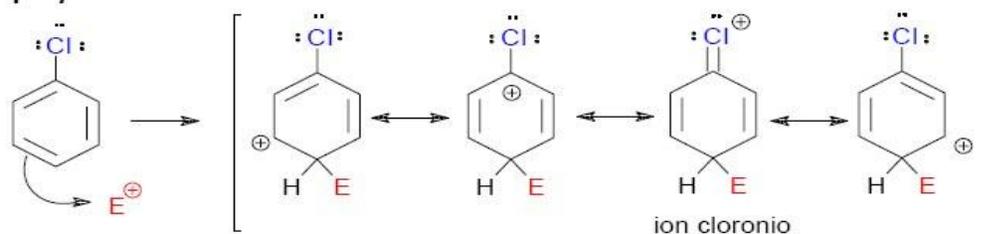
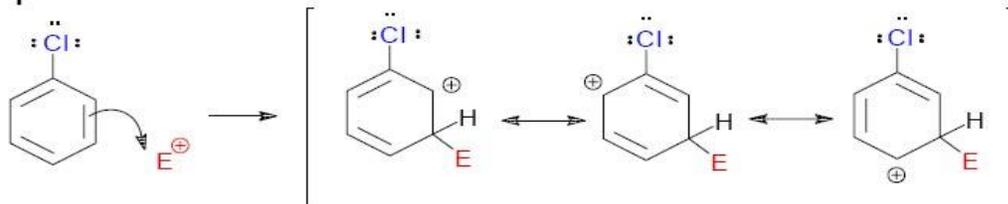
ataque orto**ataque para****ataque meta**

Figura 6: Reacción de sustitución electrofílica aromática del clorobenceno [1].

Resumiendo, podemos tener catalogados 4 diferentes tipos de sustituyentes para las SEA [1,4]:

1- Grupos alquilo, -R, tales como: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Ph}$, -isopropil, etc., los cuales ejercen un efecto inductivo dador de electrones moderado, siendo activantes y orientadores orto y para.

2- Grupos que contienen pares de electrones disponibles sobre el átomo unido directamente al anillo, ejerciendo un efecto dador por resonancia el cual supera a su



efecto inductivo atractor, tales como: $-O^-$, $-NR_2$, $-NHR$, NH_2 , $-OH$, $-NHCOR$, $-OCOR$, $-SR$; siendo por lo tanto activantes orto y para directores.

3- Grupos que carecen de un par de electrones no compartidos sobre el átomo unido directamente al anillo, y que poseen carga total o parcial positiva sobre el mismo son atractores por inducción y por resonancia. Ejemplo de ellos son: $-NR_3^+$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-CN$, $-SO_3H$, $-CHO$, $-COR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CONH_2$, $-CCl_3$, $-NH_3^+$; estos grupos son desactivantes y orientadores meta.

4- Los halógenos: $-F$, $-Cl$, $-Br$, y $-I$, que presentan un fuerte efecto inductivo atractor de electrones siendo desactivantes, pero también presentan un moderado efecto de resonancia dador de electrones, convirtiéndolos en orientadores orto y para.

La sustitución electrofílica aromática incluye una amplia gama de reacciones, que entre las más importantes podemos destacar: nitración, halogenación, sulfonación, acilación Friedel-Crafts y alquilación Friedel-Crafts entre otras. Veamos a continuación un poco más en detalle cada uno de ellas:

II.1.5. Nitración:

Entre las sustituciones electrofílicas aromáticas, la nitración es tal vez la mejor entendida debido a la gran variedad de condiciones experimentales que se tienen para introducir un grupo nitro (NO_2) en un anillo aromático. Para el benceno y alquilbencenos se puede llevar a cabo la nitración con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico en este caso actúa como catalizador para formar el ión nitronio, NO_2^+ , el cual es un fuerte electrófilo y hace que la nitración sea más rápida y pueda ser realizada a temperaturas bajas. Para sustratos activados, tales como fenoles y amidas, el empleo

de ácido nítrico solo es suficiente. Existen otras condiciones para llevar a cabo nitraciones como: N_2O_5 , nitratos de acilo, sales de nitronio, por nitrosación (NO^+), entre otros [1,4]. Ejemplos de nitraciones clásicas conocidas son la conversión de glicerina en nitroglicerina con ácido nítrico y sulfúrico, y de la polinitración del tolueno a temperaturas elevadas para generar TNT. La nitración del benceno y sus pasos previos de generación del ión nitronio se pueden ver en la figura N°7.

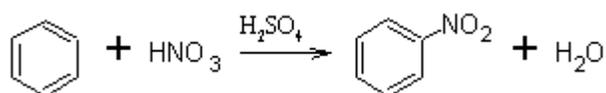
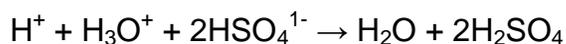
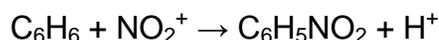


Figura 7: Nitración del Benceno [6].

II.1.6. Halogenación. [4]

En las halogenaciones se espera que los iones halogemonios Cl^+ , Br^+ , I^+ , sean las especies atacadas, sin embargo, estos iones no han sido detectados ni caracterizados en solución, a pesar de esto, son usados a menudo como reactivos por conveniencia para simplificar las ecuaciones químicas.

Las halogenaciones normalmente son llevadas a cabo con:



- 1- Halógenos moleculares solos, como Cl_2 , Br_2 .
- 2- Halógenos moleculares en presencia de ácidos Lewis tales como AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , entre otros.
- 3- Halógenos en presencia de un metal que puede promover la formación de un ácido Lewis, como por ejemplo $\text{Fe} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{FeBr}_3$.
- 4- Especies que potencialmente puedan suministrar iones X^+ , como por ejemplo:
 $\text{HOBr} \rightarrow \text{HO}^- + \text{Br}^+$.

El empleo de un catalizador con propiedades ácidas, llevará las especies neutras a la polarización de sus enlaces y en casos extremos a su disociación.

Básicamente, las halogenaciones presentan el mecanismo común de las sustituciones electrofílicas, pero el paso lento de la reacción varía de acuerdo al sustrato, a la especie halogenante y al disolvente. El cloro y bromo no son lo suficientemente electrofílicos como para reaccionar con el benceno, la presencia de un ácido Lewis fuerte, como el hierro, catalizará la reacción. Sin embargo, el hierro no actúa como catalizador por sí mismo, sino cuando se encuentra como FeBr_3 en el caso de bromo o el FeCl_3 en el caso de cloro. Por ejemplo, el bromo puede ceder un par de electrones al FeBr_3 , formando un electrófilo más fuerte con un enlace Br-Br más débil y una carga positiva parcial en uno de los átomos de bromo. El ataque del anillo aromático forma el complejo sigma y el ión FeBr_4^- resultante actúa como una base débil, abstrayendo un protón del complejo sigma y dando lugar al compuesto aromático sustituido por el bromo electrofílico. En el proceso global se libera HBr y se regenera el catalizador [1].

Para sustratos activados, tales como aminas, fenoles, naftaleno y polialquilbencenos, no es necesario el uso de un catalizador. En la figura N° 8 podemos observar una simple bromación del benceno empleando Br_2 y FeBr_3 como agente bromante y catalizador respectivamente [3]:

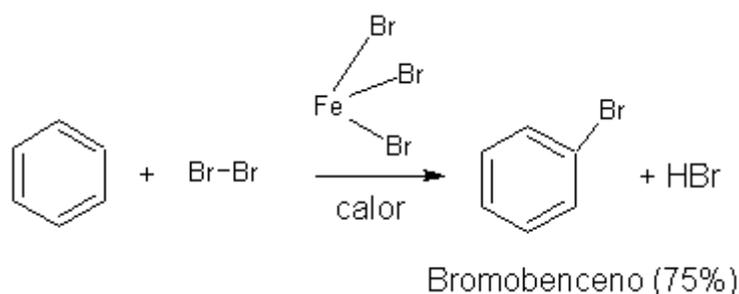


Figura 8: Reacción de bromación del Benceno [3].

El iodo es el menos reactivo que el cloro o el bromo hacia la sustitución electrofílica aromática, sin embargo se puede llevar a cabo la halogenación en sustratos activados. Un agente oxidante debe normalmente estar presente para oxidar al I_2 a un mejor electrófilo. Los agentes oxidantes del I_2 más comunes son HNO_3 , HIO_3 , SO_3 y H_2O_2 . Dichos agentes son consumidos durante la reacción y por lo tanto no actúan como catalizadores. Al oxidarse el iodo, se produce el ión iodonio, I^+ , que luego es atacado por el sistema aromático y el mecanismo de reacción es análogo al de la bromación y al de la cloración [1,5].

II.1.7. Azufre como electrófilo: Sulfonación. [4,7]

La sulfonación de sustratos aromáticos se efectúa generalmente con tratamiento de ácido sulfúrico fumante (mezcla de H_2SO_4 / 8% SO_3), o simplemente H_2SO_4 a una

temperatura conveniente. Esta reacción tiene carácter reversible, por tanto al calentar en medio de ácido sulfúrico y agua se regenerará el aromático original.

Utilizando esa propiedad, la sulfonación se emplea para: proteger ciertas posiciones en anillos bencenoides y prevenir así que otro grupo entre en ellas, y para dirigir un determinado electrófilo a una posición deseada, que no sería la favorecida de trabajar con el sustrato original (el grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ es un director meta). El compuesto puede desulfonarse aprovechando la reversibilidad de la reacción. En la figura N° 9 se muestra la reacción de sulfonación de m-xileno.

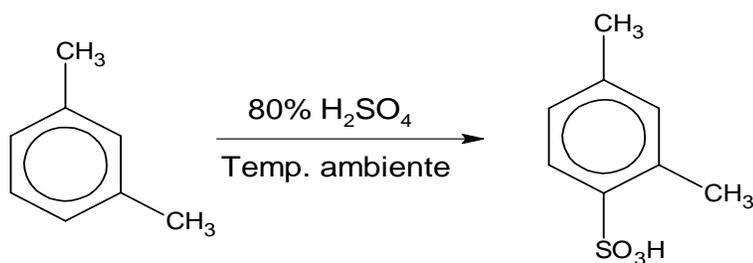


Figura 9: Reacción de sulfonación del m-xileno [7].

II.1.8. Acilación Friedel-Crafts.

El método más importante para la preparación de arilcetonas es conocido como la acilación Friedel-Crafts. La reacción consiste en introducir un grupo acilo en un anillo aromático [5].

No sólo haluros de acilo son empleados como agentes acilantes, sino también ácidos carboxílicos, anhídridos y cetonas, y el grupo -R puede ser alquilo o arilo. En cuanto a los catalizadores, son empleados ácidos Lewis como el tricloruro de aluminio (AlCl_3) o de Hierro (FeCl_3) entre otros haluros de metal. Para las acilaciones un poco más de un mol de catalizador es requerido por mol de agente acilante, ya que el primer mol de catalizador se pierde coordinándose a el átomo de oxígeno de dicho agente acilante. El mecanismo de la reacción de desarrolla al igual que las reacciones de sustitución electrofílica aromática descritas anteriormente, en donde el electrófilo es el ión acilo $\text{R-C}\equiv\text{O}^+$ [5]. En la figura N° 10 se muestra la síntesis de α -tetralona, a través de una acilación Friedel-Crafts de tipo intramolecular [8]:

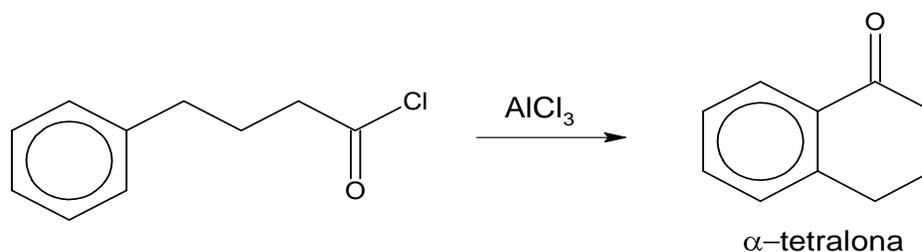


Figura 10: Síntesis de α -tetralona como ejemplo de acilación Friedel-Crafts [8].

Debido a que este Trabajo Especial de Grado se basará en la reacción de alquilación Friedel-Crafts, se procederá a discutir la mencionada reacción más en detalle en el siguiente capítulo.



II.2. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS.

Entre los métodos sintéticos empleados para formar enlaces C-C, la reacción de Friedel-Crafts es uno de los más conocidos. Si un átomo de carbono está unido a un elemento X, más electronegativo, la polarización del enlace C-X permitirá cierta densidad de carga positiva sobre el átomo de carbono, que se convertirá entonces en un electrófilo potencial. El empleo de catalizadores capaces de acentuar la carga positiva lo convertirán en el reactivo atacante deseado [4].

Esta reacción fue descubierta por primera vez en 1877 por el químico y mineralógico francés Charles Friedel y por el químico norteamericano James Crafts. En presencia de un ácido Lewis como catalizador, como por ejemplo el tricloruro de aluminio (AlCl_3) o el tricloruro de hierro (III) (FeCl_3), estos investigadores encontraron que los haluros de alquilo alquilaban al benceno y formaban alquilbencenos [8].

Los importantes procesos industriales para la producción de etilbenceno, goma y caucho sintético, plásticos, varios detergentes, entre otros, se basan o tienen como principio la reacción de Friedel-Crafts. El ámbito de las reacciones es extremadamente amplio y la literatura que trata sobre ello es extensa, por tanto, no es sorprendente que las reacciones de Friedel-Crafts sean una de las más importantes reacciones electrofílicas [8].



II.2.1. Agentes alquilantes empleados en la reacciones de Friedel-Crafts.

Los agentes alquilantes más importantes son haluros de alquilo, olefinas y alcoholes, pero muchos otros tipos de agentes han sido empleados. Cuando los haluros de alquilo son empleados como agentes alquilantes, su orden de reactividad relativa a él halógeno es: $F > Cl > Br > I$. Por ejemplo, el $FCH_2CH_2CH_2Cl$ reacciona con benceno para dar $PhCH_2CH_2CH_2Cl$ cuando se emplea como catalizador Lewis el BCl_3 [5].

Los alcoholes son más reactivos que los haluros de alquilo, aunque si un catalizador (ácido Lewis) es usado, se requerida más cantidad de éste, ya que parte del catalizador se acompleja al grupo $-OH$. Sin embargo, protones acídicos, especialmente H_2SO_4 , son frecuentemente empleados para catalizar la reacción con alcoholes. Cuando los ésteres son usados como agentes alquilantes, hay competencia entre la alquilación y la acilación. Aunque esta competencia puede ser frecuentemente controlada por la escogencia del catalizador para favorecer la alquilación, los ésteres carboxílicos no son usualmente empleados en reacciones de Friedel-Crafts. Otros agentes alquilantes empleados son éteres, mercaptanos, sulfatos, sulfonatos, compuestos nitroalquílicos, alcanos y cicloalcanos [5].

Para todos los haluros de alquilo $R-X$, el orden de reactividad está dado por la estabilidad del carbocatión, por tanto reaccionan en el siguiente orden: alílico ($-C=C-C-X$) \approx benzílico ($PhCH_2-X$) $>$ terciario (R_3C-X) $>$ secundario (R_2CH-X) $>$ primario (RCH_2-X) [5], para carbocationes primarios y secundarios, a menudo son requeridas altas temperaturas.



II.2.2. Solventes empleados.

En las reacciones de Friedel-Crafts una de las mayores aplicaciones prácticas es usar como solvente un exceso del sustrato en el que se lleva a cabo la sustitución. Sin embargo, si el reactante no es un líquido bajo las condiciones de reacción, un solvente inerte a las mismas puede ser empleado. Un solvente inerte a menudo utilizado es el disulfuro de carbono (CS_2); éter de petróleo, cloruro de etileno, cloruro de metileno y tetracloruro de carbono también son usados frecuentemente, así como también nitrobenzeno y nitroalcanos (nitrometano, nitroetano, nitropropanos) [8].

II.2.3. Limitaciones de las reacciones de Friedel-Crafts. [1, 4, 5, 8]

Las reacciones de Friedel-Crafts tienen algunas limitaciones que deben considerarse al momento de diseñar una síntesis:

1- No se llevan a cabo con sustratos aromáticos desactivados: Estas reacciones sólo se obtienen con sustratos aromáticos activados y medianamente desactivados, pero no con sistemas muy desactivados o cuyo sustituyente disminuya la reactividad del sistema hacia una SEA (nitrobenzeno, ácido bencensulfónico, fenilcetonas, cianobenceno). También haluros que formen carbocationes inestables, como los de vinilo o arilo, no reaccionan:

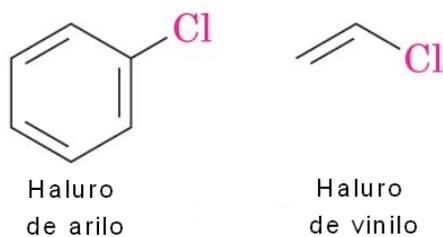


Figura 11: Haluros no reactivos hacia las alquilaciones Friedel-Crafts [9].

Por ejemplo, la forma correcta de llevar a cabo la síntesis de p-nitro-ter-butilbenceno es realizar primero una alquilación para obtener ter-butilbenceno y posteriormente nitrar, pero no de forma contraria, ya que si se nitra primero, el nitrobenzoceno es un sustrato desactivado y no se llevará a cabo la alquilación:

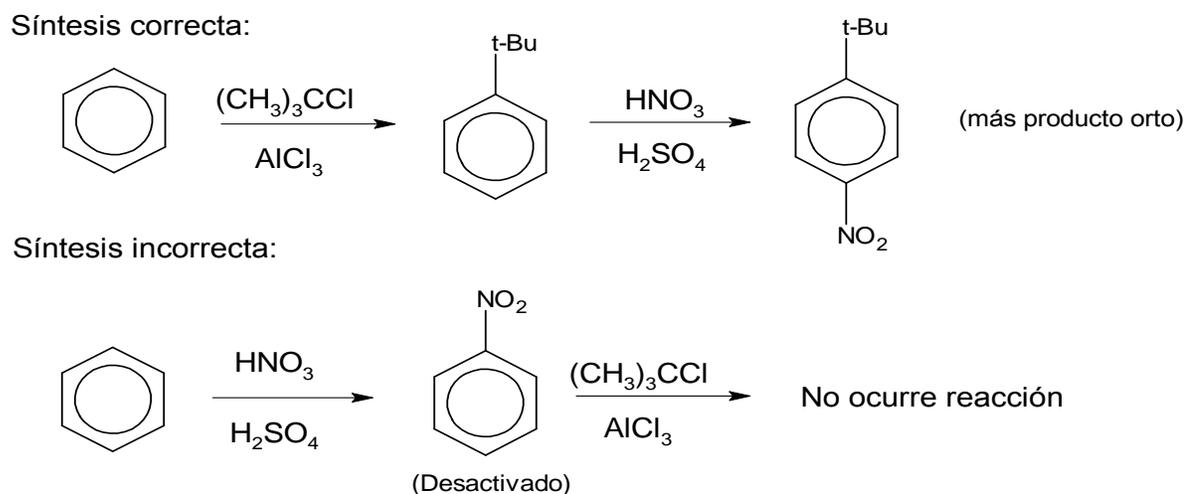


Figura 12: Síntesis correcta e incorrecta del p-nitro-ter-butilbenceno [1].

2- Reordenamiento del carbocatión intermediario: Al igual que en otras reacciones que involucran carbocationes, en las alquilaciones Friedel-Crafts se puede producir el reordenamiento del esqueleto carbonado para obtener el carbocatión más estable. Por ejemplo, en la reacción de alquilación de benceno con cloruro de isopropilo no ocurre rearreglo alguno debido a que el carbocatión formado en la reacción es estable:

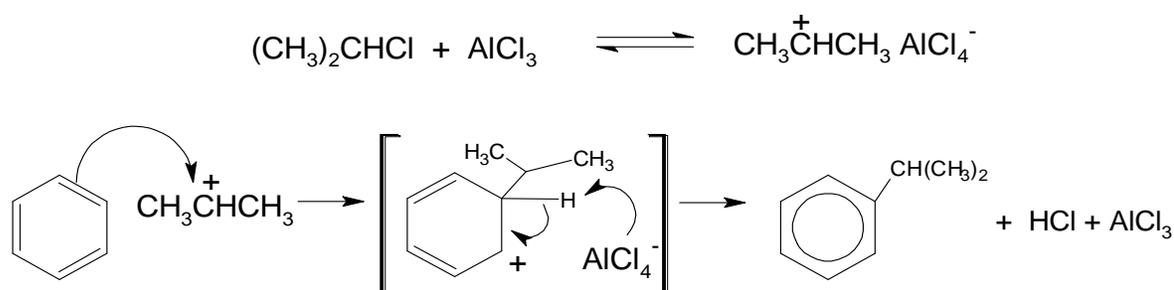


Figura 13: Formación de isopropilbenceno [9].

Sin embargo, la reacción de alquilación de benceno con 1-clorobutano da sec-butilbenceno como producto mayoritario, por lo tanto, el rearreglo del esqueleto carbonado es casi esencialmente llevado a cabo, en este caso, mediante la migración de un átomo de hidrógeno con un par de electrones para formar un carbocatión más estable:

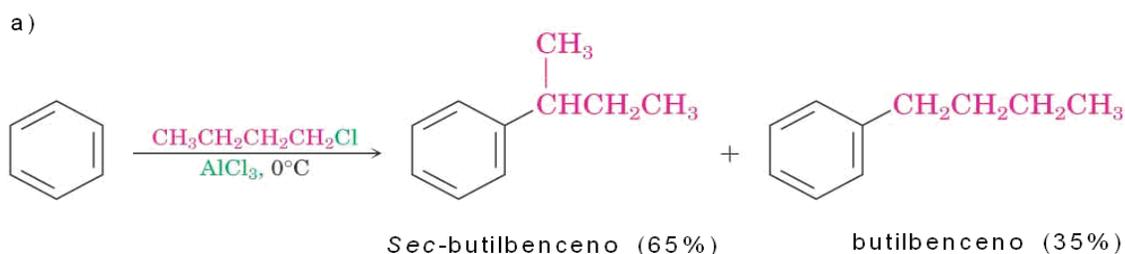




Figura 14: a) Formación de sec-butilbenceno. b) Se observa la migración de un átomo de hidrógeno en la reacción para formar un carbocatión más estable [9].

3- Formación de productos de polisustitución: Debido a que los grupos alquilo son sustituyentes activantes, el producto de alquilación Friedel-Crafts es más reactivo que el sustrato de partida, por lo tanto, generalmente aparecen productos de polisustitución, lo cual se puede minimizar utilizando un exceso del compuesto aromático respecto al agente alquilante. Por ejemplo, para la obtención de etilbenceno, si se agregan los reactantes en relación equimolar en presencia de AlCl_3 como catalizador, se obtiene una mezcla de dietilbencenos, trietilbencenos, una pequeña cantidad de etilbenceno y benceno remanente, ya que al haberse formado el etilbenceno (sustrato activado), éste reacciona con más rapidez que el benceno:

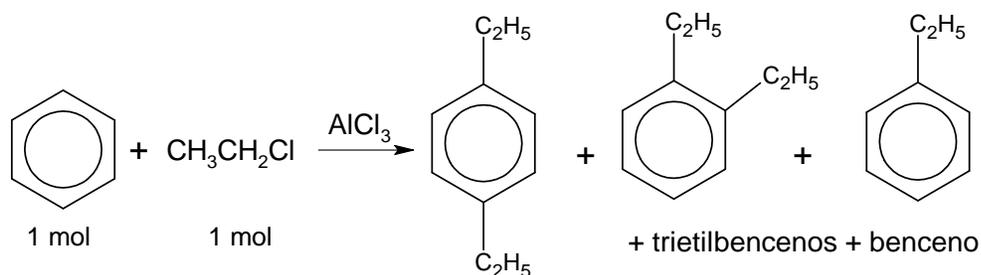


Figura 15: Alquilación de benceno con cloruro de etilo [1].



Para este ejemplo en particular, el problema de la polialquilación puede evitarse empleando un mol del agente alquilante, cloruro de etilo, y 50 moles de benceno, así, la concentración de etilbenceno siempre será baja, siendo más probable que el electrófilo reaccione con benceno que con etilbenceno. El exceso de benceno puede ser separado por destilación, siendo este el procedimiento industrial más frecuente.



II.3. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA REACCIÓN DE ALQUILACIÓN FRIEDEL-CRAFTS.

Los catalizadores empleados en la iniciación de las reacciones tipo Friedel-Crafts son todos aceptores de electrones, entrando en las clases generales de ácidos como los definidos por G. N. Lewis [8]. Los catalizadores acídicos capaces de llevar a cabo reacciones de tipo Friedel-Crafts pueden ser clasificados de acuerdo a su constitución química:

II.3.1. Haluros de metal (ácidos Lewis); su orden general de reactividad es usualmente el siguiente [5]:



C. Friedel y J. Crafts, así como la generación de químicos que siguieron sus pasos, trabajaron primariamente con la clase de haluros de metal como catalizadores de la reacción. Estos ácidos Lewis, de los cuales cloruro y bromuro de aluminio son los más frecuentemente usados, son conocidos como catalizadores Friedel-Crafts. Otros haluros de metales activos usados, son entre otros, BeCl_2 , CdCl_2 , BBr_3 , GaBr_3 , TiCl_4 , BiCl_3 y UCl_4 . La característica más común de estos haluros acídicos es que tienen deficiencia de electrones en el átomo metálico central, lo que los hace aceptores de electrones de agentes básicos. Dichos átomos metálicos están distribuidos por toda la tabla periódica formando comúnmente cloruros y bromuros [8].



II.3.2. Catalizadores de protón ácido (ácidos Brønsted): tales como HF, H₂SO₄, H₃PO₄ [5,8].

El AlCl₃ puede ser empleado con cualquier agente alquilante o acilante, aunque la tendencia es a usarlo con haluros de alquilo y olefinas; el BF₃ o HF con olefinas y alcoholes, HF con ésteres y H₂SO₄ con olefinas y alcoholes. Para haluros de alquilo muy reactivos, un catalizador menos reactivo como el ZnCl₂ es suficiente. El orden de reactividad de los catalizadores dependerá en cada caso del sustrato, agente alquilante y condiciones de reacción [5].

Los catalizadores antes nombrados (AlCl₃, HF, H₂SO₄, H₃PO₄, entre otros ácidos Lewis y ácidos Brønsted) han sido usados en las reacciones de Friedel-Crafts a pesar de presentar muchas desventajas como lo son: la baja selectividad, se emplea una alta cantidad de los mismos y a menudo más de la estequiométrica, alta corrosividad y toxicidad, las legislaciones ambientales reguladoras de su uso son exigentes ya que son muy contaminantes [10]. Aparte de todos estos problemas, éstos catalizadores no son fácilmente removibles del medio de reacción lo que hace difícil aislar los productos [11].

Ha sido de considerable e inevitable interés el reemplazar estos catalizadores de ácidos fuertes, homogéneos, corrosivos y contaminantes en la fabricación de productos en la industria de la petroquímica, farmacia, agroquímica, perfumería, etc.; por sólidos ácidos heterogéneos con el fin de abordar estos problemas [12,13]. Los sólidos ácidos que se han investigado para tal fin han sido las zeolitas, los minerales [10,11] y sólidos mesoporosos [10, 26-30], entre otros. Es por todo esto que en este Trabajo Especial de Grado se trabaja con el sólido mesoporoso SBA-15 en la reacción de bencilación de varios compuestos aromáticos, para determinar si dichos sólidos mesoporosos ayudan a minimizar o eliminar algunas de las limitaciones de las alquilaciones Friedel-Crafts,



como lo son la polisustitución, y el hecho de que sólo se lleve a cabo en sustratos activados o moderadamente desactivados (como por ejemplo: los halobencenos).



II.4. TAMICES MOLECULARES MESOPOROSOS.

Los tamices moleculares son sólidos porosos con propiedades de adsorción selectivas, lo que los hace capaces de separar los componentes de una mezcla utilizando la diferencia de tamaño y forma de las moléculas como parámetros. Estos materiales son capaces de seleccionar el paso de ciertas moléculas en su estructura interna, permitiendo así que ocurra el fenómeno de adsorción [14]. Dichos materiales pueden ser clasificados de acuerdo al tamaño de su poro según la IUPAC en tres clases [15]:

Sólidos microporosos: presentan diámetro de poro es menor a 2 nm.

Sólidos mesoporosos: su tamaño de poro está comprendido entre 2 - 50 nm.

Sólidos macroporosos: el tamaño del diámetro del poro es mayor a 50 nm.

A. Taguchi y F. Schüth [15] hablan acerca de otros materiales porosos de los cuales no está claramente definida una clasificación según el tamaño de sus poros en el rango de tamaño nanométrico, como lo son las arcillas pilareadas, alúmina anódica, nanotubos de carbón, entre otros.

Entre la familia de los materiales microporosos se encuentran las zeolitas las cuales tienen un tamaño uniforme de poro y un sistema de poros distribuidos cristalográficamente ordenado; sin embargo, las zeolitas presentan serias limitaciones cuando las moléculas de reactantes involucradas son muy grandes, especialmente en sistemas de fase líquida como ocurre frecuentemente en síntesis de química fina, ya que las limitaciones de transferencia de masa son muy grandes para los sólidos microporosos [15].



En la clasificación de materiales mesoporosos se encuentra la familia de sólidos M41S. Desde su descubrimiento ha surgido un gran interés en éstos sólidos debido al gran tamaño de poro y a la accesibilidad que poseen. Los materiales mesoporosos templados o moldeados por estructuras poliméricas como agentes directores, poseen diámetros de poro grandes (1-50 nm), paredes de poro gruesas (1-6nm) y áreas superficiales grandes ($> 800 \text{ m}^2/\text{g}$). Los diámetros de poro grandes son útiles para aplicaciones catalíticas en las que moléculas grandes involucradas deben entrar y reaccionar en el interior del poro. Cuando más de un tipo de molécula se adsorbe, éstas son desorbidas diferencialmente según la fuerza de interacción sustrato-superficie del poro. En el caso particular de las mesoestructuras de base sílica, el origen de las propiedades catalíticas proviene de la sustitución parcial de silicio por otros elementos apropiados, introduciéndolos en la mezcla de reacción durante el proceso de formación (síntesis directa o en un solo paso) de la mesoestructura o después de la misma (impregnación insipiente o post-síntesis) [14]. En el caso de este Trabajo Espacial de Grado se sustituirá silicio por níquel como sitio activo.

La primera síntesis de materiales mesoporosos ordenados se remonta según la literatura a una patente en el año 1969. Sin embargo, debido a la falta de análisis fisicoquímico las principales características de estos productos no se conocieron reconocidas. En 1992 un material similar fue obtenido por científicos de la Mobil Oil Corporation, quienes descubrieron las características más notables de este nuevo tipo de sílices y abrieron un amplio campo de investigación. Uno de los sólidos más estudiados es el denominado MCM-41 (las siglas de MCM-41 provienen de la abreviatura de Mobil Composition of Matter N° 41). Estos sólidos mostraron un arreglo ordenado hexagonal de poros unidimensionales con una distribución de tamaño de poros estrecha [15].



El descubrimiento del sólido mesoporoso del tipo MCM-41 ha sido de gran impacto en la ingeniería de materiales y ha dado lugar al desarrollo de una importante variedad de sólidos mesoporosos similares tales como el SBA-15, basados en el mecanismo de moldeado o templete relacionado a la síntesis del MCM-41. Desde el punto de vista de las condiciones de síntesis que envuelve la interacción de especies inorgánicas y moléculas de agente templete orgánico, S o N, donde S es el surfactante y N aminas primarias, los materiales mesoporosos fueron clasificados por **A. Taguchi y F. Schüth**, como se muestra en la tabla N° 1 [15].

El sólido que se empleará en este trabajo especial de grado es el sólido mesoporoso SBA-15. El diámetro de poro de este material depende de las condiciones de síntesis y una de sus características resaltantes es que en la pared de sus mesoporos hay presencia de microporos [15]. Se pasará a continuación a hablar en detalle sobre este material mesoporoso.

II.4.1. Sílice mesoporosa SBA-15.

De los materiales mesoporosos de la familia M41S, el SBA-15 ha sido uno de los más estudiados. La sílice mesoporosa SBA-15 es un material constituido por un conjunto de poros cilíndricos individuales de diámetro comprendido entre 4 y 8 nm. Los cilindros están arreglados en seis elementos paralelos de forma hexagonal (en forma de panal) [16]. Las sílices mesoporosas denominadas SBA-15 fueron sintetizadas por primera vez en 1998 en medio ácido. Estos sólidos presentan un espesor de pared de 30-70 Å y un tamaño de poro entre 60 y 150 Å. Se ha descubierto que la estabilidad térmica depende fuertemente de la densidad de la pared del material mesoporo y del precursor de sílice usado en la síntesis. La estabilidad hidrotérmica está influenciada por el espesor de pared y el grado de polimerización de la sílice.

Agente Templante	Interacción		Condiciones de Síntesis	Ejemplos
Surfactante iónico	Interacción directa (iónica)	$I^+S^+_{\text{MMM}}$	Básica	MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16
		$I^+S^-_{\text{MMM}}$	Neutra-Básica	Óxidos de Al, Fe, Pb, etc., AMS
	Interacción intermediada (iónica)	$I^+X^+S^+_{\text{MMM}}$	Ácidas	SBA-1, SBA-2, SBA-3, HMS, TLCT
		$I^+X^+S^-_{\text{MMM}}$	Básicas	Óxidos de Zn y Al, etc.
Surfactante no iónico	No iónica	$I^0S^0_{\text{MMM}}$	Básicas	HMS
Copolímeros	Covalente	$I^0N^0_{\text{MMM}}$	Ácidas	MSU, SBA-15 , TLCT
Asistida por ligandos	Enlace covalente	$I-S_{\text{MMM}}$	Ácidas	Nb-TMS, Ta-TMS

Tabla 1: Posibles rutas para la síntesis de materiales mesoporosos [15].

Shunai C. y col. [17] mediante estudios de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (MTE) encontraron la estructura superficial detallada del SBA-15. Dichas imágenes se muestran en alta resolución en tres dimensiones en la figura 16, observándose en la figura A la presencia de interconexiones entre los canales del mesoporo empaquetados hexagonalmente, mientras que las figuras B y C señalan las interconexiones entre los mesoporos que tienen forma de lazos.

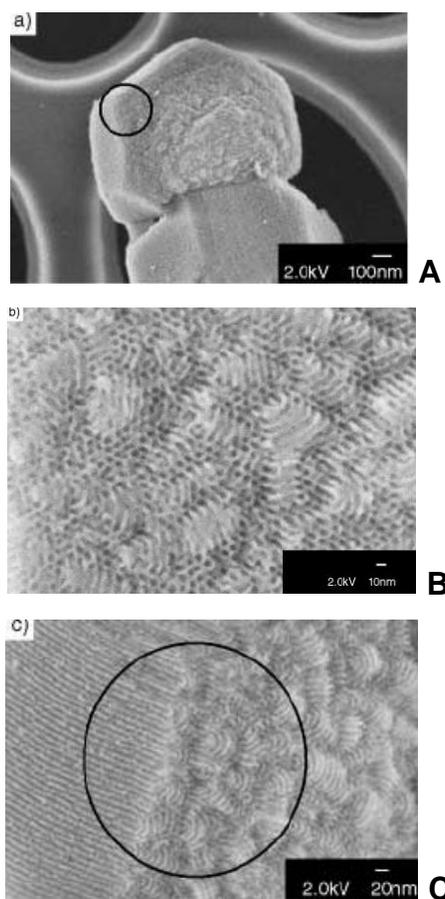


Figura 16: Imágenes del material SBA-15 calcinado obtenidas por microscopía electrónica de barrido [17].

Dentro de las características más resaltantes de la sílice mesoporosa SBA-15 podemos mencionar las siguientes:

1- Poseen un gran tamaño de poro (hasta 300 Å de diámetro) y un amplio grosor en las paredes del poro (31 a 64 Å) [15,18].

2- Tienen una alta estabilidad térmica en comparación con otros materiales mesoporosos de la familia M41S [15,18].

3- El polímero empleado en la obtención del sólido mesoporoso SBA-15 tiene buen ordenamiento estructural, es biodegradable, económico y tiene disponibilidad comercial [18,20].

Dentro de la sílice mesoporosa SBA-15 existen microporos interconectados hexagonalmente en los mesoporos ordenados, lo cual la hace más adecuada para catálisis debido a que éstas conexiones facilitan la difusión completa dentro de la estructura del poro [15,18,19] Esto se puede visualizar fácilmente en figura N° 17.

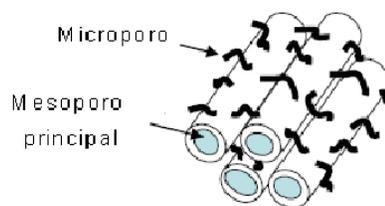


Figura 17: Esquema de la sílice mesoporosa SBA-15, en donde se puede visualizarlas interconexiones de los microporos con los mesoporos cilíndricos [19].

II.4.2. Parámetros que tienen influencia en la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15.

II.4.2.1. Influencia de la fuente de silicio.

Para la síntesis del sólido mesoporoso SBA-15 (y en general de otros sólidos mesoporosos) existen varias fuentes principales de silicio, entre las cuales tenemos el tetraetil-ortosilicato (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), tetrapropoxisilano (TPOS) y metasilicato de sodio ($\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); siendo esta última una alternativa bastante económica [20]. En la tabla N° 2 se encuentra un resumen de algunos resultados obtenidos por **P.F. Fulvio y colaboradores** [18] cuando sintetizaron SBA-15 empleando tanto TEOS como metasilicato de sodio como fuentes de silicio.

Muestra	Área Superficial Específica (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Volumen de microporo (cm^3/g)	Ancho de poro (nm)	Espesor de pared de poro (nm)
$\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	820	1,06	0,12	9,8	2,0
TEOS	912	1,26	0,13	10,6	1,9

Tabla 2: Parámetros estructurales de las muestras del sólido mesoporoso SBA-15 obtenidos por F. P. Fulvio [18].

Se puede observar en la tabla anterior que al utilizar TEOS se obtienen un área superficial, volumen de poro y una anchura del poro mayor. En otros parámetros como el volumen del microporo y el espesor de la pared del poro no se presentan diferencias significativas.



II.4.2.2. Influencia del agente direccionador de la estructura (agente templante).

En la formación de sólidos mesoporosos ordenados se necesita de surfactantes que ayuden a dirigir la estructura del mesoporo (laminar, hexagonal o cúbica). Dicho surfactante puede ser de tipo iónico o no-iónico, copolímero o asistido por ligandos. En la literatura se ha reportado el uso de surfactantes con propiedades anfílicas, es decir, con una parte soluble y otra insoluble en agua. Como ejemplo de ello tenemos los polímeros anfílicos [15, 20,21].

Uno de los polímeros anfílicos mayormente empleado es el Pluronic, el cual es un copolímero de tres bloques que consiste de un bloque hidrofóbico de polióxido de polipropileno (PPO) rodeado de dos bloques hidrofílicos de polióxido de etileno (PEO) y puede escribirse esquemáticamente como $(EO)_n (PO)_m (EO)_n$ o PEO-PPO-PEO, llamado también como TCP. Existe una gran disponibilidad de Pluronic con diferentes pesos moleculares y variaciones de la relación EO-PO [15, 20,21].

K. Floström y colaboradores [21] estudiaron la influencia de la longitud de las cadenas de los bloques poliméricos del surfactante Pluronic sobre el arreglo estructural obtenido, el ancho de diámetro y en el espesor o grosor de las paredes en las sílices mesoporosas. Estos autores encontraron lo siguiente:

Al mantener constante la longitud de la parte hidrofóbica del surfactante (m) en el bloque PO_m y variar la longitud de la parte hidrofílica (n) en el bloque EO_n , se observan diferencias en el arreglo del mesoporo. Para cadenas cortas o pequeñas de EO_n ($n = 4$) se tienen estructuras laminares; con cadenas de EO_n medianas ($n = 17, 27, 37$) se obtienen estructuras hexagonales (como las del SBA-15) y cuando la longitud de las cadenas de EO_n es más largas ($n = 132$) se obtienen estructuras cúbicas. Por otro lado

estos autores no observaron cambios significativos en el ancho de diámetro del poro ya que el mismo se mantuvo prácticamente invariable (52, 48 y 53 Å). Sin embargo, si observaron un aumento en el espesor o grosor de las paredes (51, 58 y 62 Å). Estos resultados los podemos observar en la tabla N° 3.

Pluronic EO_nPO_mEO_n	Estructura	Diámetro de Poro (Å)	Espesor de las Paredes (Å)
EO ₄ PO ₅₉ EO ₄	Laminar	-	-
EO ₁₇ PO ₅₉ EO ₁₇	Hexagonal	52	61
EO ₂₇ PO ₆₁ EO ₂₇	Hexagonal	48	58
EO ₃₇ PO ₅₆ EO ₃₇	Hexagonal	53	62
EO ₁₃₂ PO ₅₀ EO ₁₃₂	Cúbica	-	-

Tabla 3: Resultados obtenidos al variar la longitud de las cadenas de EO_n manteniendo constante la longitud de las cadenas de PO_m [21].

Por otra parte, cuando se mantuvo constante la longitud de la parte hidrofílica del surfactante (n) en el bloque EO_n, y se varió la longitud de la parte hidrofóbica del surfactante (m) en el bloque PO_m, no se observó cambios en el arreglo de las estructuras de los sólidos mesoporosos, obteniéndose sólo estructuras hexagonales. Sin embargo, se observaron cambios en el ancho del poro, aumentando en valor al aumentar la longitud de la cadena PO_m. También se observó cambio en el espesor de las paredes del poro, incrementando su valor al aumentar el valor de m en el bloque PO_m. Estos resultados se muestran en la tabla N° 4.

Pluronic $EO_nPO_mEO_n$	Estructura	Diámetro de Poro (Å)	Espesor de las Paredes (Å)
$EO_{19}PO_{29}EO_{19}$	Hexagonal	35	44
$EO_{19}PO_{43}EO_{19}$	Hexagonal	41	50
$EO_{17}PO_{59}EO_{17}$	Hexagonal	52	51
$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	Hexagonal	55	56

Tabla 4: Resultados obtenidos al variar la longitud de las cadenas de PO_m manteniendo constante la longitud de las cadenas de EO_n [21].

Adicionalmente, los autores realizaron un estudio de la influencia de la temperatura en la síntesis de sílices mesoporosas hexagonales y cómo la misma afectaba al diámetro de poro y el espesor de las paredes. Sintetizaron la sílice mesoporosa empleando como agente direccionador el $EO_{27}PO_{61}EO_{27}$ a las temperaturas de 35, 45 y 55 °C. Se pudo observar un aumento en el diámetro de poro (de 35 Å a 45 Å) y una disminución en el espesor de las paredes del mismo (de 62 Å a 59 Å) a medida que se aumentaba la temperatura. Comportamientos similares se observaron con los agentes direccionadores $EO_{19}PO_{43}EO_{19}$, $EO_{17}PO_{59}EO_{17}$ y $EO_{37}PO_{56}EO_{37}$.

D. Zhao y colaboradores [20] estudiaron la síntesis del SBA-15 en profundidad y señalan que utilizando una variedad de copolímeros de tres bloques, en especial polióxido de etileno-polióxido de propileno-polióxido de etileno PEO-PPO-PEO, como agentes directores de la estructura, se pueden obtener sólidos con una amplia gama de tamaños de poros y de grosores de pared a relativamente bajas temperaturas (35 a 80°C). En la tabla N° 5 se resumen las propiedades fisicoquímicas de las sílices mesoporosas sintetizadas por estos autores usando copolímeros de tres bloques de

polióxidos de alquileo con diferente relación EO-PO y un copolímero inverso (PO-EO-PO). Los datos entre paréntesis de la distancia interplanar $d(100)$ son para el producto SBA-15 calcinado a 500 °C por 6 horas mientras que los otros valores son para el SBA-15 sin calcinar. Los parámetros de distribución de tamaño de poro, el volumen de poro y el área superficial específica BET se determinaron utilizando análisis de adsorción-desorción de N_2 .

Agente director	T(°C) de reacción	$d(100)$ (Å)	Área (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)	V poro (cm ³ /g)	Grosor de pared (Å)
EO ₅ PO ₇₀ EO ₅	35	118(117)	630	100	1,04	35
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	35	104(95,7)	690	47	0,56	64
EO ₁₇ PO ₅₅ EO ₁₇	40	97,5(80,6)	770	46	0,70	47
EO ₂₀ PO ₃₀ EO ₂₀	60	77,6(77,6)	1000	51	1,26	39
EO ₂₆ PO ₃₉ EO ₂₆	40	92,6(88,2)	960	60	1,08	42
EO ₁₃ PO ₇₀ EO ₁₃	60	80,6(80,5)	950	59	1,19	34
PO ₁₉ EO ₃₃ PO ₁₉	60	74,5(71,1)	1040	48	1,15	34

Tabla 5: Propiedades fisicoquímicas del sólido SBA-15 calcinado y sin calcinar, utilizando una variedad de surfactantes Pluronic [20].

Se puede observar que al aumentar la temperatura de 35 °C a 60 °C para el sólido sintetizado con EO₂₀PO₇₀EO₂₀ el grosor de la pared disminuye incrementándose las dimensiones del poro; igual ocurre al aumentar la relación EO-PO para la misma temperatura de reacción, favoreciendo la estabilidad hidrotérmica del sólido, pero

disminuyendo el volumen del poro y el diámetro del poro. Por otro lado, para la muestra de SBA-15 calcinada y preparada con el agente director $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ en una síntesis a 35°C se obtuvo el mejor grosor de pared, lo que hace que el copolímero de tres bloques $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ se proponga como uno de los mejores agentes directores. Estos autores obtuvieron también como parte de sus resultados que cuando la relación EO/PO es baja, como en el copolímero $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ se favorece el reordenamiento hexagonal, mientras que si es al contrario, como en el copolímero $\text{EO}_{80}\text{PO}_{30}\text{EO}_{80}$, se produce reordenamiento cúbico.

II.4.2.3. Influencia del pH y la temperatura.

En la sílice mesoporosa SBA-15 el ordenamiento hexagonal se forma en medio fuertemente ácido ($\text{pH} < 1$). Cuando el pH se ubica entre el rango de 2–6 por encima del punto isoeléctrico de la sílica ($\text{pH} \sim 2$), decrece el grado de ordenamiento y ocurre la formación de sílica gel. Si el pH es neutro sólo se obtiene una sílice amorfa desordenada. Para obtener el pH ácido necesario para la síntesis del SBA-15 se puede recurrir a especies como: HCl, HBr, HI, HNO_3 , H_2SO_4 o H_3PO_4 [20].

A. Galarneau y colaboradores [22] realizaron un estudio acerca de la influencia de la temperatura de síntesis sobre el diámetro del poro, volumen del mesoporo y microporo, espesor de la pared y área superficial de la sílice mesoporosa SBA-15. Para los sólidos sintetizados entre $35\text{--}60^\circ\text{C}$, el diámetro del poro fue de 55 \AA ; al aumentar la temperatura a 130°C , el diámetro del poro aumentó a 92 \AA como consecuencia del aumento del tamaño de la miscela con la temperatura. Según los autores esto se debe a que al aumentar la temperatura las unidades de EO_n (parte hidrofílica del surfactante) se deshidratan y decrece el volumen de la corona hidrofílica con lo cual decrece la superficie hidrofílica de la miscela. Un decrecimiento en la relación superficie/volumen

de la miscela provoca un incremento del número de agregaciones y el volumen de cada miscela, incrementando así el diámetro del poro.

Estos autores observaron además, que al aumentar la temperatura aumenta también el volumen total del poro, disminuye el volumen del microporo y disminuye el espesor de la pared del poro. Cuando la temperatura se aumentó a 130°C no observaron formación de microporos en el sólido. Señalan que los microporos representan conexiones entre los mesoporos como consecuencia de una interacción entre las miscelas del surfactante Pluronic a través de las cabezas del grupo óxido de etileno. Cuando la temperatura de síntesis es aumentada las interacciones entre las miscelas de la parte hidrofílica de EO_n se vuelven más hidrofóbicas siendo entonces más afines a la parte hidrofóbica (PO_m) de la misma miscela, reduciendo así la microporosidad. En la figura N° 18, se observa de manera esquemática como se conectan los mesoporos a través de los microporos en el SBA-15 y cómo al aumentar la temperatura ($\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$) las conexiones desaparecen.

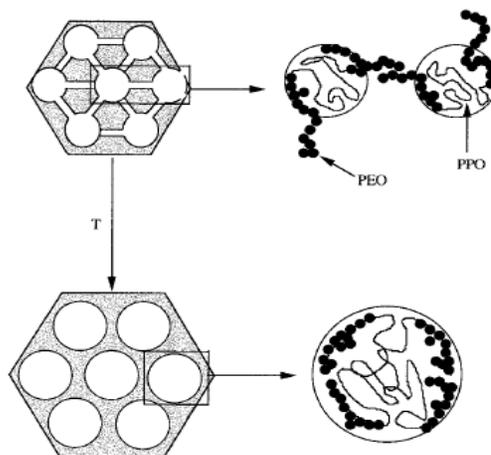


Figura 18: Representación esquemática del sólido mesoporoso SBA-15 en donde se observa la interconexión de las cadenas del surfactante a través de microporos [22].

K. Miyazawa y colaboradores [23], proponen que la microporosidad en la pared del poro para los sólidos mesoporoso SBA-15 está determinada por el volumen del microporo, el cual puede ser controlado sistemáticamente por la variación de la temperatura en la síntesis y la relación del TEOS/surfactante. En la Tabla N°6 se muestran las propiedades de sólidos SBA-15 preparado a diferentes temperaturas y relación TEOS/Surfactante. En todos estos sólidos se observó espectros de DRX típicos del SBA-15. Para la síntesis se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de silicio, y Pluronic P104 como copolímero.

Muestra	TEOS/P104	Temp (°C)	Diam poro (nm)	Área (m ² /g)	V microporo (cm ³ /g)	Espesor de pared (nm)
MS-1	60	100	6.4	646	~0	4.0
MS-2	60	80	5.8	565	0.07	4.1
MS-3	90	80	5.4	506	0.10	5.3
MS-4	120	100	5.8	619	0.08	4.6
MS-5	120	90	5.0	734	0.13	5.0
MS-6	120	80	4.7	401	0.15	6.2
MS-7	150	80	4.9	436	0.19	6.5

Tabla 6: Propiedades físicas obtenida con diferentes relaciones de TEOS/Surfactante a diferentes temperaturas para el SBA-15 [23].

Los resultados muestran que una disminución de la temperatura de 100 a 80°C, con una relación molar TEOS/P104 de 120 aumenta el volumen del microporo desde 0.08 a 0.15 cm³/g. Al aumentar la relación molar TEOS/P104 desde 60 a 150 con una temperatura constante de 80°C se observa un incremento del volumen del microporo

desde 0.10 a 0.19 cm³/g. El incremento en la microporosidad estuvo acompañado por un aumento del grosor de la pared. La generación de microporosidad puede ser explicada por la penetración de óxidos de polietileno hidrofílicos en la pared. También sugieren que el volumen del microporo podría disminuir al elevar la temperatura por la deshidratación de óxidos de etileno. Estos autores encontraron que cuando se lleva a cabo la temperatura de síntesis a 100°C y la relación molar TEOS/EO₁₇PO₅₈EO₁₇ es igual a 60, no se observa la aparición de microporos.

Por otra parte, **Zhao y colaboradores** [20] quienes prepararon el sólido mesoporoso SBA-15 a varias temperaturas, reportaron que la preparación del mismo a temperatura ambiente (< 35 °C) produce una sílice amorfa o productos pobremente ordenados, mientras que a temperaturas mayores a 80 °C se obtiene sílica gel. Por tanto un rango de temperaturas ideal para la obtención del sólido SBA-15 con estructuras porosas ordenadas es entre 35 °C y 80 °C.

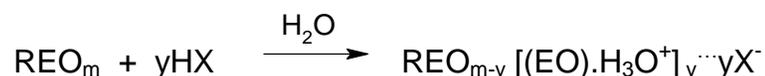
II.4.3. Formación de sílices mesoporosas.

D. Zhao y colaboradores [24] postulan que la síntesis de sílices mesoporosas (como la sílice mesoporosa SBA-15) organizadas por surfactantes no iónicos como óxidos de alquil-etileno o especies de copolímeros de tres bloques de polióxidos de alquilenos en medio ácido se desarrolla a través del siguiente mecanismo:

Primero las especies alcoxisilanos se hidrolizadan:



A esta etapa sigue la oligomerización parcial en la sílice. El óxido de etileno (EO) del surfactante en medio fuertemente ácido se asocia con los iones hidronio:



En donde R puede ser alquilo o polióxido de propileno y X^- puede ser Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{H}_y\text{SO}_4^{-2+y}$, $\text{H}_y\text{PO}_4^{-3+y}$

Estos autores proponen que las unidades cargadas de EO asociadas y las especies silícicas catiónicas, se ensamblan juntas por una combinación de interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno e interacciones de Van der Waals $\text{REO}_{m-y} [(\text{EO})\cdot\text{H}_3\text{O}^+]_y \cdots y\text{X}^- \cdots \text{I}^+$, las cuales pueden ser designadas de la forma $(\text{S}^0 \text{H}^+) (\text{X}^- \text{I}^+)$.

La expansión de la esfera de coordinación alrededor del átomo de silicio por la coordinación del anión (por ejemplo Cl^-) de la forma $\text{X}^- \cdots \text{Si}\text{-OH}_2^+$, puede jugar un papel importante. Durante la hidrólisis y condensación de las especies de sílice, mesofases intermediarias tales como mesoestructuras hexagonales, cúbicas o laminares son a menudo observadas. Posterior a la condensación de las especies silícicas y a la organización del surfactante y las especies inorgánicas, se produce la formación de la estructura sílice–surfactante con la energía más baja permitida por la solidificación de la red inorgánica [24].

La figura N° 19 muestra la ruta de formación hacia el sólido mesoporoso SBA-15. Dicho material se forma a partir de especies que contienen sílice más los agregados de surfactantes para generar lo que se conoce como una miscela; luego el arreglo de

muchas de estas miscelas adquiere una estructura sólida en forma de rodillo distribuidas hexagonalmente las cuales finalmente al ser sometidas a calcinación se elimina el material surfactante generando así una estructura hueca de paredes sólidas.

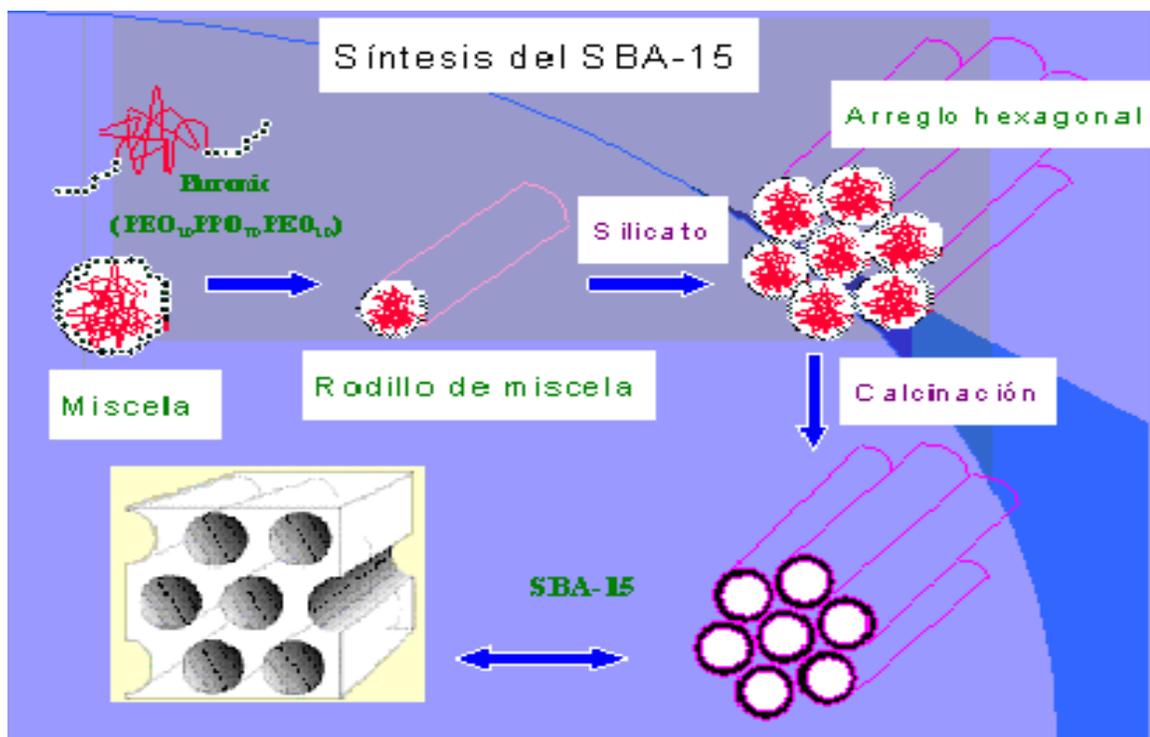


Figura 19: Esquema de síntesis del SBA-15 [25].



II.5. SÓLIDOS MESOPOROSOS UTILIZADOS COMO SOPORTES CATALÍTICOS EN LAS REACCIONES DE FRIEDEL-CRAFTS.

Como ya se mencionó anteriormente, en este Trabajo Espacial de Grado se usa el sólido mesoporoso SBA-15 como soporte catalítico en reacciones de alquilación Friedel-Crafts (bencilación de benceno y otros aromáticos). Para tal fin, al sólido SBA-15 se le incorpora níquel como sitio activo. Aunque no se han reportado en la literatura trabajos en los que empleen SBA-15 cargado con níquel como sitio activo para catalizar las reacciones de Friedel-Crafts, si se han reportado algunos trabajos en los cuales hacen uso de otras especies soportadas en éste sólido para esta reacción; a lo cual hacemos referencia a continuación:

Y. Sun y colaboradores [26] incorporaron especies de óxidos de hierro (Fe) sobre una sílice mesoporosa SBA-15 por la técnica de humedad incipiente. Prepararon sólidos Fe/SBA-15 con 3, 5, 10, 15 y 25% p/p y al caracterizarlos mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopía UV-Visible y adsorción de N₂, encontraron que el óxido de hierro estaba presente como nanoclusters altamente dispersos en los canales mesoporosos del SBA-15. Además encontraron que el material soportado aun mantenía su estructura mesoporosa similar al SBA-15 sin impregnar, una alta área superficial, con un volumen de poro grande y un tamaño uniforme de éstos. Como prueba catalítica de estos sólidos se realizó la bencilación del benceno con cloruro de bencilo.

Los autores encontraron que existe un incremento en la actividad catalítica de los sólidos a medida que la carga de Fe sobre el soporte es mayor, sugiriendo los autores que los nanoclusters de Fe son más reactivos que las especies de Fe aisladas. Aparte de este estudio observaron que a mayores temperaturas de reacción la velocidad de la



reacción aumentaba, lográndose mejores conversiones en menor tiempo. Finalmente estos autores encontraron que la actividad catalítica y la conversión de los sólidos se mantienen en el tiempo, permitiendo re-usar los catalizadores. Esta característica le confiere a estos sólidos una alta potencialidad dentro del campo industrial.

Z. El Berrichi y colaboradores [27,28], incorporaron galio sobre una sílice mesoporosa SBA-15 mediante los procesos de intercambio iónico post-síntesis y por síntesis directa. Prepararon sólidos con relación Si/Ga = 10, 30 y 60. Tanto la sílice mesoporosa SBA-15, como los sólidos con Ga incorporado fueron caracterizados mediante las técnicas BET, DRX, MET. Se observaron propiedades ácidas en los sólidos conteniendo Ga, lo cual los hacía útiles para las reacciones de Friedel-Crafts. Además, observaron que la formación de las especies de Ga no alteraba la estructura ordenada del SBA-15 y que la distribución de tamaño de los poros era uniforme en todos los sólidos.

Los sólidos preparados por el tratamiento post-síntesis se emplearon para la reacción de benzoilación de anisol por cloruro de benzoilo (acilación). Estos autores observaron que el sólido SBA-15 puro no mostró actividad catalítica hacia la reacción, y que por lo tanto el Ga era el sitio activo. Obtuvieron buena selectividad y una alta conversión. Estos resultados los atribuyen a la red mesoporosa la cual favorece la difusión completa de reactantes y productos.

Por otra parte, los sólidos preparados por síntesis directa se emplearon tanto para la reacción de alquilación de benceno como para la acilación del anisol. Se observó para los sólidos con mayor contenido de Ga en la acilación de anisol, una mayor conversión y una mejor selectividad. Los autores explican este comportamiento argumentando que los sólidos con mayor contenido de Ga localizan a éstos de manera diferente en la matriz del SBA-15 que aquellos con menor contenido de Ga.



Para la reacción de alquilación de benceno observaron que la sílice SBA-15 pura no exhibe actividad catalítica. Para todos los sólidos donde se incorporó Ga se obtuvieron buenas selectividades, la conversión fue completa y la velocidad de reacción se mantuvo constante para todos los casos.

K. Bachari y colaboradores [29], llevaron a cabo la reacción de bencilación de benceno y otros compuestos aromáticos mediante cloruro de bencilo empleando los ácidos Lewis FeCl_3 , InCl_3 , GaCl_3 , ZnCl_2 , CuCl_2 y NiCl_2 como catalizadores soportados sobre la sílice mesoporosa SBA-15. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

El sólido SBA-15 por sí mismo no presentó actividad catalítica, pero su actividad se vio drásticamente incrementada con la impregnación de los ácidos Lewis, los cuales presentaron actividad catalítica en el siguiente orden: $\text{FeCl}_3/\text{SBA-15} > \text{InCl}_3/\text{SBA-15} > \text{GaCl}_3/\text{SBA-15} > \text{CuCl}_2/\text{SBA-15} > \text{ZnCl}_2/\text{SBA-15} > \text{NiCl}_2/\text{SBA-15}$. Este orden es muy similar al orden de los potenciales redox del metal, observándose entonces una estrecha relación de ello con la actividad catalítica. Debido a este comportamiento estos autores propusieron un mecanismo redox para la activación de cloruro de bencilo debida a las especies de metales de transición cargadas. En la figura N° 20 se presenta el mecanismo propuesto en donde $M = \text{Ga, In, Fe, Zn, Cu, Ni}$; $n = 3$ (para Ga, In y Fe) o 2 (para Zn, Cu y Ni) y $m = 2$ (para In y Ga) y 1 (para Fe, Zn, Cu y Ni) [29].

Estos investigadores evaluaron también el efecto de la temperatura de reacción y observaron un incremento de la actividad catalítica con el aumento de temperatura pero con disminución de la selectividad. Evaluaron también la proporción benceno/cloruro de bencilo y observaron que la relación ideal era igual a 15, con una mejor selectividad.

Al evaluar el efecto del solvente observaron que la velocidad de reacción es máxima en ausencia del mismo. Estos autores atribuyen este comportamiento a la competitividad de adsorción entre los reactantes y el solvente sobre el catalizador.

Finalmente, estos autores estudiaron el efecto de los sustituyentes en el compuesto aromático, para ello realizaron la bencilación de benceno, tolueno, p-xileno y anisol. Sorprendentemente, el orden de velocidad de reacción fue el siguiente: benceno > tolueno > p-xileno > anisol, lo cual es totalmente opuesto a lo esperado con el mecanismo clásico de Friedel-Crafts para sustratos que poseen grupos donantes de densidad electrónica. Para los autores, esto comportamiento era indicativo de un mecanismo de reacción diferente al de las reacciones de bencilación con los catalizadores tradicionales. Finalmente emplearon estos catalizadores con éxito en la alquilación de compuestos tales como naftaleno, metilnaftaleno y metoxinaftaleno, encontrando siempre buena actividad y selectividad, por tanto, concluyeron que los grandes poros del soporte permiten la conversión de estas moléculas.

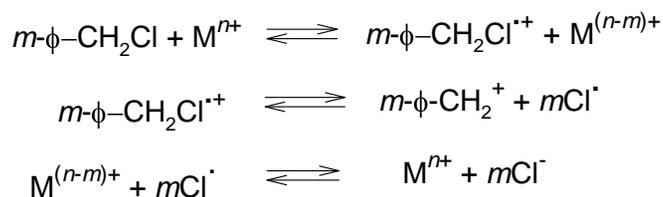


Figura 20: Mecanismo de reacción para la activación del cloruro de bencilo [29].



A. Vinu y colaboradores [30], incorporaron aluminio en el sólido SBA-15 con distintas relaciones Si/Al. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados mediante los métodos fisicoquímicos DRX, adsorción de N₂ y espectroscopía ²⁷Al RMN. Estos análisis demostraron que la estructura ordenada del SBA-15 se mantenía intacta luego de la incorporación de Al y la espectroscopía ²⁷Al RMN confirmó la incorporación de Al en la estructura del SBA-15. Mediante el uso de la técnica de desorción a temperatura programada (DTP) utilizando piridina determinaron la densidad de sitios ácidos de los sólidos preparados, obteniendo que decrecen cuanto mayor es la cantidad de aluminio incorporado.

La actividad catalítica de los catalizadores preparados con diferentes proporciones de Al se probaron en la bencilación de benceno empleando cloruro de bencilo como agente alquilante. Se obtuvieron altas conversiones y selectividades cuanto menor era la cantidad de aluminio incorporada en el SBA-15.

También el efecto de la temperatura fue evaluado y los resultados mostraron que la actividad catalítica de los sólidos aumenta con el incremento de la temperatura, aumentando también la conversión de cloruro de bencilo. Sin embargo, la selectividad hacia difenilmetano disminuye y aumenta la selectividad hacia los isómeros dibencilados. Se evaluó la influencia de la relación benceno/cloruro de bencilo y se observó que la conversión y la selectividad aumentan cuando esta relación es igual a 15. Los autores lo atribuyen a la mayor adsorción de benceno sobre la superficie del catalizador y a la mayor dilución de cloruro de bencilo.

El efecto de los grupos sustituyentes donantes de densidad electrónica también fue estudiado en la reacción de bencilación. Observaron un descenso de la conversión en el siguiente orden: benceno > tolueno > p-xileno > mesitileno > anisol. Los resultados indicaron que la actividad catalítica disminuye debido a la presencia de grupos donantes



de densidad electrónica tales como metil y grupo metoxi en el sustrato aromático. Estas observaciones son totalmente opuestas a lo esperado acorde al mecanismo clásico de Friedel-Crafts, en donde la bencilación de un compuesto aromático es más rápida en presencia de grupos dadores de electrones unidos al anillo. Los autores argumentan que este comportamiento es debido a la fuerte adsorción del sustrato aromático sobre el catalizador que obviamente llega a ser mayor cuando la densidad electrónica en el anillo es mayor, resultando en una baja actividad catalítica.



II.6. USO DE NIQUEL INCORPORADO EN LA SÍLICE MESOPOROSA SBA-15.

De los catalizadores de los metales del grupo VIII, los sistemas que se basan en níquel muestran una alta actividad catalítica además de un bajo costo en diferentes reacciones. A continuación se presentan trabajos anteriores en los cuales han incorporado níquel a la sílice mesoporosa SBA-15:

M. Zhang y colaboradores [31], incorporaron níquel por humedad incipiente en diferentes porcentajes al sólido mesoporoso SBA-15, para el estudio del desempeño como catalizador en la reformación de metano con CO_2 . Estos autores encontraron buenas conversiones de CH_4 y CO_2 observando que el porcentaje de conversión aumenta a medida que el porcentaje de níquel es mayor, aún a temperaturas de reacción bajas. Sin embargo este aumento se deja de observar cuando el porcentaje de níquel es superior al 10%.

Las especies catalíticas fueron caracterizadas por los métodos de difracción de rayos X y adsorción con N_2 . Se encontró para un porcentaje de 12,5% de Ni en SBA-15 una gran actividad y estabilidad aun para temperaturas tal altas como 800° y 600 horas de reacción. Sin embargo, después de 710 horas de reacción las conversiones de metano y CO_2 caen a 50% y 25% respectivamente. La formación de coque fue la causa de la desactivación de la especie Ni-SBA-15 y no la degradación de la estructura del catalizador.

Finalmente estos autores encontraron que la estructura del SBA-15 no es destruida a altas temperaturas y que los poros de las paredes pueden prevenir la segregación de las especies de níquel. Por último, ellos observaron que el agregar níquel al sólido SBA-15, se promueve la formación de microporos además de los

mesoporos intrínsecos de la estructura del SBA-15, y que a pesar de que la estructura mesoporosa del SBA-15 no se altera por la entrada del metal, se observan menores diámetros de poro, menores volumen de poro y menor área superficial BET debido al bloqueo causado por el níquel dentro de los poros del soporte. Estos resultados se pueden observar en la siguiente tabla N°7.

Muestra	Área superficial (BET) (m ² /g)	Volumen total de poro (Vp) (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Dp) (nm)
SBA-15	630,9	0,92	7.83
12,5% Ni/SBA-15	474,5	0,68	3.89 , 6.66
12,5% Ni/SBA-15 después de reducción a 750°	409,4	0,65	3.82 , 6.64
12,5% Ni/SBA-15 después de reducción a 800° por 710h	319,0	0,58	3.84 , 5.66

Tabla 7: Características texturales del sólido mesoporoso SBA-15 y especie catalítica 12,5% Ni/SBA-15 [31].

Y. Park y colaboradores [32] trabajaron en procesos de hidrodeshlorinación con catalizadores Ni/SBA-15 y los compararon con especies Ni/SBA-16. La impregnación de 5 wt. % del metal se realizó tanto por humedad incipiente como por síntesis directa. Estas especies fueron caracterizadas por los métodos de difracción de rayos X, adsorción con N₂ y TPR.

Los autores observaron para el caso del catalizador preparado por síntesis directa, que las especies activas de níquel se encontraban principalmente dentro de los mesoporos del SBA-15. Esto se ve reflejado en el análisis de TPR por un largo pico de reducción de la especie NiO a temperaturas entre 350 y 400°C. También por TPR se observó para la especie Ni/SBA-15 preparada por humedad incipiente, un pico característico a alta temperatura, entre 500 y 700°C. Para el caso de tratamiento post hidrotérmico, cuando se preparan los catalizadores por humedad incipiente y se secan a 100°C se observa este mismo pico a altas temperaturas.

Los análisis de caracterización demostraron que existe un bloqueo de los poros y deformación de la estructura del catalizador para el caso de preparación por humedad incipiente. Se concluye también que para el caso de síntesis directa se tienen tamaños regulares de NiO en la superficie de la sílice. Por último, se observan mejores conversiones en los procesos para las especies formadas por síntesis directa que para las similares por humedad incipiente debido a que el área superficial es más grande para el primer caso, además de los problemas ya mencionados de bloqueo de poros y formación de especies níquel-hidrosilicato encontradas.

J.G Park y colaboradores [33] estudiaron la adsorción de compuestos de azufre utilizando diesel en los sistemas Ni/SBA-15, donde el Níquel se incorporó por el método de humedad incipiente. Se realizaron caracterizaciones por área BET y DRX obteniéndose resultados similares a los casos anteriores. Los autores observaron que la capacidad de adsorción de estos sistemas depende de la concentración de Ni y de la estructura de poro. Gracias a caracterizaciones por XRD y microscopía electrónica de transmisión, se determinó que la máxima concentración de níquel alcanzada por el soporte SBA-15 era del 30 wt%,

II.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

II.7.1. Determinación de las propiedades texturales.

Con el objeto de evaluar la calidad de la síntesis de los catalizadores preparados, es necesario comprobar que éstos presenten propiedades texturales propias de los materiales mesoporosos, con distribución estrecha de poros y alta área superficial. Dichas propiedades texturales también pueden darnos posibles explicaciones respecto a su comportamiento catalítico. Mediante la adsorción de gas nitrógeno se puede medir el área superficial, estudiar la distribución y el tamaño de poros de los sólidos a preparar.

II.7.1.1. Área Superficial Específica (BET). [34]

La técnica de fisisorción de N_2 es una de las más utilizadas para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poros, como parámetros importantes en la caracterización de un sólido. El área superficial específica de un sólido es el área total que expone por gramo y es proporcional a la capacidad que tiene éste de adsorber y retener cierta cantidad de moléculas de un gas que se le hace pasar en ciertas condiciones. El método más empleado para medir las áreas superficiales es el método BET. Haciendo uso de la ecuación de BET (Brunauer, Emmett, Teller) puede determinarse la cantidad de moléculas del gas (adsorbato) que forma una monocapa sobre la superficie del sólido. Dicha ecuación es la siguiente:

$$\frac{p}{V_{ads}(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P^0} \right) \quad (1)$$



En donde:

P: Presión de equilibrio de adsorción.

P⁰: Presión de saturación del nitrógeno en condiciones experimentales.

V_{ads}: Volumen de gas adsorbido a la presión P.

V_m: Volumen de gas de la monocapa.

C: Constante de adsorción.

La ecuación (1) representa una línea recta de pendiente (C-1)/ (V_m·C) con intercepción en el eje de ordenadas 1/(V_m·C). Luego de graficar esta ecuación, a partir de la pendiente y el punto de corte se determinan los valores de V_m y C para luego calcular el área superficial específica S, mediante la ecuación:

$$S = \frac{V_m \cdot A_m \cdot N \cdot 10^{-20}}{W_{cat} \cdot 22400} \quad (2)$$

En donde:

A_m: Superficie cubierta por una molécula adsorbida (A_m (N₂)=16,2 Å²).

N: Numero de Avogadro (6,02. 10²³ moléculas/mol).

S: Área superficial específica, (m²).

W_{cat}: Masa de catalizador, (g).

Sí el adsorbato a emplear es gas nitrógeno, la ecuación (2) se reduce a:

$$S(m^2 / g) = \frac{4,35 \cdot V_m}{W_{cat}} \quad (3)$$



En la actualidad se cuenta con equipos automatizados que realizan las medidas de área trabajando de acuerdo a la teoría de BET. En los mismos se realiza la lectura directa del área superficial en unidades (m^2), luego este valor es dividido entre el peso del sólido usado obteniéndose el área superficial específica en unidades de m^2/g .

La relación entre las moléculas de N_2 adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede representar mediante isotermas de adsorción.

II.7.1.2. Isotermas de adsorción. [35,36]

Una isoterma de adsorción es una medida de la cantidad molar de gas adsorbida o desorbida a una temperatura constante T por una superficie sólida como una función de la presión del gas. Normalmente la prueba se realiza a temperatura criogénica, la temperatura de ebullición del nitrógeno ($77.35K$ a presión atmosférica).

Las isotermas de adsorción dependen de las características texturales del material, y se clasifican según su forma (véase en la figura N° 21) en:

Isoterma de tipo I: son característica de adsorbentes que poseen poros extremadamente pequeño.

Isotermas de tipo II y IV: son indicativas de adsorbentes no porosos o adsorbentes que presentan poros relativamente grandes. La isoterma tipo IV se muestra en la figura N° 21 observándose un aumento rápido del volumen de gas adsorbido en la zona intermedia de presión relativa y un ciclo de histéresis ancho el cual implica que la desorción no ocurre por la misma vía de la adsorción.

Isotermas tipo III y V: aparecen bajo condiciones donde las moléculas adsorbidas tienen mayor afinidad entre ellas mismas que las que tiene por el adsorbente.

Isotermas tipo VI: se presenta en sólidos no porosos con una superficie casi por completo.

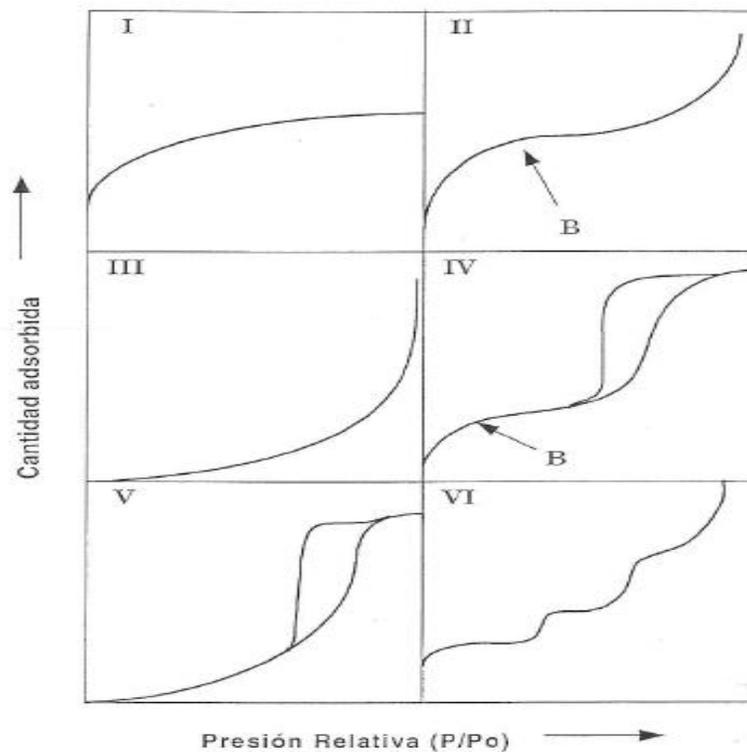


Figura 21: Clasificación de las isotermas de adsorción [36].

Para caracterizar la distribución de mesoporos del adsorbente es necesario que se combine una función que relacione el tamaño de poro con la presión de condensación



crítica. La función de correlación más usada es la ecuación de Kelvin para poros cilíndricos:

$$\ln(P^*/P_0) = -((2\gamma v \cos(\theta)) / RT r_m) \quad (4)$$

Donde:

P: Presión crítica de condensación.

γ : Tensión superficial del líquido.

V: Volumen molar del adsorbato condensado.

θ : Angulo de contacto entre el sólido y la fase condensada (se toma $\theta = 0$ cuando el adsorbato es nitrógeno, así $\cos(\theta) = 1$).

r_m : Radio medio de curvatura del menisco del líquido.

P^*/P_0 : Presión crítica relativa.

R: Constante universal de los gases.

T: Temperatura absoluta.

El radio de poro (r) determina si la condensación puede o no llevarse a cabo a una presión relativa dada. En isothermas de adsorción con histéresis, el radio de poro medido durante la adsorción corresponderá al diámetro de la cavidad; mientras que el medido durante la desorción corresponde al diámetro de entrada del poro.

El procedimiento para calcular la distribución de tamaños de poros usando la ecuación de Kelvin, comprende un vaciado imaginario por etapas del condensado adsorbido, al ir decreciendo la presión relativa. El método de cálculo seguido generalmente es el descrito por Barret, Joyner y Halenda, llamado método BJH. Los equipos modernos para determinación de propiedades texturales, disponen de software adecuados para la aplicación de este método.



II.7.2. Análisis Termogravimétrico (ATG). [36,37]

Es una técnica donde se mide de forma continua la pérdida de masa que experimenta un material por influencia de la temperatura en cierta atmósfera que lo rodea, la cual puede constar de gases reactivos o no al material (ejemplo: O₂, H₂, H₂S, NH₃, N₂, Ar, He, etc.). En un análisis termogravimétrico se registra la masa de forma continua de dicho material en una atmósfera controlada, en función de la temperatura y del tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica y se utiliza en el estudio de descomposición o calcinación de materiales. Durante la descomposición de la muestra el termograma va mostrando distintas etapas, pudiéndose con ello representar el gráfico de su derivada. Esta derivada proporciona información complementaria a la obtenida en el termograma ordinario.

Esta técnica se le aplicará al sólido mesoporo SBA-15 calcinado con el objeto de ver si el surfactante liberó los poros después de la calcinación para poder incorporar el níquel.

II.7.3. Difracción de rayos X (DRX). [36]

Esta técnica se utiliza para la identificación cualitativa de compuestos así como la determinación de los parámetros de celda unitaria; se basa en las medidas de los ángulos de DRX al pasar por los planos cristalinos. Esta técnica puede ser utilizada para sólidos mesoporosos de arreglo hexagonal aplicando ciertas ecuaciones. La ecuación para calcular el parámetro de celda es la siguiente:



$$a_o = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Donde $d(100)$ es la distancia interplanar del primer pico de difracción correspondiente a la línea indexada $(1, 0, 0)$. Esta medida del parámetro de celda se utiliza para estimar el espesor de pared (t) de acuerdo a la ecuación:

$$a_o = t + d_p \quad (6)$$

Donde:

d_p : es el diámetro de poro a partir de las isotermas de adsorción.

La identificación del sólido sintetizado se realiza por comparación de los patrones de DRX de éste con difractogramas de sólidos tomados como patrones y los reportados en la bibliografía. Para la comparación de los patrones de DRX se conocen dos vías: 1) por comparación de los ángulos 2θ de las líneas de difracción observadas ó 2) por comparación de las distancias interplanares. Los típicos rayos X de los sólidos mesoporosos en especial el de nuestro interés SBA-15 se presenta en la figura N° 22 mostrando una alta resolución de los picos característicos.

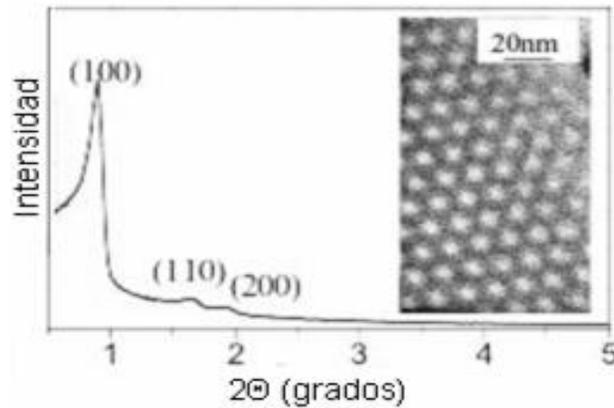


Figura 22: Patrón de rayos X típico del SBA-15 [36].

II.7.4. Análisis Químico. [38]

Permite determinar el porcentaje en peso de los elementos presentes en un tamiz. Este tipo de análisis de composición química puede realizarse por la técnica de espectroscopia de absorción atómica.

La espectroscopia por absorción atómica se basa en la rápida relajación de las especies excitadas generando la producción de radiación en el UV. Su aplicación constituye un medio sensible para la determinación cuantitativa de más de 60 elementos metálicos o metaloides. Esta depende de la concentración de átomos en el camino del rayo de luz de la fuente y la concentración a su vez es una función de la velocidad instantánea a la cual la muestra es consumida produciendo el vapor atómico absorbido; esto también está relacionado con la concentración del elemento a ser determinado en la muestra según lo demuestra la ley de Beer.



II.7.5. Análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP). [34]

Esta técnica se utiliza para determinar las diferentes temperaturas de reducción de los metales que contienen los catalizadores a ser preparados. Ésta técnica proporciona información sobre los cambios en el estado de oxidación del metal (níquel) presente y bajo qué tipo de especie metálica se encuentra en el sólido mesoporoso SBA-15.

II.7.6. Espectroscopia Infrarroja (IR).

Esta técnica consiste en obtener los espectros de absorción, emisión y reflexión en la región infrarroja del espectro electromagnético, los cuales son el resultado de un cambio neto en el momento bipolar de una molécula como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación [38].

Este análisis se empleará para observar las bandas características de vibración de grupos silanoles y vibraciones de enlace Si-O-Si presentes en la estructura de los mesoporos del sólido SBA-15 [37] y SBA-15 con níquel incorporado, así como también bandas características que pudiesen tener enlaces entre el metal níquel y la sílice en este último.



III. OBJETIVOS.

III.1. General.

Utilizar níquel incorporado sobre la sílice mesoporosa SBA-15 como precursor catalítico en la reacción de bencilación de benceno y otros compuestos aromáticos con cloruro de bencilo.

III.2. Específicos.

1- Sintetizar el sólido mesoporoso SBA-15 y caracterizarlo empleando las técnicas de Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Área Superficial (BET), Análisis Termogravimétrico (ATG) y Difracción de rayos X.

2- Incorporar Níquel en la sílice mesoporosa SBA-15 en determinados porcentajes por el método de impregnación por humedad incipiente y uno por síntesis directa. Caracterizar los catalizadores por las técnicas de Espectroscopía de adsorción en el infrarrojo (IR), Área Superficial (BET) y Difracción de Rayos X (DRX), entre otros.

3- Analizar los precursores catalíticos sintetizados con el fin de observar si existen diferencias significativas entre la estructura del SBA-15 con níquel y la estructura sin níquel.

4- Realizar las pruebas catalíticas en la reacción de bencilación Friedel-Crafts de benceno y otros compuestos aromáticos con cloruro de bencilo empleando los sólidos mesoporosos Ni/SBA-15 sintetizados.



5- Comparar los resultados obtenidos en función de actividad y selectividad de la reacción hacia los posibles productos de reacción.

6- Realizar la misma reacción empleando como precursor catalítico el sólido AlCl_3 y comparar los resultados con los obtenidos empleando los sistemas Ni/SBA-15.

7- Identificar los productos de cada una de las reacciones mediante la técnica de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y/o espectrometría de masas con la finalidad de observar si existen algunos cambios en el mecanismo de reacción entre la reacción heterogénea y la homogénea.



IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

IV.1. Reactivos y solventes utilizados.

TCP Pluronic P123 de Aldrich, $(EO_{20}PO_{70}EO_{20})$ de peso molecular aproximado 5800 g/mol, densidad = 1,018 g/mL, Viscosidad = 175 cps, (agente templante para generar el soporte SBA-15).

Tetraetil-ortosilicato (TEOS) de Aldrich, $Si(OC_2H_5)_4$, PM = 208,33 g/mol, densidad = 0,933 g/mL, Pureza de 98%, pH = 3, (fuente de silicio en las síntesis de los sólidos SBA-15).

Ácido clorhídrico concentrado de G. J. Chemical, grado reactivo 37,4% p/p, densidad 1,19 Kg/L.

Nitrato de níquel hexahidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de Aldrich, de 96% de pureza, PM = 228,71 g/mol (fuente de níquel en las síntesis de los sólidos Ni-SBA-15).

Agua Destilada (H_2O).

Benceno (C_6H_6).

Tolueno (C_7H_8).

Nitrobenceno ($C_6H_5NO_2$).

Anisol (C_7H_8O).

Naftaleno ($C_{10}H_8$).

8-Hidroxiquinolina (C_9H_7NO).

Disulfuro de Carbono (CS_2).

Tricloruro de Aluminio ($AlCl_3$).

Hidróxido de sodio (NaOH) 0,1%.

Fenoltaleína ($C_{20}H_{14}O_4$).

Sulfato de magnesio anhidro ($MgSO_4$).

Diclorometano (CH_2Cl_2).

Hexano (C_6H_{14}).



Acetato de etilo ($C_4H_8O_2$).

Metanol (CH_3OH).

Sílica Gel, 60 A 0,06-0,2 mm, para cromatografía en columna (70-230 mesh ASTM).

IV.2. Preparación de la sílice mesoporosa SBA-15.

La sílice mesoporosa SBA-15 se preparó mediante el procedimiento descrito en la referencia [20] por Zhao y colaboradores, el cual consistió en lo siguiente:

1- Se preparó una mezcla homogénea de 6 g del agente templante TCP Pluronic, 30 mL de ácido clorhídrico concentrado (~12M) y 175 mL de agua destilada manteniéndola con agitación continua a 40 °C por 2 horas.

2- Luego se añadió gota a gota 14 mL de la fuente de silicio tetraetil-ortosilicato (TEOS) a la mezcla anterior. El gel resultante se mantuvo a 40 °C bajo agitación constante por 48 horas.

3- Al pasar las 48 horas el sólido obtenido se filtró y lavó varias veces con agua destilada.

4- Seguidamente el sólido se secó toda la noche en la estufa a 70 °C. Posteriormente se calcinó con una rampa de 1 °C/min hasta llegar a 520 °C por 5 horas en un flujo de aire de 30 mL/min.



Se obtuvieron 3,51 g del sólido mesoporoso SBA-15 de esta manera, de los cuales se tomaron dos fracciones de 1,3 g cada uno para las siguientes impregnaciones de Ni, una en 15 % y la otra en 25% p/p del metal; el resto (aproximadamente 0,9 g de SBA-15) se guardó para los análisis del soporte sin incorporación de metal.

IV.3. Preparación de los sólidos 15%p/p Ni/SBA-15 y 25%p/p Ni/SBA-15.

IV.3.1. Por impregnación por humedad incipiente (Post-síntesis).

La incorporación de Ni en la sílice mesoporosa SBA-15 por impregnación se realizó por la técnica de humedad incipiente bajo el procedimiento descrito en las referencias [20,31]. Esta técnica consistió en lo siguiente:

1- Se determinó la cantidad de etanol (volumen de impregnación) necesaria para que se forme una monocapa sobre los 1,3 g de SBA-15 para ambos casos, esta fue de 5 mL de EtOH.

2- Se preparó una solución de la sal de nitrato de níquel hexahidratado (fuente de níquel) en el volumen de impregnación (5 mL de etanol) ya encontrado, calculándose el peso de dicha sal con el fin de obtener 15 y 25% p/p de níquel en el catalizador final. Dichos pesos de sal de níquel fueron de 1 g para 15% y 1,7 g para 25%.

3- Se añadieron lentamente las soluciones etanólicas de nitrato de níquel hexahidratado sobre las cantidades de 1,3 g del sólido SBA-15 para cada porcentaje de Ni, se esperó a que se adsorbieran y se dejó evaporar el solvente en ambos casos. Posteriormente ambos catalizadores se secaron en la estufa a 70 °C toda la noche.



4- Para descomponer los nitratos las muestras se calcinaron en la mufla con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta 520 °C por 5 horas con un flujo de aire de 30 mL/min.

IV.3.2. Por síntesis directa.

La incorporación de níquel por síntesis directa a la sílice SBA-15 se realizó sólo con el porcentaje en peso de Ni en que se observaron mejores resultados en las pruebas catalíticas con los sólidos preparados por impregnación por humedad incipiente en las alquilaciones Friedel-Crafts, siendo este el de 25% p/p Ni-SBA-15 como se verá en secciones posteriores.

La síntesis directa se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento de la preparación de la sílice mesoporosa SBA-15 del punto **IV.2**, sólo que ahora la sal hexahidratada de níquel se agregó en la síntesis junto con la fuente de silicio, de una manera similar al procedimiento descrito en la referencia [28] para la incorporación de Galio. En tal sentido:

1- Se preparó una mezcla homogénea de 6 g de copolímero de tres bloques TCP, 30 mL de ácido clorhídrico concentrado (~12M) y 175 mL de agua destilada, manteniéndola con agitación continua a 40 °C por 2 horas.

2- Luego se añadió gota a gota 14 mL de la fuente de silicio tetraetil-ortosilicato (TEOS) a la mezcla anterior y posteriormente 4 g de la fuente de níquel (calculado previamente para generar el porcentaje deseado de 25% p/p Ni en la SBA-15). El gel resultante se mantuvo a 40 °C bajo agitación constante por 48 horas.



3- Al pasar las 48 horas, el sólido obtenido se filtró y secó toda la noche en la estufa a 70 °C. Finalmente se calcinó con una rampa de 1 °C/min hasta 520 °C por 5 horas en un flujo de aire de 30 mL/min.

Posterior a esto se realizaron las caracterizaciones correspondientes de los sólidos sintetizados según lo visto en la sección II.7. Los análisis químicos elementales se realizaron en el Centro de Química Analítica (CQA-UCV), en un espectrofotómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo 2100, del mismo modo los análisis en IR fueron tomados con un espectrómetro Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR) marca Thermo-Nicolet, modelo 380, perteneciente a la escuela de Química. Para los estudios de las propiedades texturales e isothermas de adsorción-desorción se utilizó un equipo marca Micromeritics modelo Tristar 3000, ubicado en el Laboratorio de Procesos Químicos, Escuela de Química, empleando nitrógeno como adsorbato. Los difractogramas de Rayos X se obtuvieron en un difractómetro Bruker modelo V8 Discover, mediante la técnica de polvo, en el Instituto de Ciencias de la Tierra ICT, empleando radiación Cu-K α y un filtro de níquel. Los perfiles de TPR se obtuvieron en un equipo TermoQuest de CE Instruments modelo TPDRO 1100, perteneciente al Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, en donde una pequeña muestra de catalizador se colocó en un reactor de cuarzo a través del cual se hizo pasar una mezcla de 10% v/v H₂/Argón a razón de 20 mL/min con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. Finalmente para el análisis de TGA se utilizó un equipo marca TGA-DTA V1.1B TA Instruments modelo 2100, perteneciente al Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica.

IV.4. Reacción de Bencilación en fase heterogénea.

Para todos los sustratos aromáticos las condiciones de reacción se pueden apreciar en la tabla N°8.

Reactivo	Cantidad	T (°C)	Solvente
Benceno	35 mL	80	-
Tolueno	42 mL	80	-
Nitrobenceno	41 mL	110-120	-
Anisol	43 mL	80	-
Naftaleno	2 g	46	CS ₂
8-Hidroxiquinolina	2 g	46	CS ₂

Tabla 8: Condiciones de reacción para la bencilación con sólidos Ni-SBA-15.

El tiempo de reacción fue para todos los casos de 5 horas, con una cantidad de catalizador igual a 200 mg [26, 29,30], y 3 mL de agente alquilante cloruro de bencilo, manteniendo así una relación compuesto aromático / cloruro de bencilo de 15:1. Esta relación ha sido empleada en trabajos anteriores [26, 29,30] obteniéndose buenas conversiones de los reactivos y mejor selectividad hacia el producto de la reacción. Para nitrobenceno se aumentó la temperatura de reacción debido a que es un compuesto aromático desactivado para la alquilación Friedel-Crafts. Los compuestos aromáticos líquidos (benceno, tolueno, anisol, nitrobenceno) se tuvieron en exceso para que a su vez jugaran el papel de solvente en la reacción [8], mientras que en los casos de compuestos aromáticos sólidos como naftaleno y 8-hidroxiquinolina se empleó un equivalente en 25 mL de solvente CS₂.

IV.4.1. Procedimiento experimental:

Se ajustó un balón de 3 bocas de 100 mL a un condensador con reflujo, un termómetro y a un embudo de adición. El condensador estuvo conectado en el extremo a una trampa con una solución 0,1 M de NaOH e indicador fenolftaleína debido a el HCl



(g) que evoluciona en el transcurso de la reacción (lo cual sirvió para observar el progreso de la misma). En el balón se colocó el compuesto aromático a bencilar junto con la carga del catalizador, que se activó toda la noche previa a las reacciones a 100 °C en la estufa, mientras que el embudo de adición contenía el cloruro de bencilo. Para regular la temperatura se usó un sistema con baño de arena. El mismo se puede observar en la figura N° 23.

Al llegar a la temperatura de reacción se procedió a gotear, lentamente, el agente alquilante mientras se tenía el sistema bajo agitación continua, luego se mantuvo la reacción por 5 horas. Una vez finalizada la reacción se filtró la solución para separar los productos del catalizador. Todos los compuestos sintetizados fueron purificados por cromatografía en columna chequeando previamente las condiciones de separación por cromatografía de capa fina (TLC). Los solventes utilizados se destilaron y secaron. Finalmente, se realizaron las caracterizaciones e identificaciones de los compuestos obtenidos a través de análisis espectroscópicos de RMN ^{13}C los cuales fueron realizados en el laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C y ^1H de la escuela de Química, en un equipo marca JEOL modelo Eclipse 270, con una frecuencia de 270MHz. Con el mismo fin también fue utilizado un espectrómetro de masas marca Finnigan, modelo LXQ del centro de química del IVIC, en donde se empleó la técnica de ionización química a presión atmosférica (APCI).

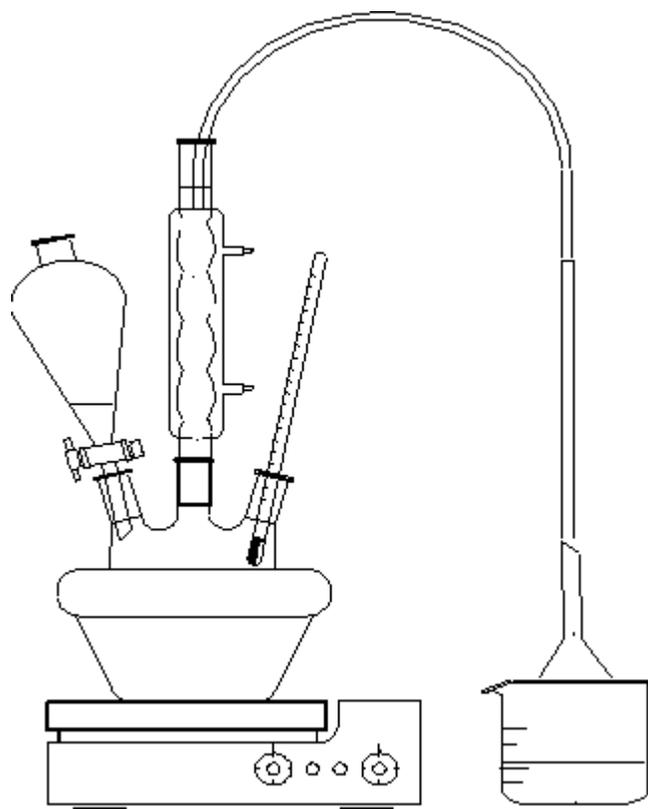


Figura 23: Montaje experimental para la bencilación en fase heterogénea.

IV.5. Reacción de bencilación en fase homogénea.

Los procedimientos que se llevaron a cabo se tomaron de la literatura [39]. En la tabla N°9 se pueden observar las condiciones de reacción utilizadas en cada caso.



Compuesto aromático y cantidad	Cantidad de agente alquilante (mL)	Cantidad de $\text{AlCl}_3 \pm 0,1$ (g)	Temperatura empleada ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo de reacción (horas)
Benceno (25 mL)	4,6	2,0	< 10	< 1
Tolueno (25 mL)	4,6	2,0	< 10	< 1
Anisol* (5 mL)	3,0	3,5	< 10	1
Nitrobenceno (10 mL)	3,0	2,0	< 10	3
Naftaleno* (2g)	3,0	2,0	< 10	1
8-Hidroxiquinolina* (2g)	3,0	2,0	< 10	1

*Solvente CS_2 , 25 mL.

Tabla 9: Condiciones de reacción para bencilación en fase homogénea con AlCl_3 .

A continuación se describe el procedimiento general llevado a cabo:

1- Se colocó el agente alquilante junto con el compuesto aromático (y el solvente según el caso) en un balón fondo redondo y se enfrió la mezcla en un baño de hielo. Se añadió una cierta cantidad de AlCl_3 , se agitó bien la mezcla. En este paso se observó reacción vigorosa con desprendimiento de HCl (g).



2- Al disminuir el desprendimiento de HCl (g), se adicionó otra cantidad de AlCl_3 y se continuó agitando por espacio de 10 minutos dentro del baño de hielo esperando la aparición de una sustancia coloreada (producto de adición de AlCl_3).

3- Se removió el balón del baño de hielo y se dejó reposar a temperatura ambiente por media hora, luego se dejó enfriar de nuevo y se agregó en el medio de reacción hielo picado, seguido de agua fría, esto con el fin de descomponer el complejo de adición.

4- Se agitó bien la mezcla y se transfirió a un embudo de separación para drenar la capa acuosa. Se lavó la capa orgánica con HCl diluido (menos en el caso de la 8-hidroxiquinolina) y luego con agua fría, posteriormente se secó con la ayuda de sulfato de magnesio anhidro hasta clarificar la solución. Finalmente se filtró la solución.

5- En el caso del anisol, el procedimiento fue prácticamente el mismo, con la diferencia en que éste se añadió simultáneamente con el catalizador y el disulfuro de carbono como solvente en el balón, seguido de la adición lenta del agente alquilante y un posterior reflujo suave por 45 min. Pasado este tiempo se dejó enfriar y se agregó la mezcla sobre agua fría.

6- Posterior a la separación de la fase líquida y el catalizador AlCl_3 , el producto o productos de reacción se separaron entre sí y de los reactivos en exceso al igual que en la reacción heterogénea, empleando la técnica de cromatografía en columna y posteriormente caracterizados.

En la figura N° 24 se muestra un montaje sencillo el cual fue empleado para llevar a cabo la bencilación con el sólido AlCl_3 .

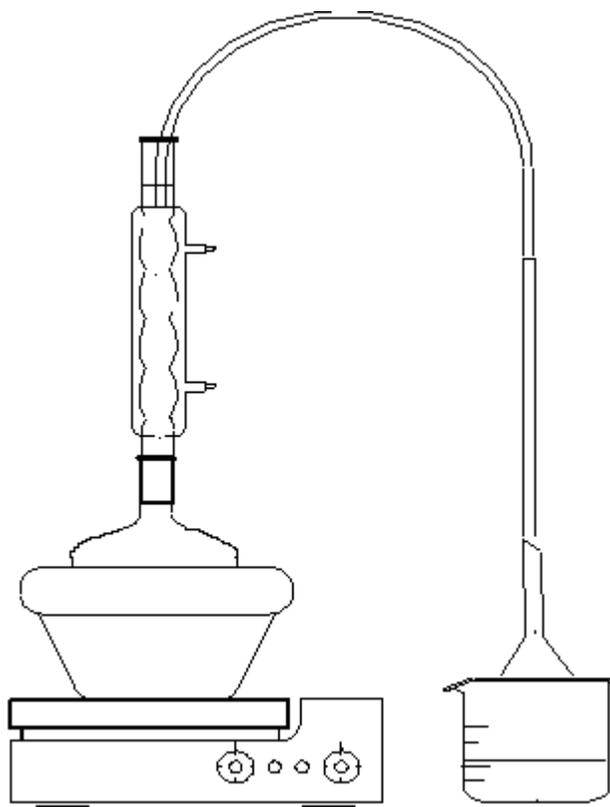


Figura 23: Montaje experimental para la fotocatalisis en fase homogénea.



V. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

V.1. Caracterización de los catalizadores:

A continuación se presentan los resultados de cada uno de los estudios de caracterización ya anteriormente mencionados en la sección II.7 para las tres especies catalíticas sintetizadas en este trabajo: los catalizadores Ni-SBA-15 con 15% y 25% preparados por impregnación de humedad incipiente y el catalizador Ni-SBA-15 con 25% por síntesis directa. Los datos se muestran juntos por sencillez, más no siguiendo un estricto orden cronológico, ya que como se dijo anteriormente, se tomó la decisión de qué porcentaje de Ni por síntesis directa se realizaría en base a cual especie catalítica de los sólidos preparados por impregnación por humedad incipiente (15 o 25% Ni-SBA-15) daba mejores resultados en las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts.

V.1.1. Resultados de análisis químico elemental.

En la tabla N°10 se presentan los resultados de análisis químico por espectroscopia de absorción atómica, esto para saber si la carga del metal fue cercana a la deseada en los catalizadores sintetizados.

Sólido	% Ni Teórico	% Ni Real	% de Incorporación
Ni/SBA-15 humedad incipiente	15% p/p Ni	13,0 +/- 0,8	86,6% de Ni
Ni/SBA-15 humedad incipiente	25% p/p Ni	21,3 +/- 0,5	85,2% de Ni
Ni/SBA-15 síntesis directa	25% p/p Ni	17,0 +/- 1	68% de Ni

Tabla 10: Resultados obtenidos de análisis químico por espectroscopia de absorción atómica.

Se pudo constatar que la carga real de Ni en el sólido mesoporoso SBA-15 es menor que el valor teórico esperado en todos los casos. Aún así se obtuvieron buenos porcentajes de incorporación del metal, excepto en el caso del catalizador por síntesis directa el cual fue de 68%. Sin embargo, se tienen incorporaciones dentro de los límites aceptables de trabajo para las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts. La baja incorporación de Ni en la SBA-15 en el último caso podría atribuirse a errores del operador durante la pesada del precursor de Ni, así como al procedimiento utilizado para la incorporación de éste en el sólido. Otra posibilidad es una posibles saturación de la red del sólido SBA-15, la cual soporta solo una cantidad determinada de Ni en su estructura.

Por conveniencia y para ser más exactos durante la discusión de los resultados, se nombraran los catalizadores no por su porcentaje de níquel teórico sino por su porcentaje de Ni nominal o real, es decir: 13% y 21,3% en Ni a los catalizadores por humedad incipiente y 17% Ni al sólido por síntesis directa.

V.1.2. Espectroscopia en infrarrojo (IR):

Seguidamente se presentan los espectros de infrarrojo para los sólidos sintetizados. Este análisis tiene como finalidad observar si se tienen los picos característicos de la sílice SBA-15 para confirmar a groso modo si su síntesis fue efectiva y ver además si hay cambios en los picos característicos con la incorporación de Ni. El primer espectro tomado como se ve en la figura N°25 corresponde al sólido SBA-15 sin incorporación de níquel.

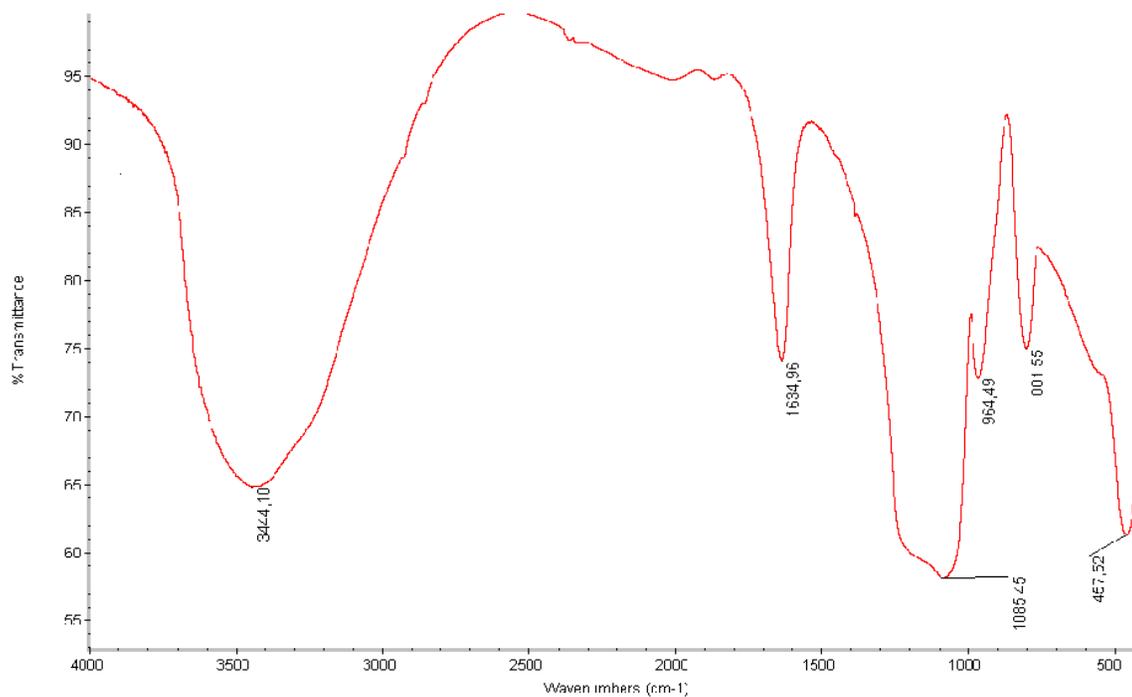


Figura 25: Espectro de infrarrojo para sólido SBA-15 sin incorporación de Ni.



Se puede observar en esta figura las 6 bandas características esperadas para el sólido SBA-15, las cuales se deben esencialmente a movimientos en enlaces donde participa el silicio, el cual es el principal componente de este soporte. Tenemos una primera banda ancha en $3444,10\text{ cm}^{-1}$ la cual se atribuye a estiramientos de grupos silanoles. Una segunda banda pequeña cercana a los $1634,96\text{ cm}^{-1}$ la cual se debe a vibraciones por algo de agua que siempre se adsorbe posterior a la calcinación. La tercera banda observada en $1085,45\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a los típicos estiramientos de los enlaces Si-O, así como una pequeña banda muy cercana a ella en $964,49\text{ cm}^{-1}$ la cual tiene que ver con estiramientos en los enlaces de grupos Si-O-Si. En estos mismos grupos de bandas se observa una banda en $801,55\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al movimiento de doblamiento de los enlaces Si-O-Si y finalmente la última banda observada en $457,52\text{ cm}^{-1}$ son movimientos de oscilación de este mismo grupo de enlaces Si-O-Si. Todas estas bandas características confirman que se formó efectivamente la estructura del soporte SBA-15.

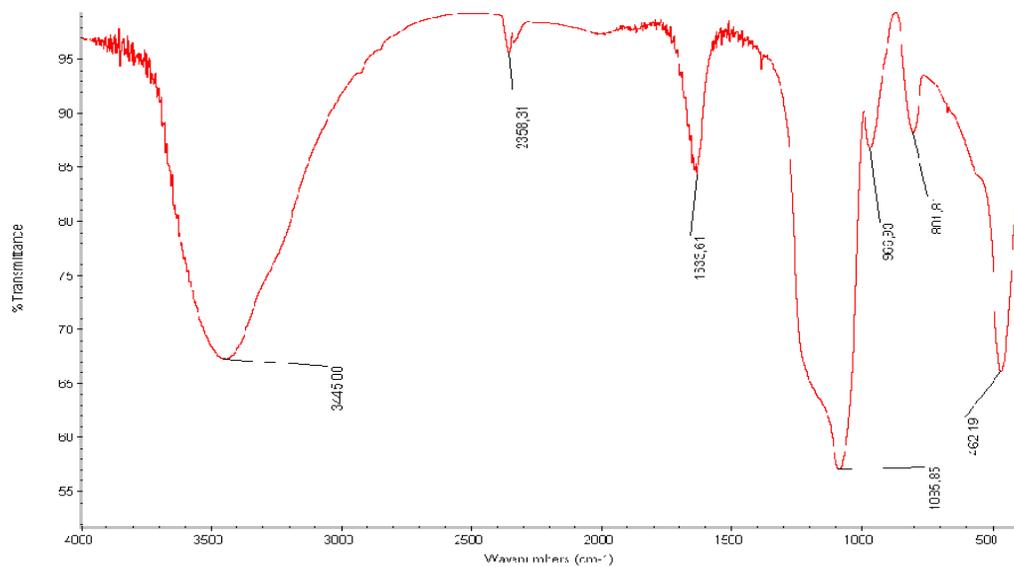
Resulta útil el resumen las asignaciones realizadas en el espectro de IR del SBA-15 tal como se muestra a continuación en la tabla N° 11, ya que en teoría se deberían ver estas mismas bandas con algunas diferencias para los espectros de los sólidos con Ni incorporado. Si estas bandas una vez incorporado el Ni se ven afectadas, podría ser indicativo de una destrucción de la estructura del SBA-15 con la entrada de éste o que no se formó bien la estructura mesoporosa hexagonal para el caso de el sólido por síntesis directa.



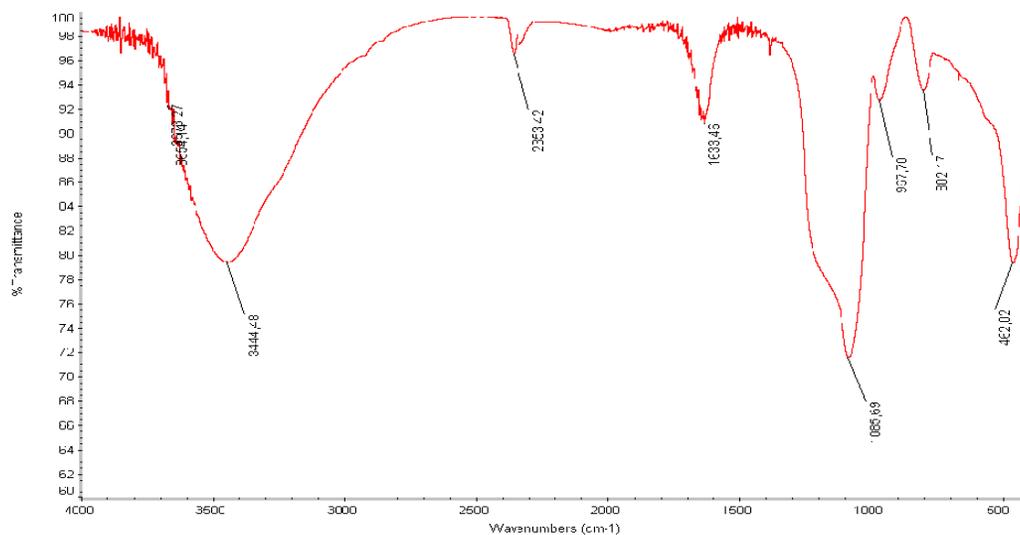
Banda (cm^{-1})	Asignación
1085.45	Estiramiento Si-O
964.49	Estiramiento Si-O-Si
1634.96	Vibración por H_2O adsorbida
3444.10	Estiramiento Silanoles
801.55	Doblamiento Si-O-Si
457.52	Oscilación Si-O-Si

Tabla 11: Resumen las asignaciones de las bandas en el espectro de IR del SBA-15.

Seguidamente en la figura N° 26 se tienen los espectros IR para ambos catalizadores con Ni incorporado por humedad incipiente. Se puede observar que se tienen exactamente las mismas bandas que en el caso del SBA-15 sin incorporación de Ni pero con leves corrimientos de las mismas. Esto es debido en gran parte a cambios en los órdenes de enlace lo cual genera pequeños cambios en los modos vibracionales. Ahora se tienen nuevas especies Ni-O-Si, el cual principalmente se puede apreciar en el corrimiento de la banda a $964,49 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro del SBA-15, y del mismo modo en las últimas dos bandas, las cuales eran correspondiente a movimientos del enlaces Si-O-Si. Esto hace ver que la incorporación del Ni en la estructura del SBA-15 fue efectiva, además de hacerlo sin daños en la misma, ya que no se ve desaparición de ninguna banda original del SBA-15. También se puede apreciar un decrecimiento de las señales a medida que la carga del metal en el catalizador disminuye. Las pequeñas bandas a $2358,31 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a adsorción que siempre hay de CO_2 sobre el catalizador como en el caso de las bandas del agua.



A



B

Figura 26: A) Espectro de infrarrojo para solido 13% Ni-SBA-15 por humedad Incipiente. B) Espectro de infrarrojo para solido 21,3% Ni-SBA-15 por humedad incipiente.

Finalmente la figura N° 27 muestra el espectro de IR para el catalizador 17% Ni-SBA-15 por síntesis directa. Se puede apreciar como en los casos anteriores las bandas características ya asignadas, constatando que la síntesis directa del sólido mesoporoso SBA-15 con Ni fue efectiva y como ésta no destruye su arreglo hexagonal.

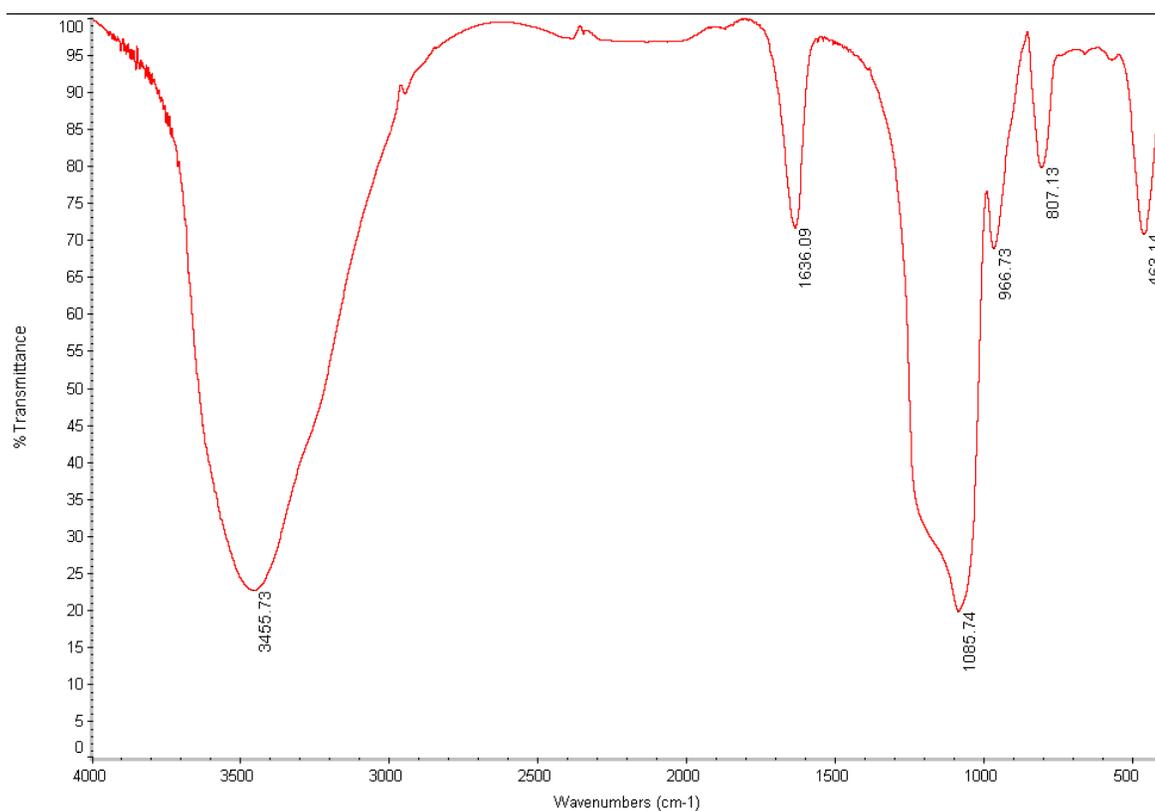


Figura 27: Espectro de infrarrojo para sólido 17% Ni-SBA-15 por síntesis directa.

V.1.3. Propiedades texturales, Área BET e Isotermas de Adsorción-Desorción.

A continuación se tienen en la tabla N° 12 los resultados de las propiedades texturales de los sólidos sintetizados. Se obtuvieron valores típicos de estos sistemas mesoporosos SBA-15, como alta área superficial, diámetro de poro, volumen de poro, y volumen de microporo, todas ellas idóneas para la catálisis. Podemos observar también como el área superficial decae con la incorporación del metal desde 606 m²/g para el SBA-15 sin Ni hasta 340 m²/g para el sólido con 21,3% Ni. Esto se debe a un efecto de taponamiento por parte del precursor de Ni en la red de canales del SBA-15. Esta es la misma razón del porqué se observa la misma tendencia en el decaimiento del volumen de microporo con respecto a la carga del metal.

Sólido	Área BET (m ² /g)	Diámetro de poro(Å)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Volumen de microporo (cm ³ /g)
SBA-15	606	45.9	0.70	0.11
13% Ni/SBA-15	403	46.3	0.47	0.06
21,3% Ni/SBA-15	340	56.8	0.48	0.03
17% Ni-SBA-15	566	49.7	0.70	0.08

Tabla 12: Propiedades texturales para los catalizadores sintetizados por método BET.

Por su parte se ve un efecto contrario en los valores de diámetro de poro de los catalizadores ya que el mismo aumenta con respecto a la carga del metal, desde 45.9 Å en el caso del SBA-15 sin incorporación hasta 56.8 Å para la mayor carga del metal.



Este hecho se explica fácilmente recordando que en la estructura hexagonal tipo panal del SBA-15 los poros principales están interconectados por microporos, los cuales como vimos anteriormente con el parámetro de volumen de microporo, van decayendo a medida que hay más Ni en la estructura. Esta destrucción de los microporos causa un aumento del tamaño de los poros principales; esto se puede ver fácilmente recordando la figura N° 18 en donde se ve un efecto similar. Este aumento de diámetro de poro con respecto al Ni no se aprecia tan fácilmente debido a que al mismo tiempo la entrada de metal causa un taponamiento parcial de los mesoporos principales en la estructura. Esta competencia entre aumento por destrucción de microporos y disminución por taponamiento de los mismos es lo que causa que no se aprecie una tendencia clara en los parámetros de volumen de poro.

Cabe destacar que estas tendencias se observan sin tomar en cuenta el sólido de 17% Ni por síntesis directa ya que obviamente se tiene una estructura totalmente distinta debido a una metodología y preparación diferente. Sin embargo, y a groso modo podemos observar como en todos parámetros se ven mejores resultados en el sólido por síntesis directa que en aquellos de impregnación por humedad incipiente, concluyendo así que este método es mejor para sintetizar los catalizadores a pesar de la sencillez del método por humedad incipiente. Esta comparación claramente no puede ser exacta ya que el porcentaje de Ni por ambos métodos no son exactamente los mismos.

Por último se tienen las isotermas de adsorción-desorción para todos los sólidos así como las graficas del parámetro de distribución de diámetro de poro.

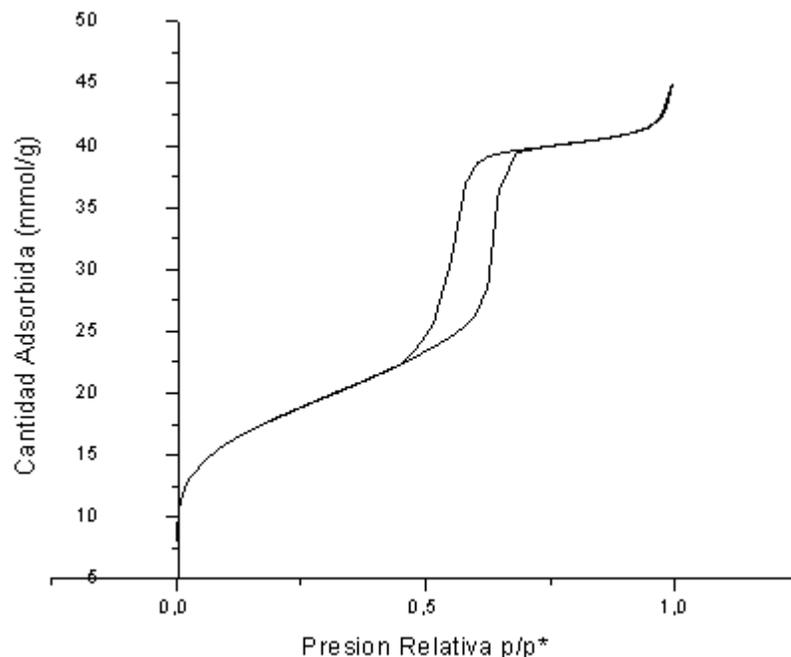


Figura 28: Isotherma Adsorción-Desorción obtenida para el soporte SBA-15 sin incorporación de Ni.

Según lo esperado y en perfecta concordancia, vemos en la figura N° 28 una isoterma de adsorción-desorción tipo IV característica de materiales con poros relativamente grandes como lo son los correspondientes al SBA-15 sintetizado. Por último en la figura N° 29 observamos para el mismo sólido la gráfica de distribución de diámetro de poro, de la cual podemos observar una distribución estrecha de los mismos alrededor de 6 nm, lo que significa que los mesoporos principales en la estructura presentan prácticamente el mismo tamaño. Esta homogeneidad en el tamaño de los poros es un parámetro óptimo en catálisis tomando en cuenta los importantes fenómenos de difusión que se llevan a cabo dentro del catalizador.

Estos dos últimos parámetros en conjunto con lo anteriormente visto sirven para concluir que se obtuvo satisfactoriamente la estructura del SBA-15 con buenas propiedades texturales aptas para los procesos catalíticos.

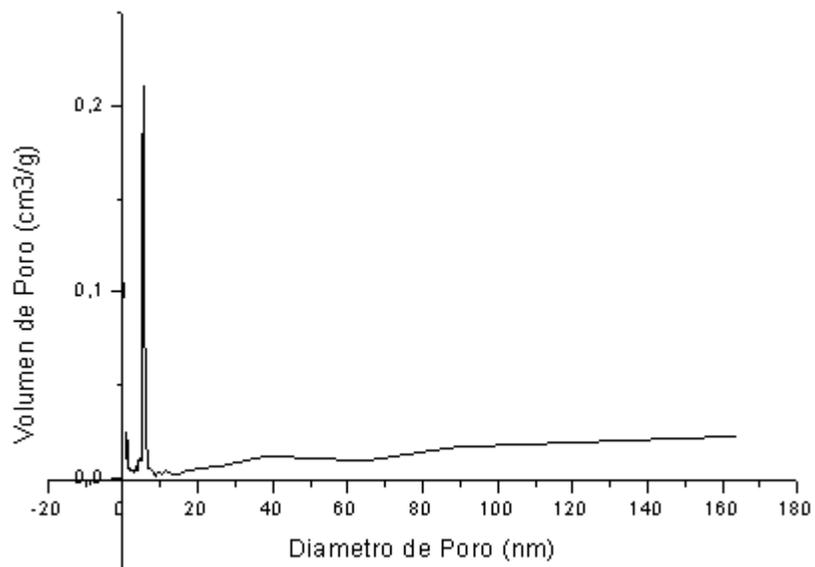


Figura 29: Distribución de diámetro de poro obtenida para el soporte SBA-15 sin incorporación de Ni.

Finalmente se muestran las isothermas de adsorción-desorción con nitrógeno para los sólidos SBA-15 con níquel en las figuras N° 30, 32 y 34, así como sus correspondientes graficas de distribución de diámetro de poro (figuras N° 31, 33 y 35).

En todos los casos se observan las isothermas tipo IV características de los materiales mesoporosos como encontrado para el SBA-15. Estos resultados junto a los resultados mostrados en la tabla N° 12 nos hacen concluir que una vez realizada la entrada del metal, los sólidos mantienen sus características mesoporosas. Esto es

importante ya que de lo contrario podría decirse que el taponamiento por parte del Ni podría ser tan significativo como para bloquear la red interna del SBA-15 que es donde se lleva a cabo la catálisis.

En el caso de las graficas de distribución de diámetro de poro se obtuvieron también distribuciones estrechas para todos los casos alrededor a 6 nm, similares al caso del SBA-15, lo cual como ya se menciona es un resultado positivo dentro de la catálisis heterogénea. En este caso este resultado asume que la entrada del níquel en todos los casos se lleva a cabo homogéneamente con respecto al tamaño de poro, sin destrucción parcial de la estructura, ni efectos de ensanchamiento que sean significativos, ya que de lo contrario deberíamos observar una distribución ancha de poros claramente obtenida de una estructura con muchos tamaños diferentes de poro debido a las razones ya mencionadas.

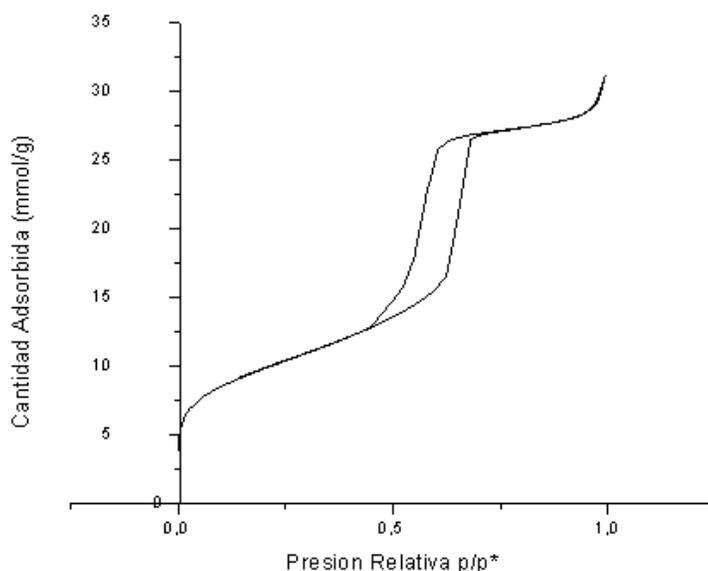


Figura 30: Isotherma Adsorción-Desorción obtenida para el catalizador 13% Ni- SBA-15 por humedad incipiente.

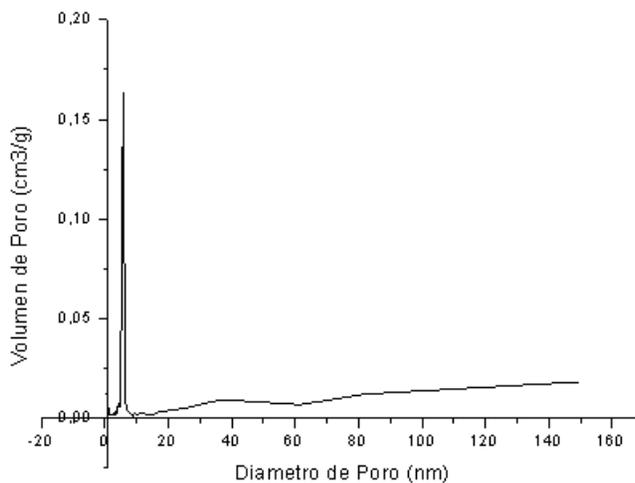


Figura 31: Distribución de diámetro de poro obtenida para el catalizador 13% Ni-SBA-15 por humedad incipiente.

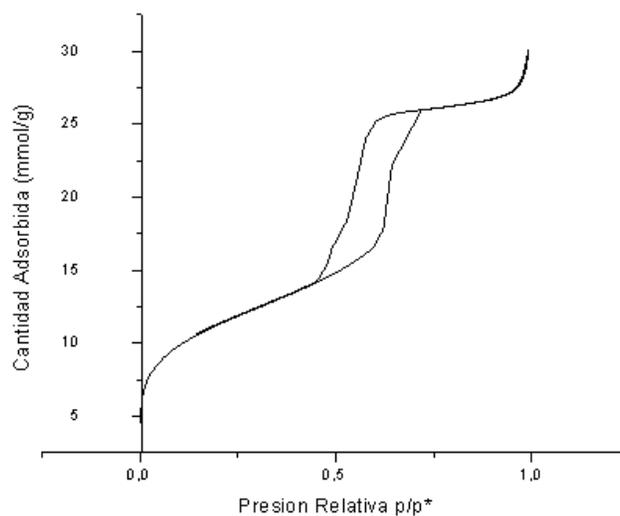


Figura 32: Isotherma Adsorción-Desorción obtenida para el catalizador 21,3% Ni- SBA-15 por humedad incipiente.

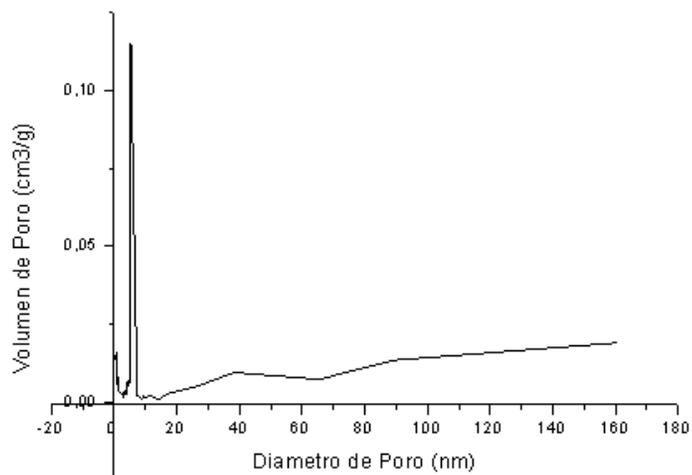


Figura 33: Distribución de diámetro de poro obtenida para el catalizador 21,3% Ni-SBA-15 por humedad incipiente.

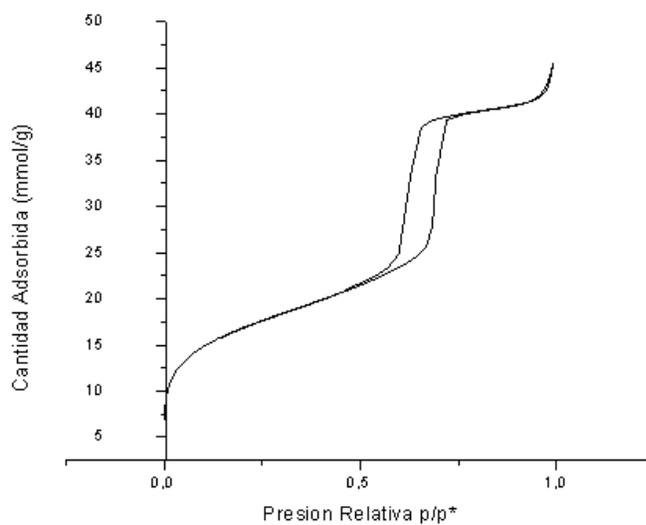


Figura 34: Isotherma Adsorción-Desorción obtenida para el catalizador 17% Ni- SBA-15 por síntesis directa.

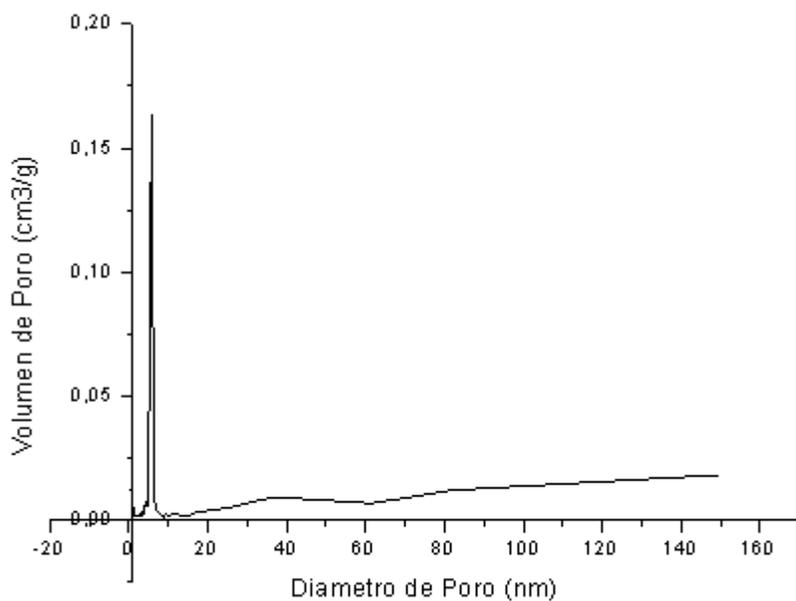


Figura 35: Distribución de diámetro de poro obtenida para el catalizador 17% Ni-SBA-15 por síntesis directa.

V.1.4. Difracción de rayos X (DRX).

Seguidamente se presentan los difractogramas para todos los sólidos sintetizados. En la figura N° 36 se puede observar el patrón de rayos X para el soporte mesoporoso SBA-15 sin Ni, con sus 3 picos característicos a ángulos bajos, característico de estructuras porosas con morfología hexagonal ordenada como visto en la figura N° 22. Sin embargo, debido a dificultades con el equipo, el cual no llega a ángulos tan bajos como $2\theta = 1$, solo se pudieron obtener valores por encima de un ángulo de $2\theta = 2$, con lo cual a pesar de que se logra observar ciertas tendencias características en el patrón de DRX, su apreciación no es totalmente adecuada.

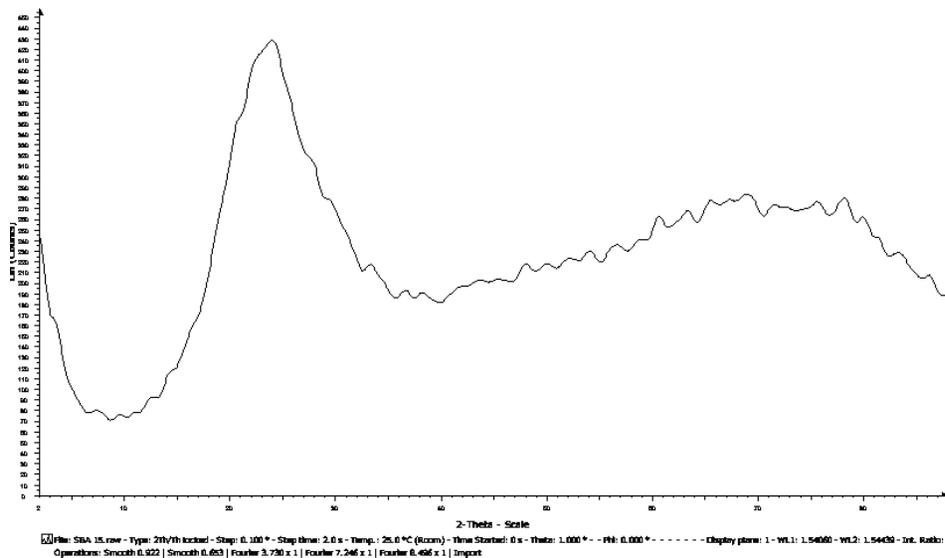
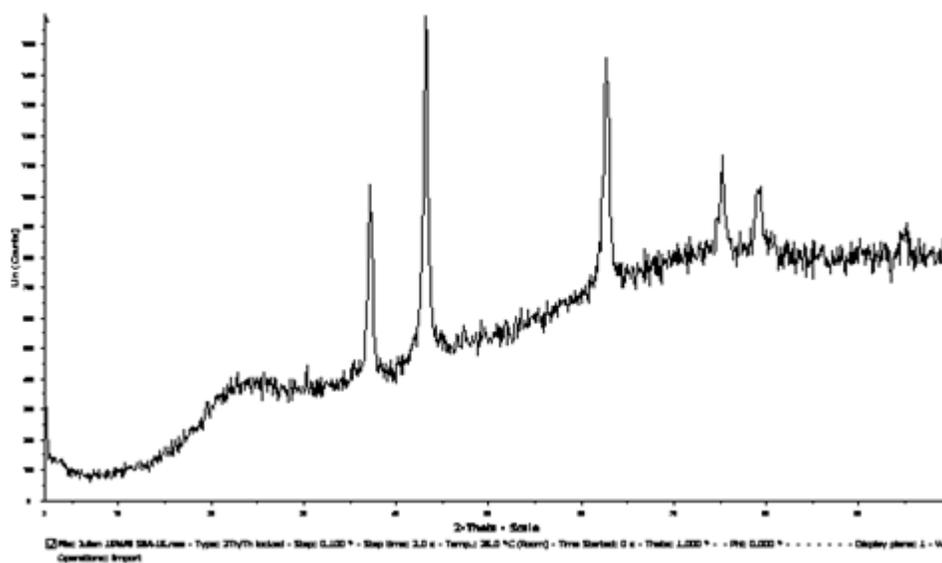
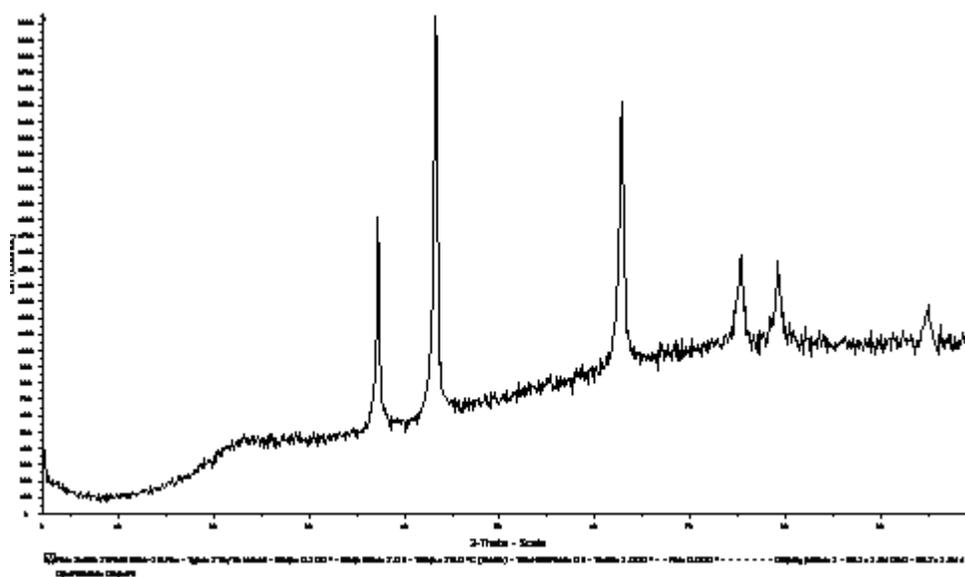


Figura 36: Patrón de difracción de Rayos X para el sólido SBA-15 sin incorporación de Ni.



A

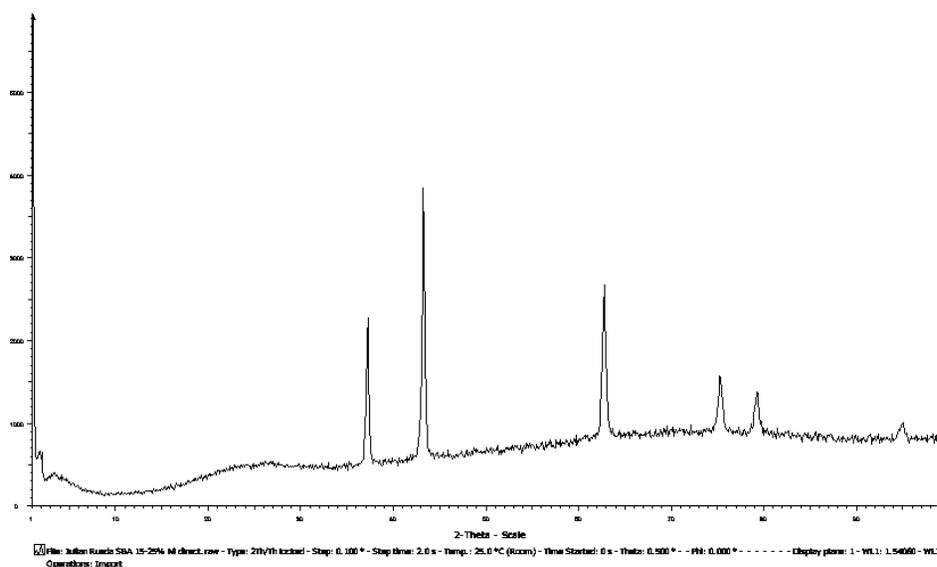


B

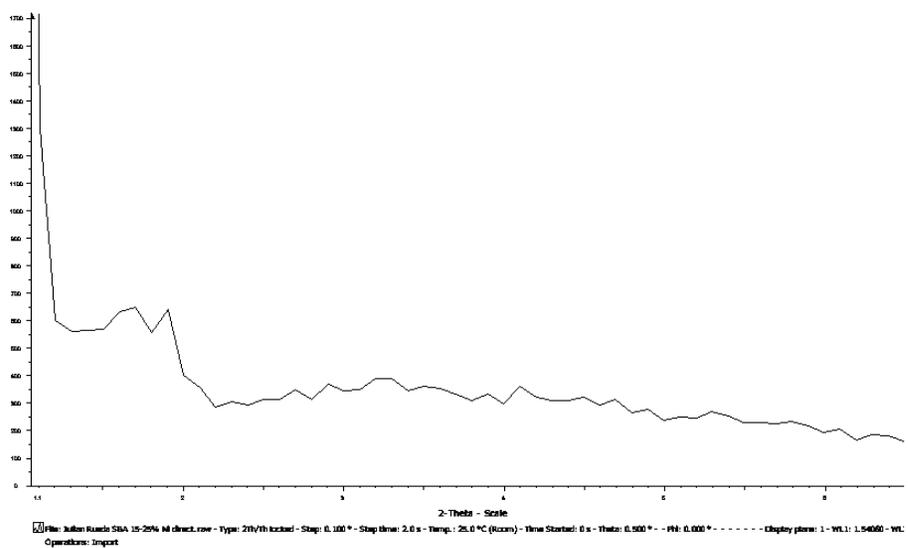
Figura 37: A) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 13% NiO- SBA-15 por humedad incipiente. B) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 21,3% NiO- SBA-15 por humedad incipiente.

En la figura N° 37 se observan los difractogramas para los sólidos 13 y 21,3% Ni por impregnación por humedad incipiente. En ellos levemente se puede apreciar cercano a $2\theta = 2$ el patrón característico que confirma la estructura del SBA-15, por los problemas antes mencionados. Por otro lado, en ambos casos se pueden observar picos intensos en $2\theta = 37, 43, 64, 75$ y 80 , los cuales corresponden todos con el patrón de difracción para la especie NiO, lo cual nos hace concluir que esta es la especie de Ni que actúa como centro activo para la catálisis.

Igualmente se observa el mismo patrón de rayos X en la figura N° 38-A, el cual corresponde al sólido preparado por síntesis directa en 17% Ni-SBA-15, confirmando que en todos los sólidos con Ni, la especie catalíticamente activa está presente como óxido de níquel NiO. Cabe destacar que este espectro se pudo realizar empezando desde $2\theta = 1$ y es por esto que se puede ver perfectamente el patrón característico de 3 picos a ángulos bajos para el SBA-15, en la parte B de esta figura podemos observar entonces una ampliación de esta zona.



A



B

Figura 38: A) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 17% NiO- SBA-15 por síntesis directa. B) Ampliación de la zona a ángulos bajos entre $2\theta = 1$ a $2\theta = 6$.

Finalmente se muestran los difractogramas de cada uno de los sólidos preparados por impregnación por humedad incipiente 13 y 21,3% después de ser reutilizados en la reacción de alquilación Friedel-Crafts. Para ello, los catalizadores se sometieron de nuevo al proceso de calcinación como realizado inicialmente. Como se puede observar, no se ven cambios sustanciales en el patrón de difracción de rayos X en los catalizadores reutilizados, se presenta el patrón característicos del NiO y se aprecia también aunque levemente por las razones ya mencionadas, el patrón de picos característicos cercanos a $2\theta = 2$ del SBA-15. Se puede concluir entonces que estos catalizadores al mantenerse prácticamente invariantes luego de los procesos a que fueron sometidos los hace más ventajosos que los catalizadores homogéneos.

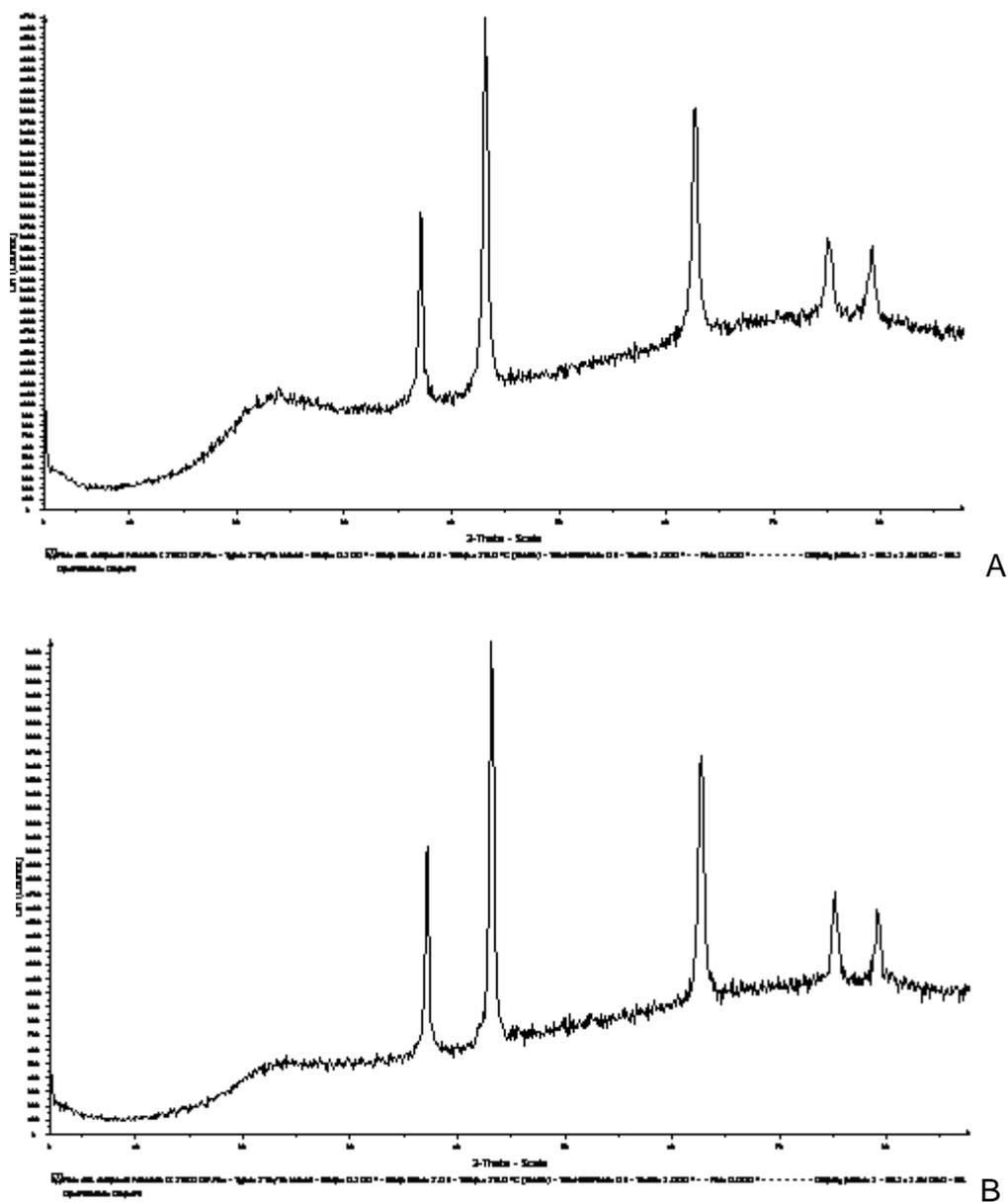


Figura 39: A) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 15% NiO- SBA-15 por humedad incipiente después de reutilización. B) Patrón de difracción de Rayos X para el catalizador 25% NiO- SBA-15 por humedad incipiente después de reutilización.

V.1.5. Análisis de Reducción a Temperatura Programada (RTP).

Para poder apoyar lo encontrado por DRX y concluir acerca de la especie catalíticamente activa que está presente en los sólidos, los catalizadores se sometieron a estudios de RTP. En la figura N° 40 se muestra el perfil de RTP para el catalizador 13% en níquel por humedad incipiente, en donde se puede observar un máximo a una temperatura de aproximadamente de 290°C, el cual corresponde al paso de especies de Ni^{+2} a Ni^0 . Esto confirma lo visto anteriormente por DRX en cuanto a cómo se encuentra el níquel que está presente como sitio activo, la cual se observó se encuentra como NiO. Luego a una temperatura de 433°C se observa un pequeño máximo el cual se atribuye a especies de Ni^{+2} que también pasan a Ni^0 pero que su reducción es más difícil ya que tienen una interacción más fuerte con el soporte o su tamaño de partícula es menor.

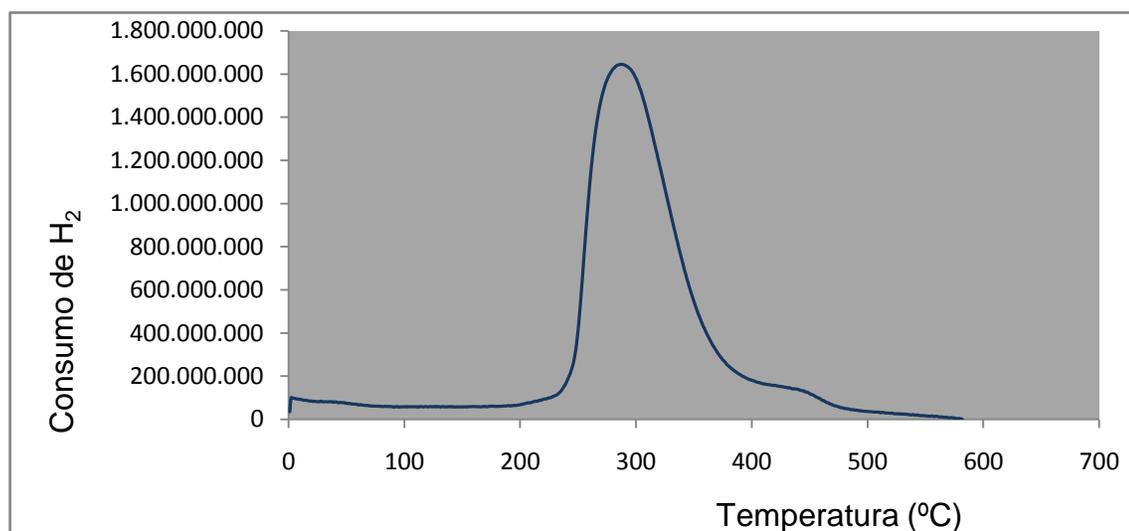


Figura 40: Perfil de RTP para el catalizador 13% NiO- SBA-15 por humedad incipiente.

Seguidamente se muestra en la figura N° 41 el perfil de RTP para catalizador 21,3% en níquel por humedad incipiente. Se observa un perfil parecido al caso anterior con un máximo cercano a 250°C el cual como ya se dijo anteriormente, es el paso de especies de Ni^{+2} a Ni^0 . Luego un pequeño máximo a 347°C es observado debido a especies que sufren el mismo paso de Ni^{+2} a Ni^0 pero que tienen mayor dificultad al reducirse ya sea por una mayor interacción con el soporte SBA-15 o por su tamaño de partícula. También se observan diferencias entre los máximos de temperaturas, los cuales presentan corrimientos a temperaturas más bajas para el caso del catalizador 21,3% NiO con respecto al de 13% NiO; esto sugiere que las especies de NiO en este último tienen mayor interacción con el soporte, esto podría explicarse tomando en cuenta que el sólido SBA-15 solo puede soportar cierta cantidad de NiO en su estructura y al tener un porcentaje bajo de NiO este puede interactuar más con el mismo que en el caso de un mayor porcentaje en que podría estarse llegando cada vez más a una saturación, teniendo en este caso especies de NiO que interactuarían menos con el soporte.

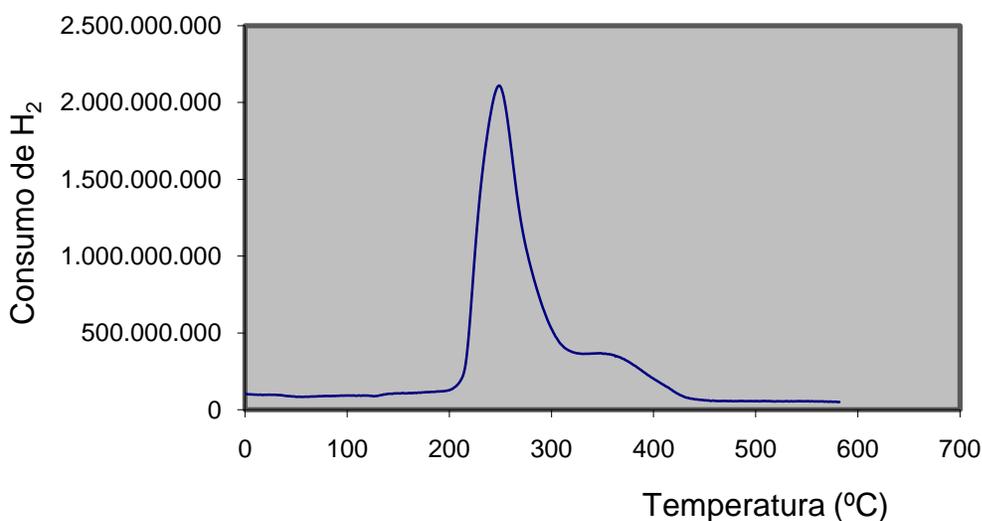


Figura 41: Perfil de RTP para el catalizador 21,3% NiO- SBA-15 por humedad incipiente.



Por último la figura N° 42 presenta el perfil para el catalizador por síntesis directa, el cual presenta un máximo principal a una temperatura de 277°C, el cual como ya hemos visto anteriormente es debido a especies de Ni^{+2} que pasan a Ni^0 . Previamente a esto se observa un pequeño máximo cercano a 235°C el cual es atribuido al mismo paso de Ni^{+2} a Ni^0 pero que dichas especies de NiO están interactuando menos con el soporte, haciendo de esta forma más fácil su reducción.

Resulta interesante observar que el máximo en el perfil de RTP del catalizador por síntesis directa no se ve muy alejado a sus similares por impregnación por humedad incipiente. En principio, por el método directo al agregarse la fuente de Ni en la síntesis del SBA-15, se esperaría observar mayores interacciones del metal con el soporte, lo cual no se refleja en las temperaturas de reducción, ya que son muy parecidas a los casos de las impregnaciones por humedad incipiente. Además de esto en el caso por síntesis directa se observan especies de NiO que están menos ligadas al soporte, reflejado en el pequeño máximo cercano a 235°C, mientras que en el caso de impregnación por humedad incipiente estos pequeños máximos extra se ven a temperaturas mayores al máximo principal, lo cual es atribuye a mayores interacciones con el soporte, haciendo pensar que aunque estos máximos no son los principales, algunas especies de NiO presentan mayor interacción con el soporte SBA-15 por impregnación por humedad incipiente que por síntesis directa, lo cual pareciese ser opuesto a los esperado.

A pesar de que los análisis de propiedades texturales demostraron que el método por síntesis directa arroja mejores resultados a nivel de área superficial, volumen y diámetro de poro y volumen de microporo que sus similares por impregnación por humedad incipiente, lo cual lo haría el mejor método para generar los catalizadores, lo observado en cuanto a cómo se encuentran las especies de NiO ligadas al soporte podría ser importante en el desempeño de los mismos en la reacción de alquilación Friedel-Crafts.

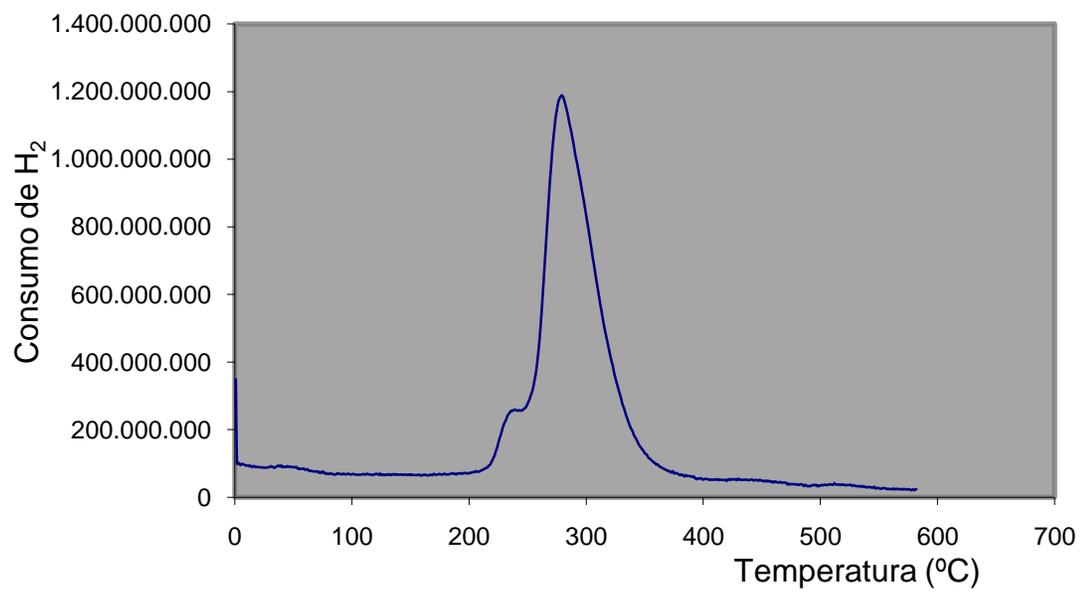


Figura 42: Perfil de RTP para el catalizador 17% NiO- SBA-15 por síntesis directa.

V.1.6. Análisis Termogravimétrico (ATG).

Finalmente para observar las pérdidas por efecto de la temperatura en el sólido SBA-15 antes de las incorporaciones de níquel en su estructura, se llevó a cabo el ATG correspondiente. El sólido se calentó a una rampa de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000 °C en un flujo continuo de aire de 60 mL/min, mientras se recolectaban los datos de pérdida de peso y diferencia de temperatura en una computadora, la figura N° 43 muestra el perfil correspondiente.

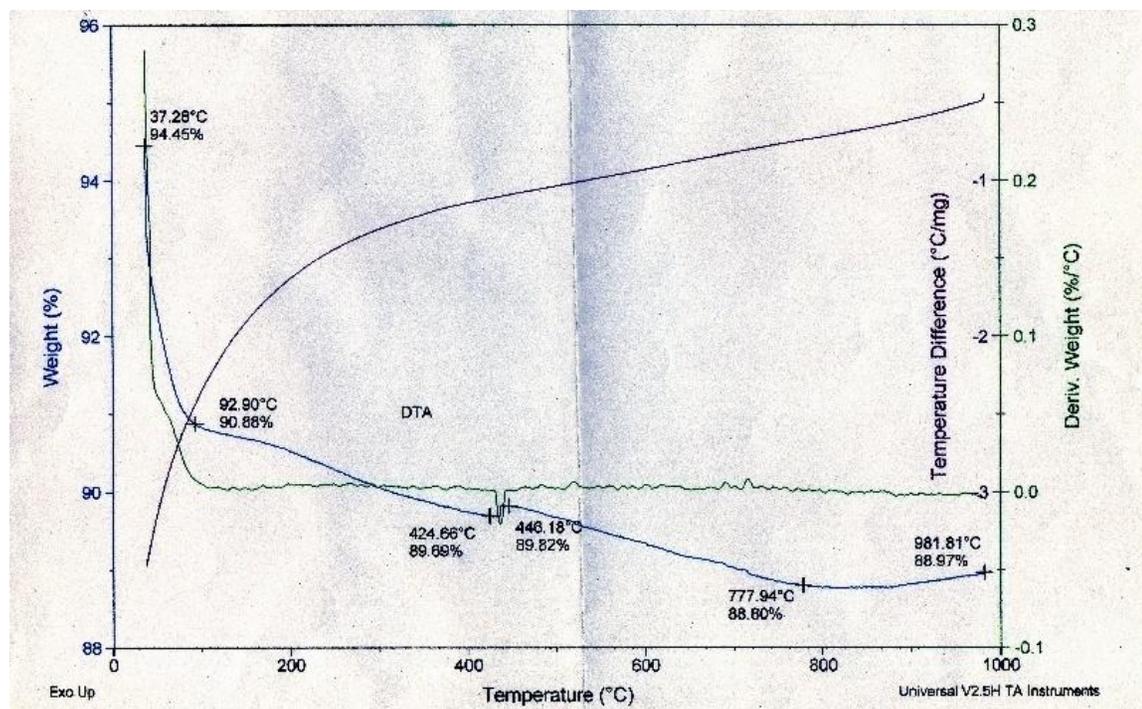


Figura 43: Perfil de ATG para el sólido SBA-15 sin incorporación de Ni.

Se observa en la grafica de ATG una pérdida total de 5,48% del peso del catalizador. Una pérdida rápida de 3,57% entre 94,45% y 90,88% desde temperatura ambiente



hasta aproximadamente 100°C, se atribuye a algo de H₂O adsorbida y que siempre está presente. El 1,91% en peso restante perdido por encima de 200°C en adelante se atribuye a restos de polímero TCP. Cabe destacar que este pequeño porcentaje de 1,91% entra dentro de lo aceptable y se concluye que la mayoría del agente templante TCP se retiró de la estructura del SBA-15 para posteriormente ser impregnado con Ni, cosa que ya habíamos visto acertadamente en estudios de análisis químico, entre otros, ya que la impregnación se dio sin problemas dentro de la estructura del SBA-15.

Los análisis y caracterizaciones realizadas llevan a concluir que todos los sólidos SBA-15 preparados fueron sintetizados y calcinados satisfactoriamente, presentando una concordante carga de Ni en su red mesoporosa; la cual se confirmó para estar hexagonalmente ordenada y con buenas propiedades texturales típicas como alta área superficial, tamaño y volumen de poro y microporo. Se confirmó además que la especie catalíticamente activa se encuentra como NiO dentro de la estructura. Con estos sólidos se llevarán a cabo las pruebas de alquilación Friedel-Crafts.

V.2. Pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los sólidos sintetizados.

Como se mencionó anteriormente, con los tres sistemas NiO-SBA-15 sintetizados se llevaron a cabo las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los seis sustratos a estudiar: benceno, tolueno, nitrobenzono, anisol, naftaleno y 8-hidroxiquinolina, los cuales presentan diferentes tamaños y propiedades electrónicas. Cada una de las reacciones, con cada uno de los sólidos sintetizados, se llevó a cabo por triplicado para asegurar su reproducibilidad. A continuación se presentan los resultados de cada uno de las 3 especies catalíticas en función al sustrato a alquilar como el promedio de las tres replicas para la reacción realizada.

V.2.1. Benceno.

La alquilación Friedel-Crafts del benceno con cloruro de bencilo genera difenilmetano en una primera etapa como se ve en la figura N° 44.

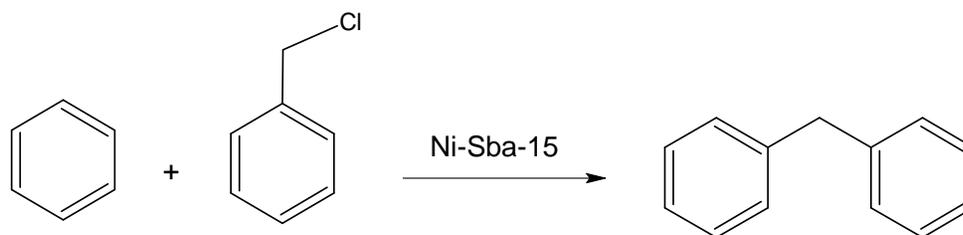


Figura 44: Monoalquilación Friedel-Crafts del benceno con cloruro de bencilo.

Como ya se sabe, este producto monosustituido está más activado para una nueva alquilación Friedel-Crafts y generará productos di y trisustituidos lo cual es una de sus desventajas. A continuación en la tabla N° 13 se muestran los resultados obtenidos para la reacción con este sustrato con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.

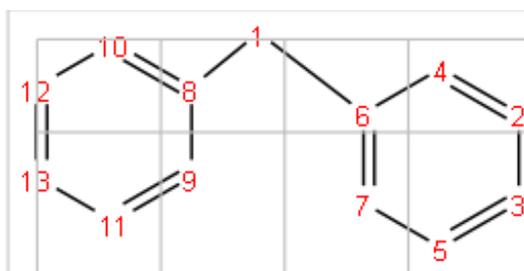
Sólido	Masa Obtenida Total ± 0,00001	Porcentaje de Conversión	Actividad (moles producto / moles Ni activos x Horas reacción) x 10⁻³
13% NiO-SBA-15 humedad incipiente	0,00294g	0,067%	7,9
21,3% NiO-SBA-15 humedad incipiente	0,01671g	0,38%	27,4
17% NiO-SBA-15 síntesis directa	0,01917g	0,44%	39,4

Tabla 13: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del benceno con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.

Donde la masa teórica de producto principal para todos los casos es de 4,37 g. También se reportan los resultados en base al único producto obtenido, el cual fue difenilmetano, esto se confirmó mediante espectroscopia de RMN de ¹³C y su respectivo DEPT. Dicho espectro se obtuvo con contaminaciones desconocidas, pero por comparación con datos en la literatura [40], se logró hacer la asignación de las bandas que confirmaron como único compuesto el correspondiente a la monosustitución. En la tabla N°14 se presenta las asignaciones realizadas.

Valores Reportados ^[40]	Valores Experimentales	DEPT	Asignación
42.026	41.842	CH ₂	C-1
128.532	128.862	CH	C-2
126.141	126.294	CH	C-3
129.006	129.014	CH	C-4
128.532	128.617	CH	C-5
141.190	141.613	Carbono Cuaternario.	C-6
129.006	129.367	CH	C-7
141.190	140.782	Carbono Cuaternario.	C-8
129.006	129.166	CH	C-9
129.006	129.142	CH	C-10
128.532	128.874	CH	C-11
128.532	128.836	CH	C-12
126.141	126.351	CH	C-13

Tabla 14: Asignaciones realizadas de las señales observadas en el espectro de RMN de ¹³C tomado en CDCl₃ para el producto de la alquilación de benceno.





En la tabla N°13 se puede observar que tanto la conversión como la actividad con los tres sólidos sintetizados es muy baja para la alquilación de este sustrato. En el caso de los sólidos obtenidos por impregnación por humedad incipiente, los mejores resultados se obtienen con el sólido con 21,3% NiO lo cual es lo esperado ya que a mayor carga de metal se tienen más sitios activos para la catálisis. Sin embargo, se puede observar que los mejores resultados se obtuvieron para el caso del sólido por síntesis directa (17% NiO). Esto podría deberse a que los parámetros de área superficial, diámetro y volumen de poro y volumen de microporos son más altos para el caso de este sólido como visto anteriormente, los cuales ayudarían a los procesos catalíticos involucrados, haciendo a su vez que se tengan mejores conversiones.

A pesar de que la conversión y actividad son muy bajas, un resultado positivo que podemos apreciar del uso de estos sistemas NiO-SBA-15, es que sólo se obtuvo el producto correspondiente a la monoalquilación, lo cual sugiere una alta selectividad, casi del 100%. Este hecho constituye un aporte significativo en la búsqueda de una solución al problema de la polialquilación en las reacciones Friedel-Crafts.

V.2.2. Tolueno.

A continuación, en la tabla N° 15 se muestran los resultados obtenidos para la reacción de este sustrato con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.

Sólido	Masa Obtenida Total $\pm 0,00001$	Porcentaje de Conversión	Actividad (moles producto / moles Ni activos x Horas reacción) x 10^{-3}
13% NiO-SBA-15 humedad incipiente	0,00491g	0,10%	12,2
21,3% NiO-SBA-15 humedad incipiente	0,02186g	0,46%	33,1
17% NiO-SBA-15 síntesis directa	0,02238g	0,47%	42,5

Tabla 15: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del tolueno con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.

La masa teórica de producto principal para todos los casos es de 4,73 g.

La monoalquilación Friedel-Crafts del tolueno genera una mezcla de isómeros *o,p*-metildifenilmetano como se ve en la figura N° 45.

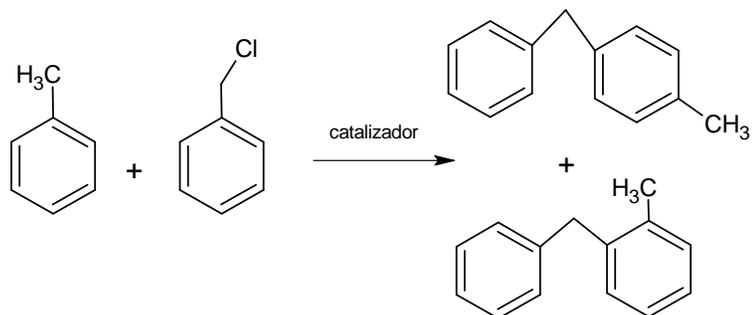


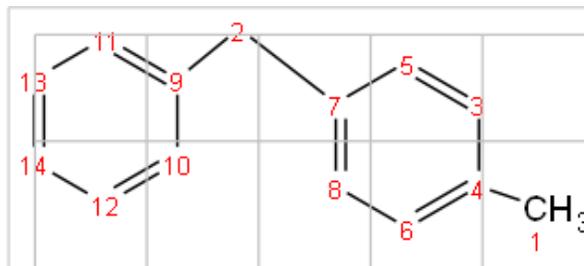
Figura 45: Monoalquilación Friedel-Crafts del tolueno con cloruro de bencilo.



Esto fue confirmado mediante espectroscopia de RMN de ^{13}C , en donde se apreciaron las señales de ambos productos orto y para monosustituidos. En las tablas N°16 y N°17 se presentan los datos y asignaciones realizadas de las señales observadas en el espectro de RMN de ^{13}C .

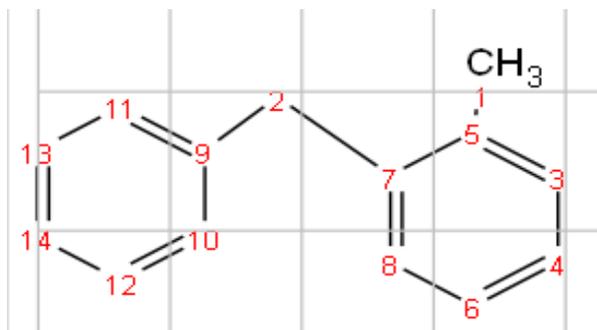
Valores Experimentales	Asignación
21.1408	C-1
41.6443	C-2
130.0678	C-3
136.7521	C-4
129.0365	C-5
130.0678	C-6
138.1959	C-7
129.0365	C-8
141.5342	C-9
129.2657	C-10
129.2657	C-11
128.9296	C-12
128.9296	C-13
126.5691	C-14

Tabla 16: Asignaciones realizadas de las señales observadas en el espectro de RMN de ^{13}C tomado en CDCl_3 para el producto de la alquilación en posición para el tolueno.



Valores Experimentales	Asignación
19.8039	C-1
39.5818	C-2
130.3963	C-3
126.0343	C-4
135.6444	C-5
128.5018	C-6
139.0362	C-7
130.3963	C-8
140.5106	C-9
129.2657	C-10
129.2657	C-11
128.9296	C-12
128.9296	C-13
126.0954	C-14

Tabla 17: Asignaciones realizadas de las señales observadas en el espectro de RMN de ^{13}C tomado en CDCl_3 para el producto de la alquilación en posición orto el tolueno.



Al igual que en el caso anterior, se obtienen actividades y conversiones bajas, pero para los catalizadores preparados por impregnación por humedad incipiente se puede ver que a mayor carga del metal, mayores conversiones. Del mismo modo, el catalizador con mejor desempeño fue el preparado por síntesis directa. En todos los casos se obtuvo sólo el producto monosustituido como una mezcla de sus isómeros *o,p*-metildifenilmetano, obteniéndose de nuevo una selectividad del 100% para productos monoalquilados.

V.2.3. Nitrobenceno.

A continuación en la tabla N° 18 se muestran los resultados obtenidos para la reacción con este sustrato con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.

Sólido	Masa Obtenida Total ± 0,00001	Porcentaje de Conversión	Actividad (moles producto / moles Ni activos x Horas reacción) x 10⁻³
13% NiO-SBA-15 humedad incipiente	0.00219g	0,039%	4,6
21,3% NiO-SBA-15 humedad incipiente	0,00968g	0,17%	12,5
17% NiO-SBA-15 síntesis directa	0,01907g	0,34%	30,9

Tabla 18: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del nitrobenzeno con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.

La masa teórica de producto principal para todos los casos es de 5,55 g.

Se sabe de antemano que la alquilación Friedel-Crafts del nitrobenzeno con AlCl_3 no se lleva a cabo ya que se trata de un sustrato desactivado. Sin embargo, para el caso de su alquilación usando los catalizadores Ni-SBA-15 se observó la formación de producto, esto fue confirmado por espectrometría de masas, en el que se observó un pico en $m/z = 213.08$ el cual coincide con el peso molecular del correspondiente producto monosustituido. Esto se puede apreciar en la figura N° 46.

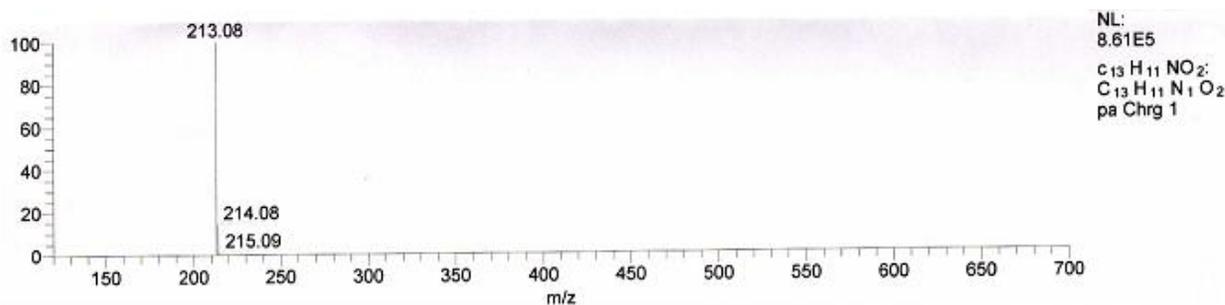


Figura 46: Espectro de masas APCI del producto de alquilación de nitrobenceno.

Se aprecian las mismas tendencias que en los casos anteriores a nivel de cuál especie catalítica es más activa, encenrándose nuevamente los mejores resultados con el sólido preparado por síntesis directa. Resulta interesante el hecho de haberse obtenido el producto de alquilación de este sustrato, ya que como se dijo anteriormente, esta reacción no se lleva a cabo utilizando catalizadores homogéneos tradicionales tales como AlCl₃, debido a que el nitrobenceno es un sustrato desactivado para esta reacción. A pesar de que en este trabajo no se realizaron estudios para poder explicar estos resultados, lo observado sugiere que el uso de estos catalizadores NiO-Sba-15 genera una solución a una importante limitación de las alquilaciones Friedel-Crafts con sustratos desactivados. A pesar de las conversiones y actividades son bajas, de nuevo se alcanzó una selectividad del 100% para el producto monoalquilado.

V.2.4. Anisol.

En la tabla N° 19 se muestran los resultados obtenidos para la reacción de este sustrato con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.



Sólido	Masa Obtenida Total ± 0,00001	Porcentaje de Conversión	Actividad (moles producto / moles Ni activos x Horas reacción) x 10⁻³
13% NiO-SBA-15 humedad incipiente	0,053g	1%	120,9
21,3% NiO-SBA-15 humedad incipiente	1,0905g	21%	1518,1
17% NiO-SBA-15 síntesis directa	0,78716g	15%	1373

Tabla 19: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del anisol con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.

La masa teórica de producto principal para todos los casos es de 5,16 g.

La monoalquilación Friedel-Crafts del anisol genera una mezcla de isómeros *o,p*-metoxidifenilmetano como se ve en la figura N° 47.

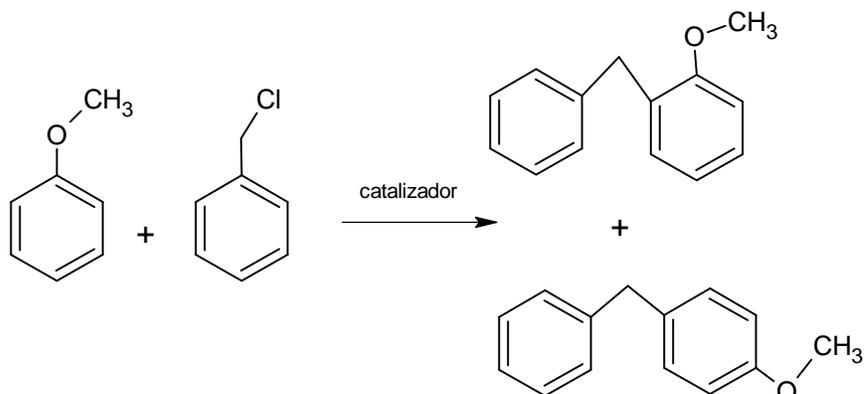


Figura 47: Monoalquilación Friedel-Crafts del anisol con cloruro de bencilo.

Esto fue confirmado por espectrometría de masas por ionización química APCI, en la cual se observó un pico en $m/z = 197.21$ el cual coincide con el peso molecular del producto ya mencionado, esto se puede apreciar en la figura N° 48.

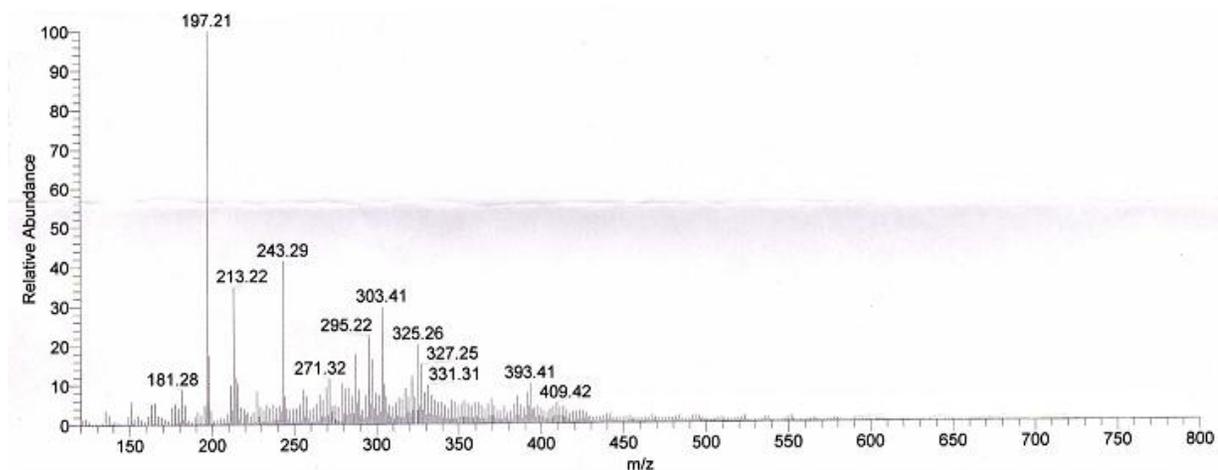


Figura 48: Espectro de masas APCI del producto de alquilación de anisol.

Como se puede apreciar en este espectro, el producto no se obtuvo puro. Se observan picos de altos pesos moleculares, lo que sugiere que se podría encontrar presente algo del polímero TCP en el producto a pesar de las purificaciones y separaciones de los catalizadores llevadas a cabo.

Para este caso, se logran apreciar mayores conversiones y actividades de hasta 21% en comparación con los casos anteriores. Se encontró que el sólido más activo para la catálisis es el correspondiente a 21,3% NiO-SBA-15 por humedad incipiente, a diferencia de los tres sustratos ya vistos, en los cuales se encontraba que la especie preparada por síntesis directa era la más activa. Estos primeros resultados parciales no nos han permitido tener una explicación para los resultados obtenidos. Sin embargo, se espera que en trabajos posteriores se pueda encontrar una explicación satisfactoria.

V.2.5. Naftaleno.

La monoalquilación Friedel-Crafts del naftaleno genera una mezcla de isómeros α,β -bencilnaftaleno como se ve en la figura N° 49.

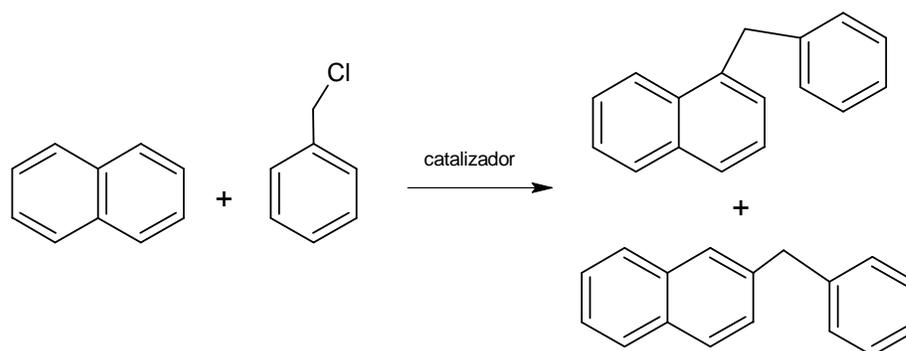


Figura 49: Monoalquilación Friedel-Crafts del naftaleno con cloruro de bencilo.

La obtención del producto fue confirmada por espectrometría de masas por ionización química a presión atmosférica APCI. En el espectro se observó un pico en $m/z = 219.12$ el cual coincide con el peso molecular del producto monoalquilado, esto se puede apreciar en la figura N° 50.

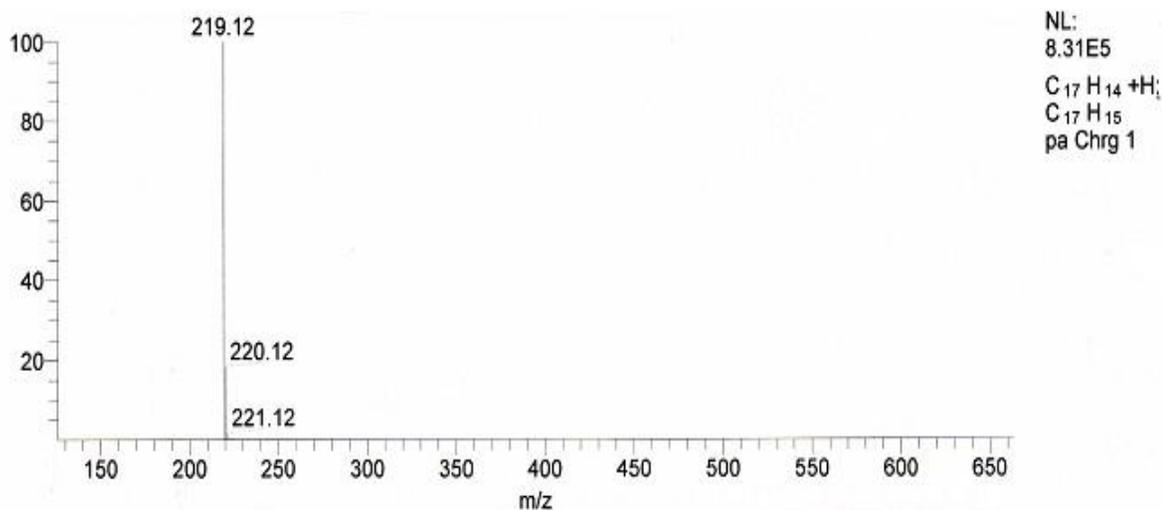


Figura 50: Espectro de masas APCI del producto de alquilación de naftaleno.

En la tabla N° 20 se muestran los resultados obtenidos para la reacción con este sustrato con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.



Sólido	Masa Obtenida Total ± 0,00001	Porcentaje de Conversión	Actividad (moles producto / moles Ni activos x Horas reacción) x 10⁻³
13% NiO-SBA-15 humedad incipiente	0,00757g	0,22%	15,7
21,3% NiO-SBA-15 humedad incipiente	0,01113g	0,32%	14,1
17% NiO-SBA-15 síntesis directa	0,05841g	1,72%	92,5

Tabla 20: Resultados obtenidos para la alquilación Friedel-Crafts del naftaleno con cada una de las especies catalíticas sintetizadas.

La masa teórica de producto principal para todos los casos es de 3,40 g.

De nuevo se obtienen bajas conversiones y actividades. La especie catalítica más activa es el sólido preparado por síntesis directa, y entre los impregnados por humedad incipiente el de mayor carga metálica. También observamos que a pesar del gran tamaño de esta molécula, la estructura mesoporosa del SBA-15 permite la alquilación sin ningún problema, con un 100% de selectividad para el producto monoalquilado.

V.2.6. 8-Hidroxiquinolina.

Al igual que en los casos anteriormente vistos de sustratos activados, la 8-hidroxiquinolina genera en catálisis homogénea, una mezcla de isómeros orto/para cuando sufre una alquilación Friedel-Crafts con cloruro de bencilo como agente alquilante según lo conocido tradicionalmente por la teoría de las SEA. Esto se puede apreciar en la figura N° 51.

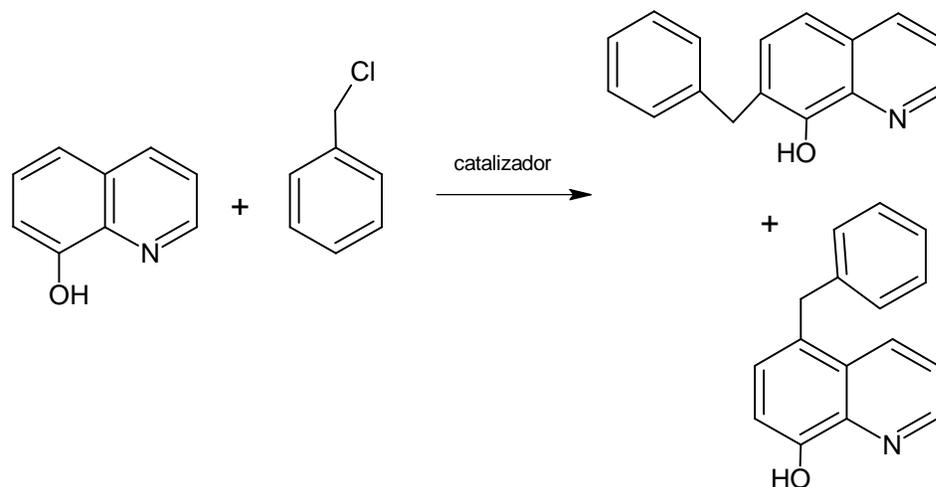


Figura 51: Monoalquilación Friedel-Crafts de la 8-hidroxiquinolina con cloruro de bencilo.

Sin embargo, para todos los sólidos estudiados se recuperó la 8-hidroxiquinolina sin reaccionar. Este resultado nos llamó la atención, ya que como sabemos este sustrato está activado en el anillo fenólico para una alquilación Friedel-Crafts. Este hecho junto con los resultados obtenidos para la alquilación del nitrobeneno parece indicar que posiblemente existan otras variables a considerar para las reacciones de alquilación en fase heterogénea.



Se presentan a continuación un resumen general de los resultados obtenidos para los diferentes catalizadores.

Sustrato aromático bencilado	Actividad (moles producto / moles Ni activos x Horas reacción) x 10⁻³
Nitrobenceno	4,6
Benceno	7,9
Naftaleno	15,7
Tolueno	12,2
8-Hidroxiquinolina	0
Anisol	120,9

Tabla 21: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los sustratos utilizando el catalizador 13% NiO-SBA-15 por humedad incipiente.

Podemos observar para este sólido con la menor carga de metal por impregnación por humedad incipiente un orden de reactividad que va de la siguiente manera:

8-Hidroxiquinolina < Nitrobenceno < Benceno < Tolueno < Naftaleno < Anisol.

Lo cual pareciera coincidir con lo esperado en las alquilaciones Friedel-Crafts, exceptuando el caso de la 8-Hidroxiquinolina, el cual es un sustrato activado y como ya se mencionó, se encuentra que la reacción no se lleva a cabo. Esta misma tendencia se observa en la tabla N°23 para el catalizador 17% NiO-SBA-15 por síntesis directa, y una tendencia similar de actividad / sustrato alquilado se encuentra en la tabla N° 22 para el catalizador 21,3% NiO-SBA-15 por humedad incipiente, exceptuando que ahora en el naftaleno se tiene una actividad menor que la del caso del benceno.



Sustrato aromático bencilado	Actividad (moles producto / moles Ni activos x Horas reacción) x 10⁻³
Nitrobenceno	12,5
Benceno	27,4
Naftaleno	14,1
Tolueno	33,1
8-Hidroxiquinolina	0
Anisol	1518,1

Tabla 22: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los sustratos utilizando el catalizador 21,3% NiO-SBA-15 por humedad incipiente.

Sustrato aromático bencilado	Actividad (moles producto / moles Ni activos x Horas reacción) x 10⁻³
Nitrobenceno	30,9
Benceno	39,4
Naftaleno	92,5
Tolueno	42,5
8-Hidroxiquinolina	0
Anisol	1373

Tabla 23: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los sustratos utilizando el catalizador 17% NiO-SBA-15 por síntesis directa.

Se concluye entonces el orden de reacción anteriormente visto, y que es similar a lo conocido según la teoría de SEA y alquilación Friedel-Crafts exceptuando el caso de la reacción para la 8-Hidroxiquinolina en la cual no hubo reacción; esto además del



importante resultado de haberse alquilado satisfactoriamente el nitrobenceno, desactivado para este tipo de reacciones.

Finalmente se verán las diferencias entre los sistemas homogéneos tradicionales como AlCl_3 con estos nuevos sistemas heterogéneos NiO-SBA-15, los cuales como hemos visto traen diferencias significativas para este tipo de reacciones de alquilación Friedel-Crafts.

V.3. Pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts utilizando el sólido AlCl_3 y comparación con los sólidos NiO-SBA-15.

En la tabla N°24 se muestran las actividades obtenidas para las alquilaciones Friedel-Crafts de sustratos estudiados bajo condiciones homogéneas con AlCl_3 .

Sustrato aromático bencilado	Actividad (moles producto / moles AlCl_3 activos x Horas reacción) x 10^{-3}
Nitrobenceno	0
Benceno	959,6
Naftaleno	93,3
Tolueno	1503,6
8-Hidroxiquinolina	43,7
Anisol	794

Tabla 24: Resultados de las pruebas catalíticas de alquilación Friedel-Crafts de los diferentes sustratos utilizando el catalizador AlCl_3 para los productos monoalquilados.



Podemos observar que no se obtuvo la tendencia esperada para las alquilaciones Friedel-Crafts y tampoco es parecida a la obtenida con los sólidos NiO-SBA-15. Esto en primera instancia se puede deber a complicaciones a la hora de realizar las separaciones, las cuales son muy dificultosas en este caso a diferencia de los sistemas heterogéneos, en donde la separación es eficiente y sencilla. Esto es una de las ventajas de los sistemas con catalizadores heterogéneos como el NiO-SBA-15.

Observando las tablas N° 21, 22 y 23 para la catálisis heterogénea con NiO-SBA-15 en comparación con la tabla N° 24 para la catálisis homogénea AlCl_3 podemos ver algunos resultados interesantes entre los dos sistemas. Con el AlCl_3 la alquilación del nitrobeneno no se lleva a cabo, mientras que para todos los sistemas NiO-SBA-15 aunque en poca cantidad, si se logró dicha alquilación. Resultado contrario para la 8-hidroxiquinolina, en donde sobre la fase homogénea AlCl_3 se logra su alquilación, mientras que con ningún sólido NiO-SBA-15 se logró esta misma reacción. Para los casos de benceno y tolueno se puede observar claramente como la fase homogénea presenta mayor actividad en comparación a cualquiera de las heterogéneas, lo cual también sucede en el caso de la alquilación del naftaleno pero encontrándose actividades muy similares entre el AlCl_3 y el sólido 17% Ni-SBA-15 por síntesis directa. Por último para el caso del sustrato anisol las actividades de la fase homogénea sólo superaron a las del sólido 13% NiO-SBA-15, encontrándose que para las mayores cargas del metal 17% y 21,3% se tuvieron mayores actividades en fase heterogénea en comparación con el AlCl_3 .

Sabiendo ahora que se tiene un orden similar al esperado por la teoría de SEA y las alquilaciones Friedel-Crafts para los resultados de reactividad en el caso de los sólidos heterogéneos NiO-SBA-15, se puede inferir porque se tienen conversiones y actividades tan bajas. Recordemos que lo que hace posible que se lleven a cabo las alquilaciones Friedel-Crafts es la capacidad del catalizador de polarizar en enlace



carbono-halógeno del agente alquilante, generando así un buen electrófilo, el cual será atacado por la nube π del compuesto aromático a alquilar, esta capacidad generalmente es traducida en función a la acidez Lewis del catalizador, ya que para polarizar dicho enlace, es necesaria una especie que acepte electrones y deje deficiente de ellos al electrófilo, el cual es posteriormente atacado. Aunque no se realizaron estudios acerca de este parámetro para los catalizadores NiO-SBA-15, es bien sabido que los sistemas con níquel presentan baja acidez Lewis, por lo cual su capacidad de aceptar electrones para poder así polarizar el enlace del agente alquilantes es limitada, haciendo así que pocas especies electrofílicas se generen para ser atacadas y realizarse la alquilación Friedel-Crafts. Esto se ve más acentuado aun si recordamos que las especies de Ni en los sólidos SBA-15 se encuentran como NiO, es decir especies de Ni^{+2} ; esto confirmado por los análisis de TPR y DRX, y no como especies de Ni^{+3} las cuales podrían haber aportado un poco más de actividad a los sólidos.



VI. CONCLUSIONES.

Se logró sintetizar exitosamente el sólido mesoporoso SBA-15, incorporando en su estructura diferentes porcentajes de Ni como sitio catalíticamente activo como lo fueron: 13 y 21,3 %, por impregnación por humedad incipiente y 17% Ni-SBA-15 por síntesis directa, como fue confirmado por análisis químico.

Los sólidos fueron caracterizados por TGA, isothermas de adsorción-desorción, espectroscopia IR, análisis químico elemental y DRX. Los sólidos presentaron típicas propiedades texturales para estos sistemas mesoporosos como lo son: alta área superficial, gran diámetro y volumen de poro y volumen de microporo.

Los sólidos mesoporosos SBA-15 por sí solo no presenta actividad hacia la reacción de alquilación Friedel-Crafts. Luego de doparse el soporte SBA-15 con níquel se pudo constatar, que presentan actividad catalítica hacia estas reacciones aunque bajas. Una excepción es el caso de la 8-hidroxiquinolina, en donde no hubo reacción.

Utilizando los catalizadores heterogéneos NiO-SBA-15 se logró realizar satisfactoriamente la alquilación del nitrobenceno, aunque con bajos rendimientos. Esto constituye un resultado sobresaliente ya que este sustrato se encuentra desactivado para las reacciones de alquilación Friedel-Crafts.

La especie activa de Ni dentro de los sistemas SBA-15 para todos los casos se encontró como NiO, como fue confirmado por estudios de DRX y TPR.



Se obtuvieron bajas conversiones y actividades para las alquilaciones Friedel-Crafts para casi todos los sustratos utilizados con los sistemas heterogéneos NiO-SBA-15 comparados al sistema AlCl_3 homogéneo, exceptuando el caso del nitrobeneno como ya se mencionó anteriormente.

El orden de reactividad encontrado para la reacción de alquilación Friedel-Crafts utilizando los sistemas heterogéneos NiO-SBA-15 como catalizadores para los diferentes sustratos a alquilar fue:

8-Hidroxiquinolina < Nitrobeneno < Benceno < Tolueno < Naftaleno < Anisol.

El cual parece consistente con lo ya conocido para estas reacciones, en donde los sustratos aromáticos más reactivos son los que poseen grupos con efectos electrónicos dadores por inducción o resonancia, mientras que los menos activos son los que poseen grupos con efectos atractores por inducción o resonancia.

Se encontró que todos los productos obtenidos utilizando estos nuevos sistemas heterogéneos NiO-SBA-15 fueron compuestos monoalquilados, suponiendo una selectividad hacia los mismos del 100%, siendo este otro resultado interesante, ya que gracias a sus propiedades de adsorción selectivas, estos sistemas son capaces de permitir en su estructura interna la formación del producto monosustituido y no otros, logrando así solucionar una de las grandes limitantes para las reacciones de alquilación Friedel-Crafts, la cual es la obtención de mezclas de productos al generarse di y trisustituciones para ciertos sustratos.



VII. RECOMENDACIONES.

Realizar los procesos de calcinación de los catalizadores con temperaturas ligeramente superiores y por más tiempo en comparación a las usadas en este trabajo, para así asegurar que no queden restos de polímero templante TCP que puedan traer contaminaciones en los productos de reacción.

Utilizar sistemas SBA-15 con metales o combinación de metales que presenten mejores potenciales redox, que a su vez se traduce en mayor acidez Lewis. De esta forma podrían obtenerse mejores conversiones y actividades.

Analizar con mayor profundidad los resultados obtenidos para las alquilaciones Friedel-Crafts para los sustratos nitrobenceno y 8-hidroxiquinolina con los sistemas NiO-SBA-15, para así entender mejor el porqué se da la alquilación del sustrato desactivado nitrobenceno, y no la del sustrato activado 8-hidroxiquinolina.

Realizar las alquilaciones Friedel-Crafts con los mismos sistemas heterogéneos NiO-SBA-15 sintetizados pero utilizando diferentes agentes alquilantes, variando su tamaño con grupos más, o menos voluminosos, o el halógeno en su estructura, para así tener una mejor idea acerca de los procesos que ocurren en el interior de la red mesoporosa de dichos sólidos en función a estos parámetros.

Realizar estudios para las alquilaciones Friedel-Crafts con los sólidos NiO-SBA-15 con agentes alquilantes que puedan sufrir reordenamientos del carbocatión intermediario correspondiente, para así observar si con el uso de estos sólidos se puede solucionar la limitante para las alquilaciones Friedel-Crafts no estudiada en este trabajo, como lo es la obtención de productos de rearreglo.



VIII. BIBLIOGRAFÍA.

- [1]. L. G. Wade, "Química Orgánica", 5ta Edición, Editorial Pearson Prentice Hall, Madrid, 2004.
- [2]. R. T. Morrison, R. N. Boyd, "Química Orgánica", 3ra Edición, Fondo Educativo Interamericano, U.S.A, 1976.
- [3]. T. W. Graham Solomons, "Química Orgánica", 2da Edición, Editorial Limusa Willey, México, 2004.
- [4]. D. Marcano, L. Cortés, "Química Orgánica", 2da Edición, Vol. 1, Ediciones Vicerrectorado Académico, Universidad de los Andes, 2004.
- [5]. J. March, "ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY, Reactions, Mechanics and Structure", 4ta Edición, A wiley-Interscience Publication.
- [6]. <http://es.wikipedia.org/wiki/Nitraci%C3%B3n>. Consultado en Abril del 2008.
- [7]. E. Royals, "Advanced Organic Chemistry", 1ra edición, Edit: Prentice Hall, 1954.
- [8]. R. E. Kirk, D. F. Othmer, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 10, 4ta Edición, A Wiley Interscience Publication, New York, 1993.



-
- [9]. J. McMurry, "Organic Chemistry", 6ta Edición, Thomson Paraninfo S.A, México, 2005.
- [10]. K. Tanabe, W. F. Hölderich; Appl. Catal. A 181 (1999) 399.
- [11]. J. C. Jansen, E. J. Creyghton, S. L. Njo, H. Van Koningsveld; Catal. Today, 38 8 (1998) 205.
- [12]. M. H. C. De la Cruz, M. A. Andel-Reim, A. S. Rocha, J. F. C. Da Silva, A. Da Costa Faro Jr, E. Lachter; Catalysis Communications, 8 (2007) 1650-1654.
- [13]. C. Anand, P. Srinivasu, S. Alam, V. V. Balasubramanian, D. P. Sawant, M. Palanichami, V. Murugesan, A. Vinu; Microporous and Mesoporous Materials (2007).
Disponibile en: www.elsevier.com/locate/micromeso. Consultado en 2007.
- [14]. N. Arellano, Tesis Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2005.
- [15]. A. Taguchi, F. Schüth, Microporous and Mesoporous Materials, 77 (2005) 1-45.
- [16]. J. M. Esparza, M. L. Ojeda, A. Campero, G. Hernández, C. Felipe, M. Asomoza, S. Cordero, I. Kornhauser, F. Rojas, J. of Molecular Catal. A: Chemical 228 (2005) 97-110.
- [17]. C. Shunai, Kristina L, Takashi T, Sumio L, Sang. Hoon Joo, Ryong Ryoo, y Osamu Terasaki. Angew. Chem. Int, 42 (2003) 2182-2185.



-
- [18]. P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, *Journal of Colloid and Interface Science*, 287 (2005) 717-720.
- [19]. S. Bhattacharya, B. Coasne, F. R. Hung, K. E. Gubbings, *Studies in Surface Science and Catalysis*, (2006), Disponible en: http://www.lpmc.univ-montp2.fr/~bcoasne/Papers/Bhattacharya_StudiesSurfSciCatalysis_2005.pdf, Consultado en Marzo del 2008.
- [20]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. Fredrickson, B. Chmelka, G. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [21]. K. Flodström, V. Alfredsson, *Microp. And Mesop. Materials*, 59 (2003) 167-176.
- [22]. A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, 17 (2001) 8328-8335.
- [23]. K. Miyazawa, S. Inaki, *Chem. Comm.*, (2000) 2121-2122. Disponible en: <http://www.rsc.org/delivery/ArticleLinking/DisplayArticleForFree.cfm?doi=b005128o&JournalCode=CC>, Consultado en Marzo del 2008.
- [24]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. Chmelka, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc*, 120 (1998) 6024-6036.
- [25]. A. Katiyar, P. Smirniotis, "Exploratory Studies to Evaluate Potential of Novel Nanoporous Media for Highly Selective Separations of Biomolecule", Disponible en: <http://alpha.che.uc.edu/~neville/Amit.html>, Consultado en 2007.



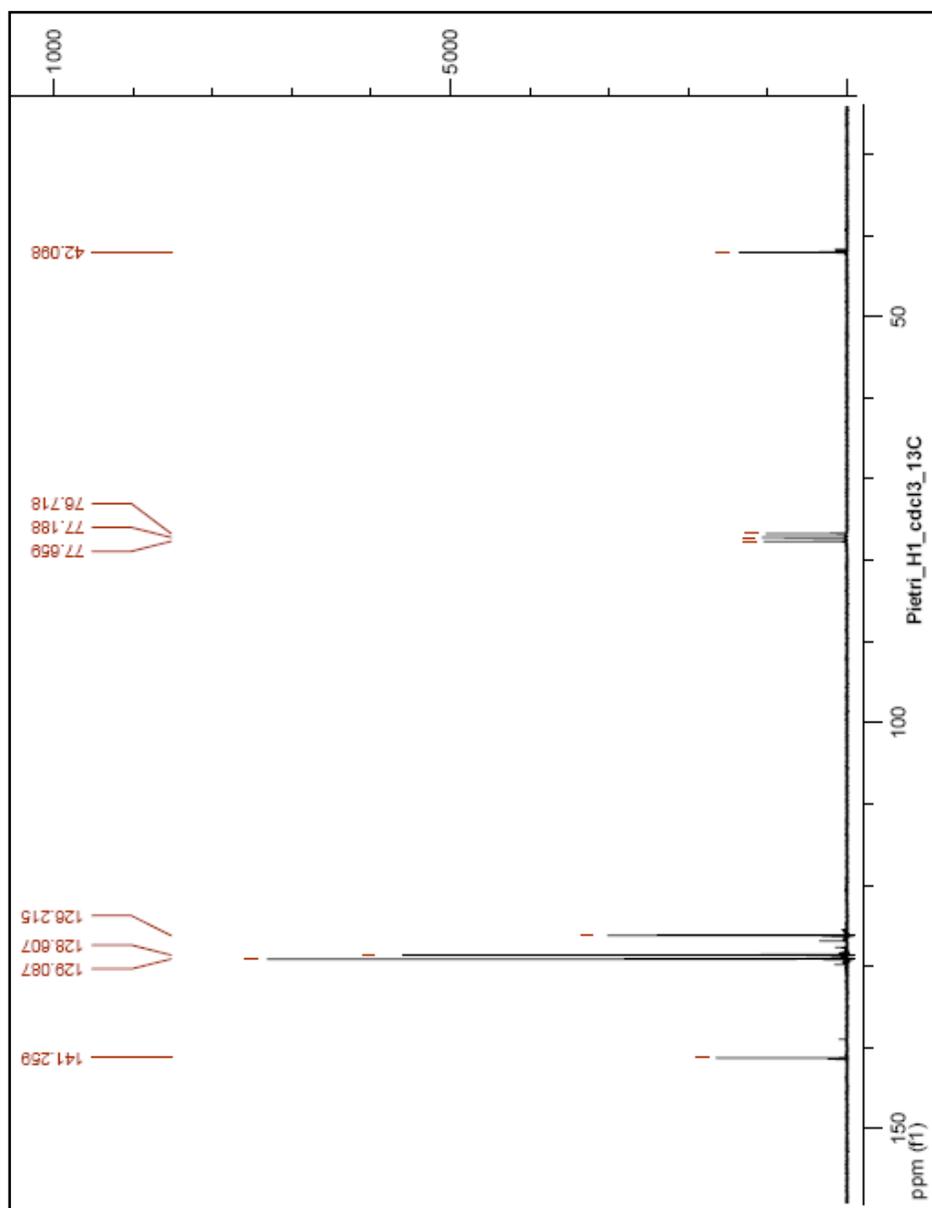
-
- [26]. Y. Sun, S. Walspurger, J. Philippe Tessonier, B. Louis, J. Sommer; *Applied Catalysis*, 300 (2006) 1-7.
- [27]. Z. El Berrichi, L. Cherif, O. Orsen, J. Fraissard, J. Phillippe Tessonier, E. Vanhaccke, B. Louis, M. Jacques Ledoux, C. Pham-Huu; *Applied Catalysis*, 298 (2006) 194-202.
- [28]. Z. El Berrichi, B. Louis, J. Phillippe Tessonier, O. Orsen, L. Cherif, M. Jacques Ledoux, C. Pham-Huu; *Applied Catalysis*, 316 (2007) 219-225.
- [29]. K. Bachari, O. Cherifi, *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 260 (2006) 19-23.
- [30]. A Vinu, D. P. Sawant, K. Ariga, M. Hartmann, S. B. Halligudi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 80 (2005) 195-203.
- [31]. M. Zhang, S. Ji, L. Hu, F. Yin, C. Li, H. Liu, *Chinese Journal Of Catalysis*, 27 (9) (2006) 777-782.
- [32]. Y. Park, T. Kang, J. Lee, P. Kim, H. Kim, J. Yi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 97 (2004) 195-203.
- [33]. J.G. Park, C.H. Ko, K.B. Yi, Jong-Ho Park, Sang-Sup Han, Soon-Haeng Cho, Jong-Nam Kim, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81 (2008) 244-250.
- [34]. S. Gómez, G. Fuentes, "Curso: Taller de caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes", 2da Edición, Agosto 2000.



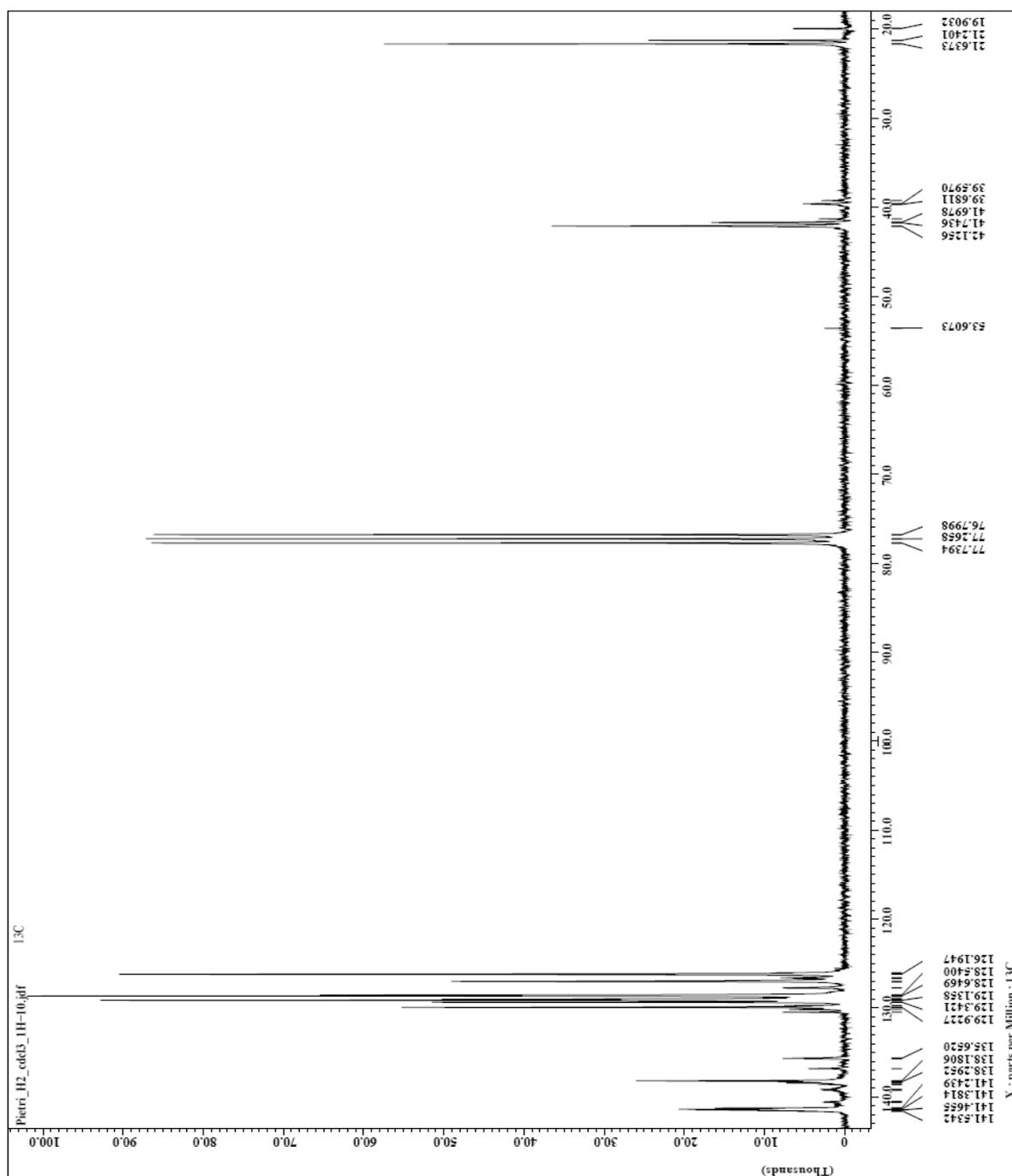
-
- [35]. P. Webb, C. Orr, "Analytical Methods in fine Particle Technology", (1997) 54-58.
- [36]. S. Abelló i Cross, Tesis Doctoral, Universidad de Montpellier II, Francia, 2005.
- [37]. I. Rivas, Tesis Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2007.
- [38]. D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", 5ta Edición, McGraw Hill, España 2001.
- [39]. Fiesha, L, "Experiments in Organic Chemistry", 3ra Edición, año 1957, D.C. Heath and Company.
- [40]. O. Escobar, Tesis Especial de Grado, UCV, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela, 2009.



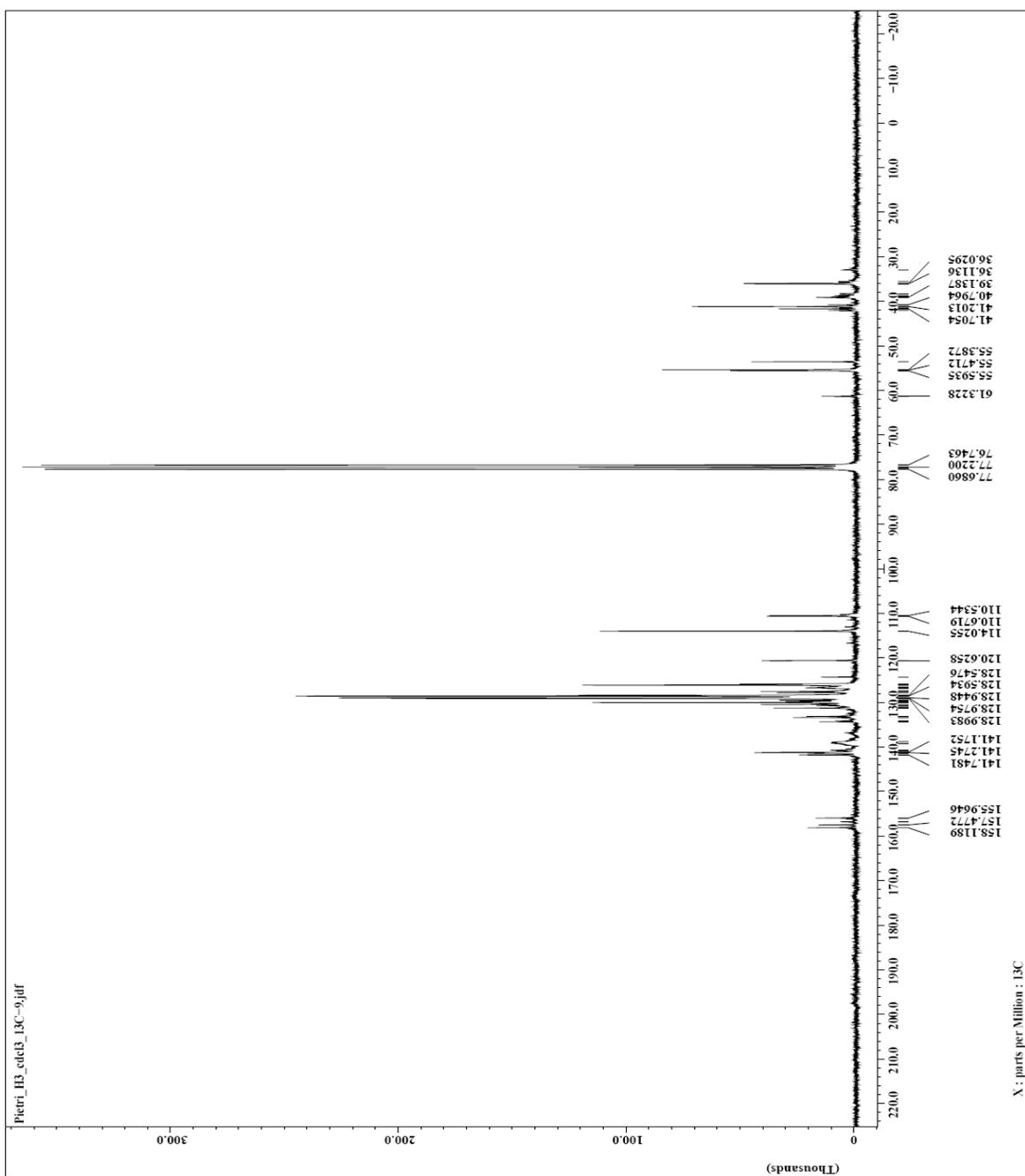
IX. ANEXOS.



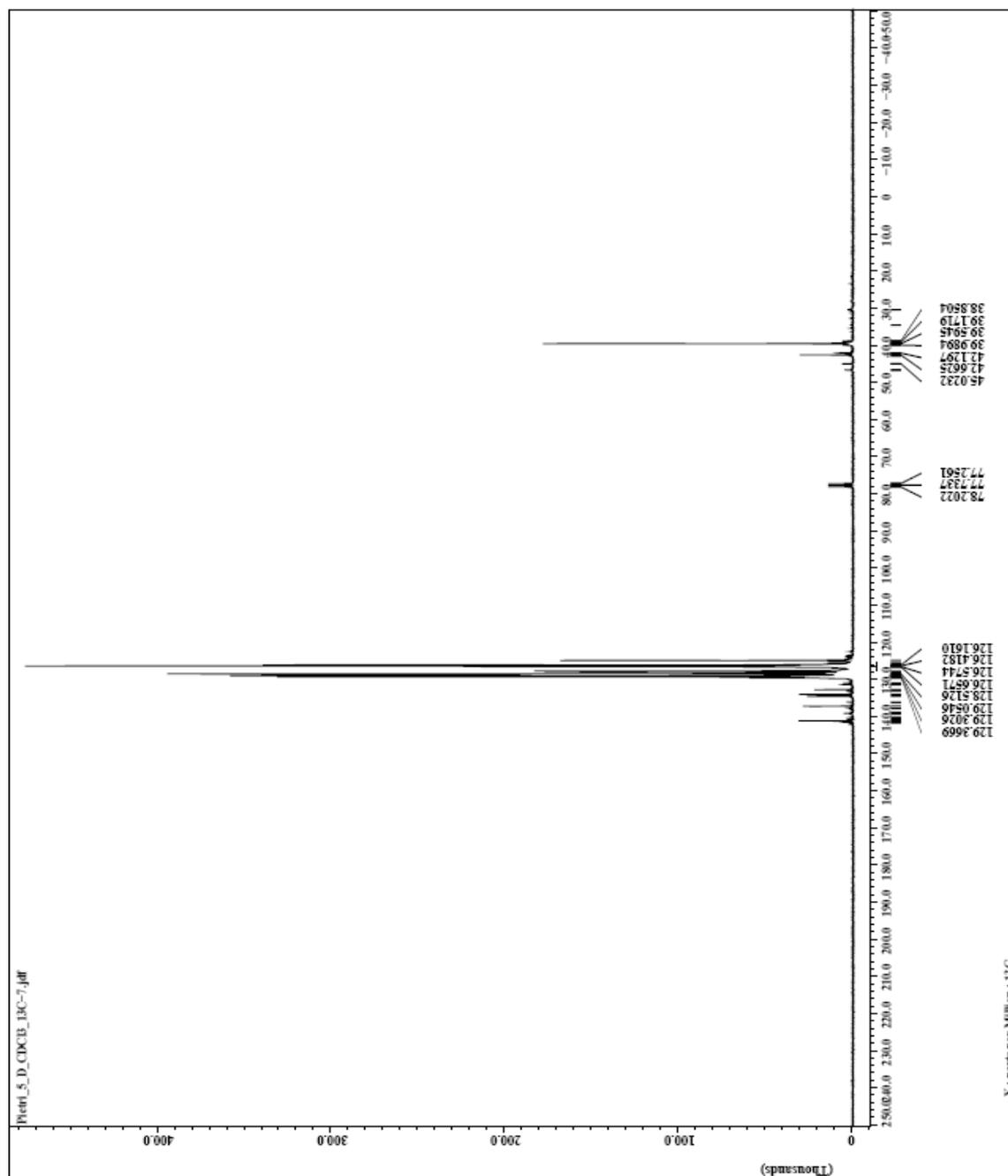
Espectro N° 1: RMN ^{13}C en CDCl_3 de difenilmetano obtenido mediante la reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3 .



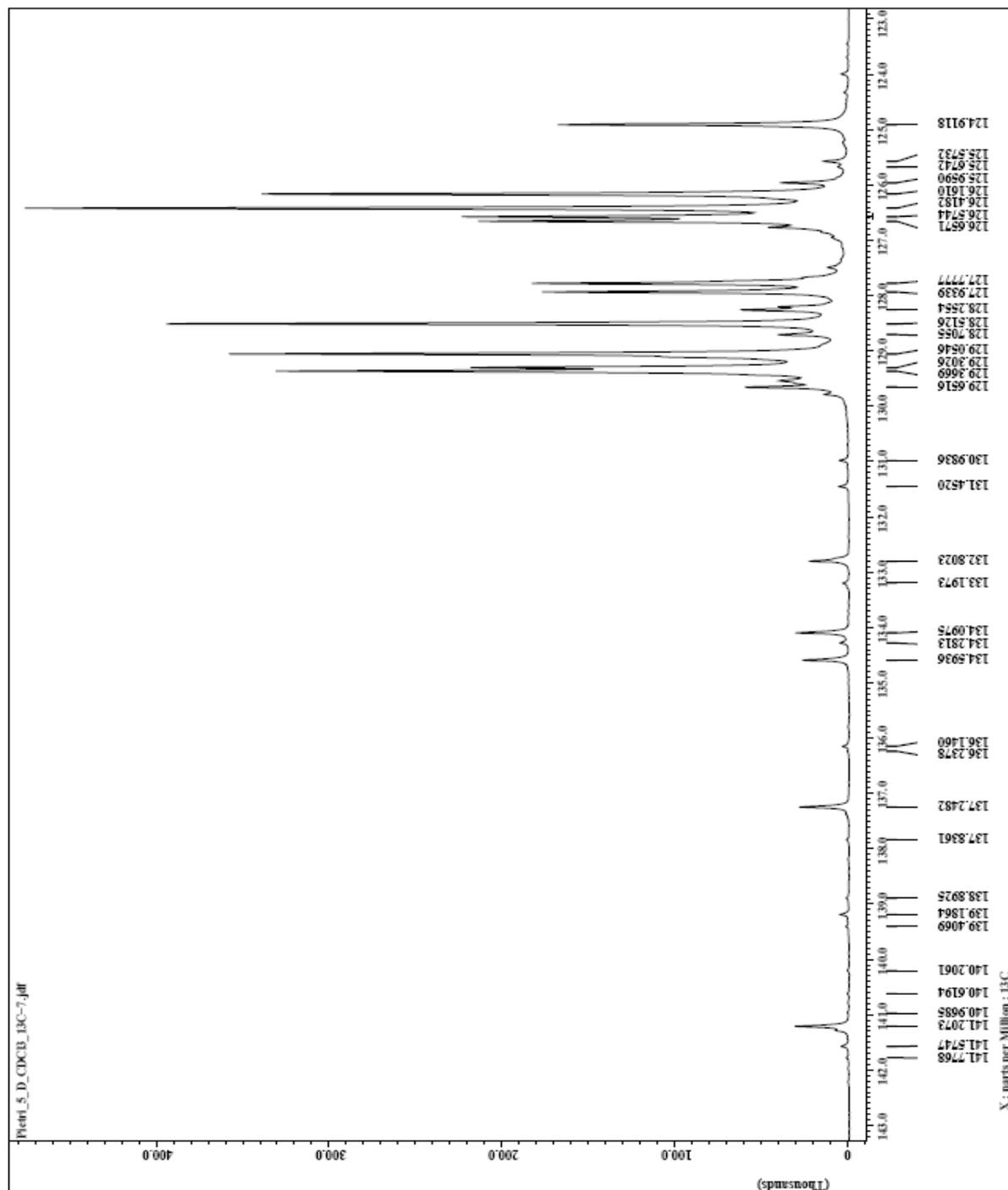
Espectro N° 2: RMN ^{13}C en CDCl_3 de los isómeros *o,p*-metildifenilmetano obtenidos mediante la reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3 .



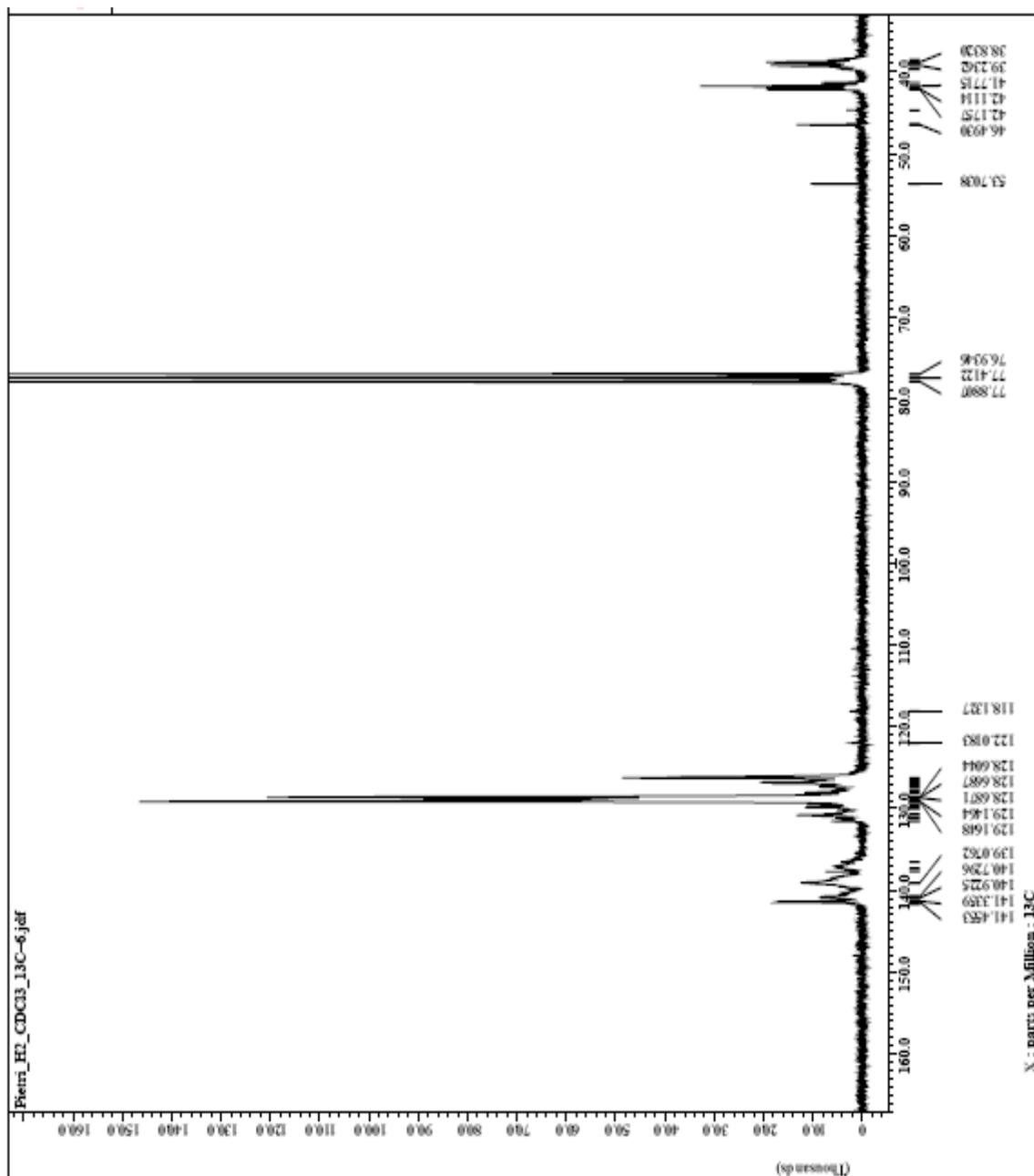
Espectro N° 3: RMN ^{13}C en CDCl_3 de los isómeros *o,p*-metoxidifenilmetano obtenidos mediante la reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3 .



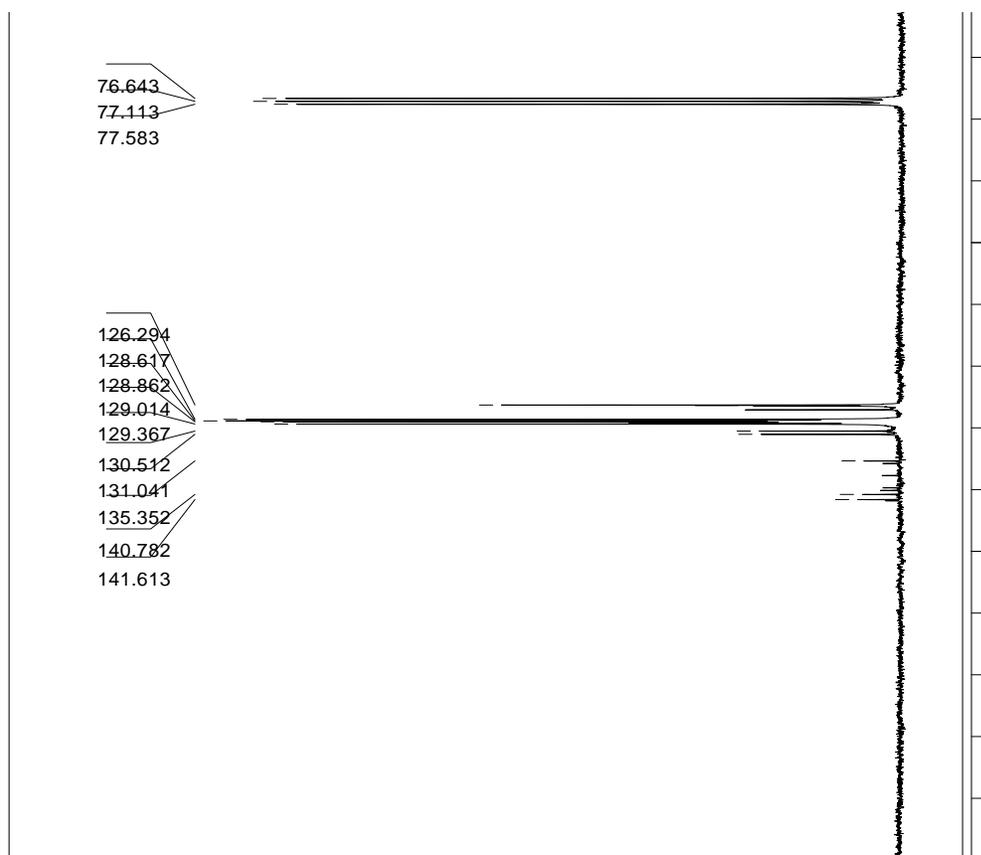
Espectro N° 4: RMN ^{13}C en CDCl_3 de α -bencilnaftaleno obtenido mediante la reacción de bencilación sobre el sólido AlCl_3 .



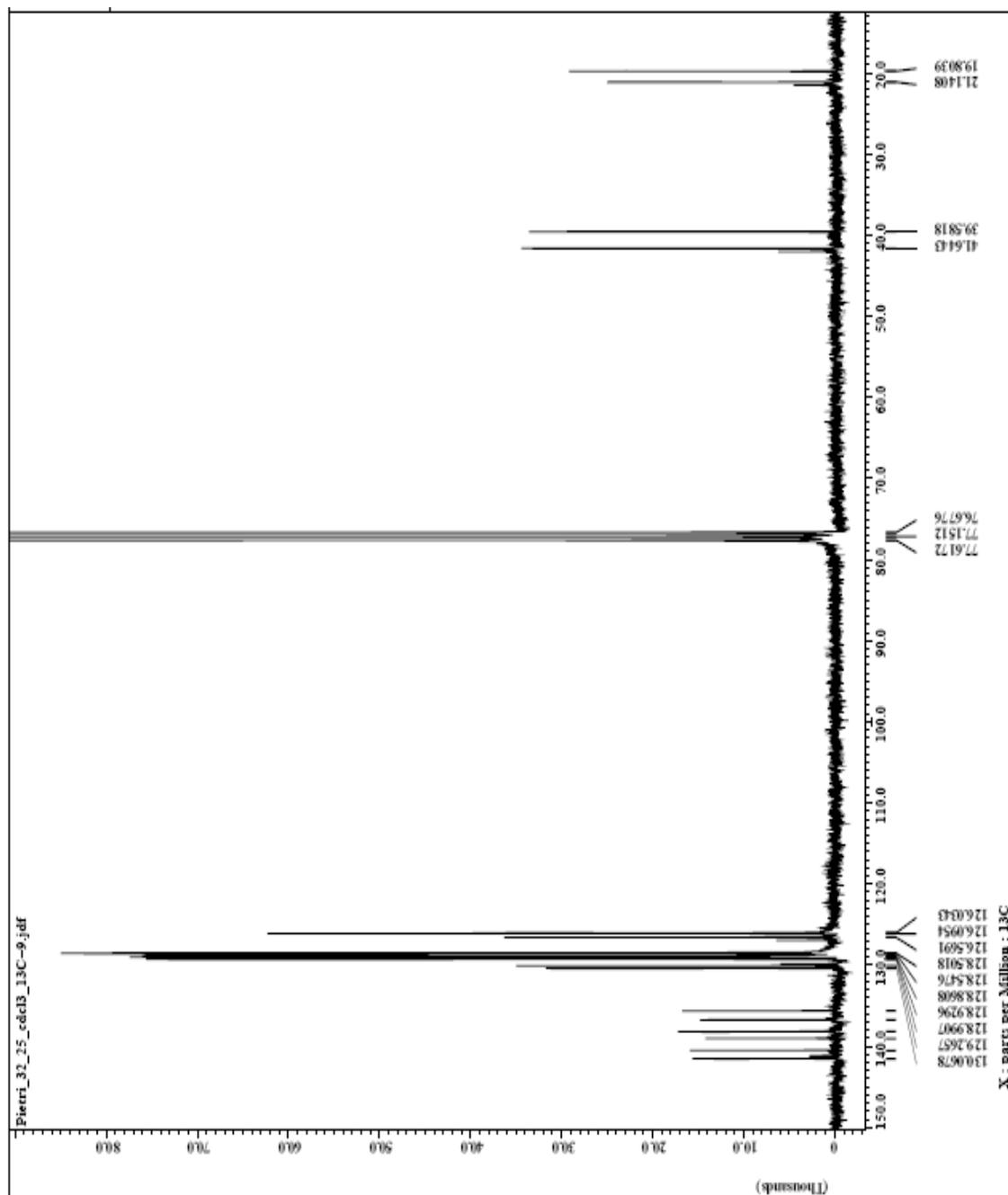
Espectro N° 5: Continuación y ampliación del espectro N° 4 entre 143 y 123 ppm.



Espectro N° 6: RMN ^{13}C en CDCl_3 de los productos para la reacción de bencilación de la 8-hidroxiquinolina con el sólido AlCl_3 .



Espectro N° 7: RMN ^{13}C en CDCl_3 de difenilmetano obtenido con contaminaciones mediante la reacción de bencilación utilizando los sólidos heterogéneos NiO-SBA-15.



Espectro N° 8: RMN ^{13}C en CDCl_3 de los isómeros *o,p*-metildifenilmetano obtenidos mediante la reacción de bencilación utilizando los sólidos heterogéneos NiO-SBA-15.